

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**CLARIFICAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO BIOLÓGICA DE
CHOPE ATRAVÉS DE MEMBRANAS MICROPOROSAS**

GIULIANA MÁXIMO



03435835

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Santa Catarina para a
obtenção do título de mestre em
Engenharia de Alimentos.

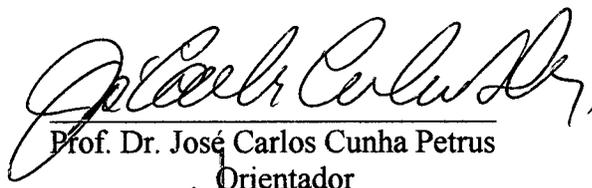
Orientador: Prof. Dr. JOSÉ CARLOS CUNHA PETRUS

FLORIANÓPOLIS, FEVEREIRO DE 2002.

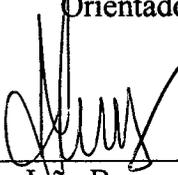
Clarificação e Estabilização Biológica de Chope através de Membranas Microporosas

Giuliana Máximo

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia de Alimentos**, área de **Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

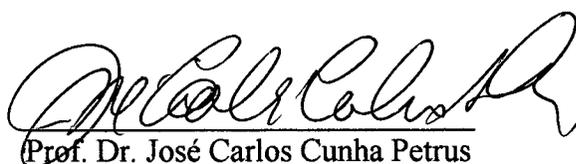


Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus
Orientador

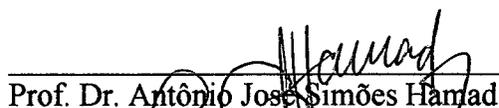


Prof. Dr. João Borges Laurindo
Coordenador do Programa de Pós-Graduação
Em Engenharia de Alimentos

Banca Examinadora:



Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus



Prof. Dr. Antônio José Simões Hamad



Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli

Florianópolis, 06 de Fevereiro de 2002

*Dedico este trabalho ao
amor de minha família
e as belezas do mar e
desta ilha*

AGRADECIMENTOS

À Deus, que sempre ilumina meu caminho dando-me força, alegria e saúde para trilhá-lo com sabedoria.

Aos meus pais, que muito os admiro por suas conquistas e apoio, exemplo de amor e união para mim e meus irmãos, Guli e Gi.

Ao prof. José Carlos Cunha Petrus pelo crescimento profissional e pessoal que me proporcionou durante esses dois anos.

À Fátima Bassetti, por dividir experiências e conhecimentos, dedicando tempo e carinho. Ao João F. Gomes Correia, sempre alegre e disposto a ajudar.

Aos amigos de curso que compartilharam alegrias, dúvidas e crescimento intelectual.

À Microcervejaria Lupus e Continental que gentilmente cederam chope para que fosse possível a realização deste trabalho.

As minhas amigas Cici, Karen, Rosinha e Madá que cederam um lugarzinho especial em seus corações, além de me proporcionar inúmeras histórias memoráveis ... juntamente com os vários amigos que conquistei em Florianópolis.

Aos queridos Nando, Vicente e Jaque, que hoje também são a minha família.

SUMÁRIO

<i>ÍNDICE DE FIGURAS</i>	<i>i</i>
<i>ÍNDICE DE TABELAS</i>	<i>iv</i>
<i>RESUMO</i>	<i>vi</i>
<i>ABSTRACT</i>	<i>viii</i>
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 INDÚSTRIA CERVEJEIRA	4
3.1.1 Origem da cerveja	4
3.1.1.1 Indústria cervejeira no Brasil	5
3.1.2 Tipos de cerveja	6
3.1.3 Valor nutritivo da cerveja	9
3.1.4 Mercado Brasileiro de cerveja	11
3.1.4.1 Importações e exportações	14
3.1.5 Matéria-prima	14
3.1.5.1 Cevada	15
3.1.5.2 Lúpulo	21
3.1.5.3 Água cervejeira	24
3.1.5.4 Levedura	24
3.1.6 Descrição do Processo de Fabricação de chope e Cerveja	25
3.1.6.1 Descrição do Processo de Moagem	27
3.1.6.2 Descrição do Processo de Mosturação	27
3.1.6.3 Descrição do Processo de Filtração do Mosto	31
3.1.6.4 Descrição do Processo de Cocção	31
3.1.6.5 Descrição do Processo de Separação do Trub	33
3.1.6.6 Processo de Resfriamento e Aeração do Mosto	34
3.1.6.7 Descrição do Processo de Dosagem de Fermento	35
3.1.6.8 Descrição do Processo Fermentativo	35
3.1.6.9 Descrição do Processo de Maturação	35
3.1.6.10 Descrição do Processo de Filtração de chope Maturado	36
3.1.6.11 Armazenamento do chope Filtrado em Tanques de Pressão	38
3.2 PROCESSO DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS	39
3.2.1 Histórico	39

3.2.2 Classificações das membranas.....	41
3.2.2.1 Força motriz promotora da separação e “cut-off”	42
3.2.2.2 Morfologia das membranas.....	43
3.2.2.3 Evolução tecnológica.....	44
3.2.3 Características das membranas	48
3.2.3.1 Porosidade	48
3.2.3.2 Espessura.....	48
3.2.3.3 Seletividade.....	49
3.2.3.4 Permeabilidade	49
3.2.4 Fenômenos que limitam o fluxo de permeado.....	50
3.2.4.1 Polarização por concentração	50
3.2.4.2 “Fouling”	52
3.2.4.3 Compactação.....	53
3.2.5 Condições operacionais.....	53
3.2.6 Aplicações	54
3.3 APLICAÇÃO DOS PROCESSOS DE FILTRAÇÃO COM MEMBRANAS NA CLARIFICAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO BIOLÓGICA DO CHOPE.....	55
3.3.1 Estabilidade Biológica.....	57
3.3.2 Estabilidade Coloidal	57
3.3.2.1 Turvação	57
3.3.2.1.1 Turvação química	58
3.3.2.1.2 Turvação Coloidal.....	58
3.3.3 “Fouling” das membranas orgânicas causados por polifenóis e polissacarídeos	61
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
4.1 MATERIAIS.....	63
4.1.1. Materiais utilizados na preparação das membranas.....	63
4.1.2. Materiais utilizados nos ensaios de ultrafiltração	64
4.1.3. Equipamentos utilizados nos ensaios de ultrafiltração.....	65
4.1.4. Equipamentos utilizados na caracterização das membranas.....	67
4.1.5. Materiais utilizados para análise de eficiência de processo.....	67
4.2. MÉTODOS.....	68
4.2.1 Preparação das membranas.....	68
4.2.2 Caracterização das Membranas.....	71
4.2.2.1 MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura	71
4.2.2.2 FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	72
4.2.2.3 Ensaio de permeabilidade	72
4.2.3 Ultrafiltração de chope	73

4.2.3.1 Filtração Perpendicular	73
4.2.3.2 Filtração Tangencial	74
4.2.4 Análises de Eficiência de Processo	75
4.2.5 Cálculo das Resistências estabelecidas durante a ultrafiltração de chope	75
4.2.6 Determinação do ponto de corte da membrana G1 (12% PES)	76
4.2.7 Análise Microbiológica	76
4.2.8 Análise de proteína	76
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
5.1 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE POLIVINILPIRROLIDONA – PVP, COM DIFERENTES MASSAS MOLECULARES, NAS CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS E PROPRIEDADES FUNCIONAIS DAS MEMBRANAS DE POLIETERSULFONA - PES... 77	
5.1.1 Estrutura morfológica das membranas de PES e PES/PVP.....	77
5.1.2 Verificação da permanência do PVP de massa moleculares 10kDa e 360kDa na estrutura da membrana de PES	81
5.1.3 Propriedades funcionais das membranas de PES e PES/PVP	85
5.1.3.1 Permeabilidade à água	85
5.1.3.2 Redução de tanino e cor nas amostras de chope através de filtração perpendicular	86
5.1.3.3 Determinação do ponto de corte da membrana G1	88
5.2 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE SOLVENTE NO BANHO DE COAGULAÇÃO NA MORFOLOGIA E NA FUNCIONALIDADE DAS MEMBRANAS DE POLIETERSULFONA /POLIVINILPIRROLIDONA – PES /PVP..... 89	
5.2.1 Estrutura morfológica das membranas de PES e PES/PVP preparadas a partir da adição de DMF ao banho de coagulação	89
5.2.2 Propriedades funcionais das membranas de PES/PVP preparadas a partir da adição de DMF ao banho de coagulação	91
5.2.2.1 Permeabilidade à água	91
5.2.2.2 Redução de tanino e cor nas amostras de chope através de filtração perpendicular	92
5.3 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE PVDF NA PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS ADICIONADAS DE LiCl..... 94	
5.3.1 Propriedades funcionais das membranas de PVDF e LiCl.....	94
5.3.1.1 Permeabilidade à água destilada	94
5.3.1.2 Efeito do aumento de concentração de PVDF no fluxo de chope clarificado	95
5.3.1.3 Redução de tanino e cor nas amostras de chope através de filtração perpendicular	96
5.4 CLARIFICAÇÃO DE CHOPE	98
5.4.1 Clarificação do chope utilizando filtração perpendicular.....	98
5.4.2 Clarificação de chope utilizando filtração tangencial.....	101

5.4.2.1	Análise de eficiência de processo: retenção de tanino, cor e turbidez	103
5.4.2.2	Estabilização biológica de chope clarificado por filtração com membrana G10 - 14% PVDF e 3% LiCl.....	105
5.4.2.3	Determinação de nitrogênio total em chope clarificado por filtração com membrana G10 - 14% PVDF e 3% LiCl	106
5.4.3	Comparação entre o índice total e o índice devido ao “fouling” para algumas membranas.....	107
5.5	<i>VARIAÇÃO NAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS.....</i>	<i>108</i>
5.5.1	Efeito da pressão no fluxo de chope clarificado.....	108
5.5.2	Efeito da velocidade tangencial no fluxo de chope clarificado	110
5.5.2.1	Efeito da velocidade tangencial na redução de tanino e cor do chope clarificado	111
5.5.3	Efeito da temperatura no fluxo de chope clarificado.....	112
5.5.3.1	Efeito da temperatura na retenção de tanino e cor do chope clarificado.....	114
6	<i>CONCLUSÕES.....</i>	<i>116</i>
7	<i>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</i>	<i>118</i>
8	<i>BIBLIOGRAFIA.....</i>	<i>119</i>

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Produção de cerveja, em bilhões de litros, para o mercado brasileiro	11
Figura 2 - Evolução do consumo de cerveja per capita no país	12
Figura 3 - Composição média do preço da cerveja	13
Figura 4 - Fluxograma da produção de cerveja e chope	26
Figura 5 - Comparação esquemática entre filtração estática e tangencial e seus respectivos fluxos característicos	41
Figura 6 - Processo de separação por fluxo tangencial	42
Figura 7 - Espectro dos processos de separação, seus limites de separação e tamanho relativo de algumas partículas	43
Figura 8 - Representação esquemática dos fenômenos que influenciam a ultrafiltração de soluções moleculares: (a) polarização por concentração e (b) zona de polarização e formação da camada de gel, e perfil de concentração estabelecido durante o processo	51
Figura 9 - Modelo de polifenol e proteína e a rede formada por suas interações através de pontes de hidrogênio	59
Figura 10 - Célula de ultrafiltração utilizada nos experimentos preliminares	65
Figura 11 - Esquema do equipamento piloto de filtração tangencial utilizado na clarificação de chope	66
Figura 12 - Disposição das células de filtração no equipamento piloto	67
Figura 13 - Etapas e condições de preparação das membranas	69
Figura 14 - Fotomicrografias das fraturas das membranas de PES e PES/PVP com massas moleculares de 10kDa	78
Figura 15 - Fotomicrografias das fraturas das membranas de PES e PES/PVP com massas moleculares de 360kDa	79
Figura 16 - Fotomicrografia da fratura da membrana de PES adicionada de PVP 360kDa	80

Figura 17 - Espectros de FTIR das membranas com PVP (10kDa): (a) G2; (b) G3 e (c) G4	82
Figura 18 - Espectros de FTIR das membranas com PVP (360kDa): (a) G5; (b) G6 e (c) G7	83
Figura 19 - Permeabilidade à água destilada, em diferentes pressões, em membranas de: (a) PES e PES/PVP - 10kDa	85
Figura 20 - Desempenho das diferentes membranas na: (a) redução de tanino (b) redução da cor	87
Figura 21 - Fotomicrografias das fraturas das membranas preparadas a partir de solução polimérica com 12% de PES e 2% de PES (360kDa) coaguladas em banho com: (a) 0% DMF - G6; (b) 20% DMF - GD20-6; (c) 30% DMF - GD30-6; (d) 40% DMF - GD40-6	90
Figura 22 - Fluxo de água destilada das membranas preparadas a partir de solução polimérica com 12% PES e 2% PVP (360kDa) coaguladas em banhos de imersão com diferentes percentagens de DMF em função da pressão utilizada no processo	91
Figura 23 - Fotomicrografia da fratura da membrana de 12% PES e 2% PVP (360kDa) preparadas em banho de coagulação com 40% de DMF	92
Figura 24 - Desempenho das diferentes membranas na: (a) redução de tanino (b) redução da cor	93
Figura 25 - Efeito do aumento da concentração de PVDF no fluxo de água, para as membranas com 3% LiCl	95
Figura 26 - Efeito do aumento da concentração de PVDF no fluxo de chope com as membranas com 3% LiCl	96
Figura 27 - Desempenho das diferentes membranas na: (a) redução de tanino (b) redução da cor	97
Figura 28 - Fluxo de chope clarificado através das membranas G1, G3 e G10 em filtração perpendicular de chope: (a) sem pré-filtração (CNF) e (b) pré-filtrado (CF)	99
Figura 29 - Fluxo permeado através das membranas G1, G3 e G10 em filtração tangencial de chope: (a) sem pré-filtração (CNF) e (b) pré-filtrado (CF)	102

Figura 30 - Fluxos de água destilada, antes e após a ultrafiltração de chope CF, e fluxo de chope clarificado	108
Figura 31 - Efeito da pressão sobre o fluxo de chope clarificado através da membrana G1 (12% PES) e G3 (14% PVDF e 3% LiCl)	109
Figura 32 - Efeito da velocidade tangencial sobre o fluxo de permeado para o chope pré-filtrado (CF) através da membrana G1 - 12% PES	111
Figura 33 - Efeito da temperatura sobre o fluxo de permeado para o chope pré-filtrado CF através das membranas (a) G1 - 12%PES e (b) G10 - 14% PVDF e 3% LiCl	113
Figura 34 - Taxa de redução de tanino obtida através de filtração tangencial utilizando-se membranas G1 e G10 à diferentes temperaturas	114
Figura 35 - Valores de cor obtidos através de filtração tangencial utilizando membranas G1 e G10 em diferentes temperaturas	115

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Acontecimentos que contribuíram para a evolução da indústria cervejeira	5
Tabela 2 - Tipos de cerveja mais conhecidas no mundo suas origens, coloração, teor alcoólico e fermentação	7
Tabela 3 - Compostos e suas respectivas quantidades normalmente encontrados na cerveja	10
Tabela 4 - Consumo de cerveja per capita (litros/ ano) em vários países	12
Tabela 5 - Mercado brasileiro de consumo de cerveja por região em 2000	14
Tabela 6 - Relação da composição química entre cevada e malte	20
Tabela 7 - Composição química do lúpulo	22
Tabela 8 - Principais eventos que contribuíram para o desenvolvimento da ciência e tecnologia das membranas	40
Tabela 9 - Principais processos de separação com membranas e a força motriz empregada ..	42
Tabela 10 - Microorganismos e seus respectivos tamanhos médios	57
Tabela 11 - Tamanho das partículas causadoras de turbidez em suco de maçã e velocidade de decantação	60
Tabela 12 - Composição das soluções poliméricas utilizadas na preparação das membranas estudadas neste trabalho	70
Tabela 13 - Membranas e composição das soluções poliméricas	77
Tabela 14 - Perda de PVP 10kDa e 360kDa das soluções poliméricas para o banho de coagulação (17 horas) e durante a filtração perpendicular (2 horas)	84
Tabela 15 - Composição das soluções poliméricas e do banho de coagulação	89
Tabela 16 - Composição das soluções poliméricas e dados de fluxo de água destilada	94
Tabela 17 - Chope não filtrado e pré-filtrado com terra diatomácea e suas respectivas características de cor, tanino e turbidez	98
Tabela 18 - Valores de taxa de redução de tanino, cor e turbidez correspondentes a clarificação de chope CNF e CF utilizando as membranas G1, G3 e G10, através de filtração tangencial	104

Tabela 19 - Valores de mesófilos totais, bolores e leveduras em amostras de chope antes e após a ultrafiltração com a membrana G10	105
Tabela 20 - Quantidade de proteína no chope (CNF) e clarificado pela membrana G10 com 3 horas de filtração perpendicular	106
Tabela 21 - Permeabilidade à água, antes e após a ultrafiltração de chope CF, fluxo de chope clarificado e índices total e devido somente ao "fouling"	107
Tabela 22 - Valores correspondentes às análises de teor de redução de tanino e cor em função da variação da velocidade tangencial	111

RESUMO

Processos tradicionais de separação, como a filtração, a destilação, centrifugação e a concentração por evaporação, vêm sendo substituídos aos poucos por processos de separação com membranas. A cerveja, mesmo quando filtrada sob baixas temperaturas, utilizando terra diatomácea como auxiliar de filtração, pode apresentar alterações desfavoráveis, como o aparecimento de névoa (turvação) durante o período de estocagem. Isto ocorre devido às variações de temperatura a que o produto está submetido até chegar ao consumidor. Esta turvação coloidal é resultado principalmente da interação de proteína e tanino (polifenóis) que reagem entre si formando complexos pouco solúveis.

Neste trabalho foram preparadas membranas microporosas assimétricas através da técnica de inversão de fases pela imersão da solução polimérica em banho de não solvente. Utilizou-se o PES (polietersulfona) com e sem adição de PVP (Polivinilpirrolidona) como aditivo polimérico. Este último foi utilizado em diferentes concentrações – 1%, 2% e 3% com massas moleculares de 10kDa e 360kDa. Foram preparadas também membranas a partir de diferentes concentrações - 12%, 14% e 16% PVDF (polifluoreto de vinilideno) adicionado de 3% LiCl.

A caracterização das membranas foi feita através de FTIR-ATR – (Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier – Reflectância Total Atenuada), MEV - (Microscopia Eletrônica de Varredura) e ensaios de permeabilidade à água e retenção de solutos com massas moleculares conhecidas.

Para clarificação do chope, utilizou-se unidade piloto de ultrafiltração tangencial trabalhando-se em diferentes condições operacionais. Foram clarificados chope pré-filtrado, com terra diatomácea, e sem pré-filtração.

Os resultados mostraram diferenças significantes nas morfologias e nas propriedades funcionais das membranas em função das variações em sua composição química.

Foram selecionadas as membranas G1 (12% PES), G3 (12% PES e 2%PVP – 10kDa) e G10 (14% PVDF e 3% LiCl) para determinar a redução de cor, tanino e turbidez do chope clarificado. Com a membrana G3 obteve-se maior taxa de retenção de tanino e clarificação, porém com fluxo permeado mais baixo em relação às membranas G1 e G10. Esta redução de fluxo permeado foi atribuída, predominantemente, ao entupimento interno dos poros da membrana, denominado de “fouling”.

Todos as amostras de chope clarificados através das membranas G1, G3 e G10, apresentaram valores de turbidez abaixo de 0,8 EBC estando de acordo com os padrões de qualidade especificados nos protocolos da European Brewery Convention.

ABSTRACT

Traditional separation processes like filtration, distillation, centrifugation and concentration to evaporation have been replaced to membrane process. When the beer is filtered using low temperature and diatomaceous earth, as auxiliary of filtration, it also can show unpleasant modification like the appearing of haze (turbidity) during the period of stock. This modification happens because the variation of temperature that the product is submitted until arrives to the consumers. The colloidal turbidity is resulted from interactions of proteins and tannins (polyphenols) that react each other resulting complex is difficult to dissociate.

In this present work, microporous asymmetric membranes were prepared using the technique of phase inversion by immersion of polymer solution in a non-solvent bath. It had used the PES (polyethersulfone) with and without PVP (polyvinylpyrrolidone) as polymeric additive. The PVP was used in different concentration – 1%, 2% and 3% with molecular weight of 10kDa and 360kDa. Membranes were also prepared by different concentration – 12%, 14% e 16% of PVDF (polyvinylidene fluoride) with 3% LiCl.

The membrane's characterization has done through FTIR-ATR (Fourier Transform Infrared- Attenuated Total Reflectance), SEM (Scanning Electron Microscopy) and test of permeability to water and retention known molecular weight solute.

In the beer's clarification had used the tangential ultrafiltration pilot unit operating in different working conditions. The beer's clarification experiments were carried out with raw beer previously filtered, with diatomaceous earth, and raw beer without filtration.

The results showed significant differences in the morphological and functional properties of the membranes in terms of their chemical composition variations.

Membranes showing the best performances, G1 (12% PES), G3 (12%PES e 2%PVP – 10kDa) e G10 (14% PVDF e 3%LiCl) were used to determine turbidity, colour e tannin's reduction in the clarified beer. The G3 membrane was able to reduce both polyphenols and colour in beer to greater degree than the G1 and G10 membranes. However, the fluxes were significantly lower when used the G3 membrane. The predominant cause of flux decline was caused to in-pore membrane fouling.

All the clarified beer through G1, G3 and G10 membrane showed turbidity values below 0,8 EBC according with the European Brewery Convention standards.

1 INTRODUÇÃO

A crescente exigência do consumidor por produtos de qualidade, a necessidade de redução do consumo energético e a preocupação com o meio ambiente, despertaram grande interesse das indústrias químicas, farmacêuticas, biotecnológicas e de alimentos por processos de separação com membranas.

A utilização de membranas, como método alternativo de clarificação na indústria de alimentos, vem se efetivando a cada ano. Dentre as vantagens obtidas com a utilização de membranas poliméricas pela indústria cervejeira, a eliminação do uso de coadjuvante de filtração é uma das mais importantes em termos práticos e econômicos. Processos tradicionais de clarificação, tais como filtração com terras diatomáceas, além de gerar resíduos, necessitam de filtração complementar para se obter um produto de qualidade aceitável pelo consumidor. (CZEKAJ, P. *et al*, 2000).

O uso da filtração com membranas, na fabricação de chope ou cerveja, visa obter um produto de melhor qualidade e maior vida útil. Melhor qualidade, devido à prevenção da formação de turvação coloidal através da remoção de seus precursores. O aumento da vida útil, ou seja, a estabilidade biológica, é obtida com a remoção de microorganismos que podem deteriorar o produto, principalmente o chope, que não é submetido a nenhum tratamento térmico antes do consumo.

Durante o século XX, o aumento da popularidade e das vendas de cervejas engarrafadas exigiram tratamentos efetivos para evitar o aparecimento de turbidez. A cerveja, produto pasteurizado, pode ser estocada à temperatura ambiente. Geralmente esta temperatura varia até chegar ao consumidor e, desta forma, pode favorecer o aparecimento de turbidez (POWER e RYDER, 19--).

Somente na década de 70, com o desenvolvimento dos sistemas de filtração tangencial, os processos de filtração com membranas tornaram-se uma técnica alternativa economicamente viável às indústrias.

As membranas sintéticas comerciais preparadas a partir de materiais poliméricos foram bastante favorecidas nas últimas décadas, onde ocorreu um grande desenvolvimento na área de polímeros. Portanto, houve preparação de membranas mais resistentes mecânica, química e

termicamente, além do desenvolvimento de pesquisas para obtenção de membranas com melhores desempenhos como fluxos de permeado mais altos e maior seletividade.

Recentemente, as membranas inorgânicas ou minerais vêm disputando o mercado com as membranas poliméricas. As membranas inorgânicas apresentam maior vida útil, são mais caras e a relação entre área filtrante útil e volume do módulo de filtração não é muito favorável.

Dentre os processos de separação com membranas, destacam-se a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose Inversa.

Características como a morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui irão definir o tipo de aplicação e a eficiência na separação. Segundo Habert *et al.* (1997) inicialmente a clarificação de suco de maçã, realizada através de filtros convencionais e terra diatomácea, como auxiliar de filtração, foram substituídos pelo processo de microfiltração. Atualmente, a ultrafiltração se mostra mais eficiente do que a microfiltração nesta aplicação. A razão principal é a natureza deformável das partículas a serem retidas pela membrana. Se as dimensões dos poros das membranas não forem bem menores do que o tamanho médio das partículas, estas podem se deformar e passar pela membrana ou entupir seus poros. Assim, nestes casos, embora a microfiltração possa ser a escolha indicada, a ultrafiltração pode ser a correta.

Neste estudo, foram preparadas e caracterizadas diferentes membranas microporosas e assimétricas a partir de Polietersulfona – PES e Polifluoreto de Vinilideno - PVDF, em conjunto com outros polímeros e aditivos, que pudessem além de promover a clarificação e estabilização biológica da cerveja ou chope, apresentassem fluxo permeável compatível com a realidade industrial.

2 OBJETIVOS

Geral

- ✓ Preparar membranas microporosas e estudar a sua utilização na clarificação e estabilização biológica do chope.

Específicos

- ✓ Preparação de membranas microporosas e assimétricas a partir de: PES – Polietersulfona puro ou associado a material adsorvente de polifenóis, PVP – Polivinilpirrolidona; e PVDF – Polifluoreto de Vilinideno associado ao LiCl – Cloreto de Lítio;
- ✓ Caracterizar as membranas preparadas através de ensaios de filtração, MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura e FTIR - Infravermelho com Transformada de Fourier;
- ✓ Realização de ensaios preliminares aplicando as membranas na clarificação e redução de tanino do chope sem pré-filtração;
- ✓ Aplicação das membranas com melhores desempenhos na clarificação do chope com e sem pré-filtração com terra diatomácea em equipamento piloto de filtração tangencial e analisados parâmetros como turbidez, cor e redução de tanino no chope clarificado.
- ✓ Verificação do efeito da variação das condições operacionais sobre a taxa de fluxo de chope clarificado.
- ✓ Investigação sobre o entupimento da membrana, conhecido como “fouling”, que provoca importante redução no fluxo de chope clarificado.
- ✓ Estudo da capacidade de redução da carga microbiana e protéica do chope através da filtração com membranas de PVDF e LiCl.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 INDÚSTRIA CERVEJEIRA

3.1.1 Origem da cerveja

Foram os sumérios e assírios que desenvolveram a arte de fabricar cerveja há 5000 anos. Nesta época, o homem já dominava a técnica de fermentação e produzia bebidas fermentadas pelo processo de malteação de grãos, como se faz até os dias atuais. Alguns anos mais tarde, a cerveja chegou ao Egito.

Hieróglifos demonstram que os egípcios dominavam a tecnologia para a fabricação de cerveja, chegando a produzir variedades como Cerveja dos Notáveis e a Cerveja de Tebas. Os egípcios tomaram a cerveja conhecida pelos outros povos orientais, fazendo com que esta chegasse à bacia do Mediterrâneo, Europa e resto do mundo.

Na Idade Média, vários mosteiros fabricavam cerveja, empregando diversas ervas para aromatizá-la, como a mirica, rosmaninho, louro, sálvia, gengibre e por fim o lúpulo, utilizado até hoje e introduzido no processo entre os anos 700 e 800. Sabe-se que foi graças aos monges do mosteiro San Gallo, na Suíça, que o lúpulo começou a fazer parte, definitivamente, dos ingredientes de fabricação da cerveja (LANGSDORFF, 1987).

Fatos que contribuíram para a evolução da indústria cervejeira são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Acontecimentos que contribuíram para a evolução da indústria cervejeira.

Ano (a.C)	Acontecimento
300.000	Fermentação alcoólica da seiva de plantas e sucos de frutas
15.000	Fermentação alcoólica de grãos
11.000	Maceração de grãos para produção de cerveja e pão
4000	Malteação específica para cerveja
1500	Uso de vasos de cobre na produção de cerveja
500	Construção de instalações somente para produção de cerveja e malte
Ano (d.C)	Acontecimento
500	Moagem e clarificação do malte e aumento no tamanho dos tanques
1100	Uso de lúpulo
1200	Desenvolvimento dos grandes centros cervejeiros na Europa
1680	Invenção do microscópio
1800	Desenvolvimento de modernas instalações de produção em larga escala
1835	Início da ciência da cerveja
1870	Invenção da pasteurização
1883	Sistemas puros de cultura para leveduras cervejeiras
1903-1930	Elucidação da bioquímica do processo fermentativo das leveduras
1935	Cerveja é embalada em latas
1940	Aço inox, automação, unidades de limpeza, etc.

3.1.1.1 Indústria cervejeira no Brasil

Somente no século XIX, com a vinda de D. João VI para o Brasil, começou a se difundir o consumo de cerveja no país. Na época, as cervejas eram todas importadas de países como a Alemanha, Inglaterra, Irlanda, Dinamarca e Holanda.

As primeiras cervejas realmente brasileiras começaram a aparecer no início da República. Eram produtos rústicos, cuja fermentação continuava mesmo após o engarrafamento, escuras e de alto teor alcoólico, tinham qualidade muito inferior às importadas. A primeira cerveja brasileira foi fabricada em 1853, com o nome de Bohemia (SINDICERV, 2002).

A primeira fábrica de cerveja, com todos requisitos técnicos indispensáveis, foi fundada em 1888, com o nome de Manufatura de Cerveja Brahma, Villigier e Cia. Em 1891, surgiu a segunda grande cervejaria de porte no Brasil, a Companhia Antártica Paulista. Paralelamente, muitas outras pequenas fábricas apareceram, algumas ganharam expressão nacional, como a Kaiser e a Schincariol. Ao todo, mais de sessenta empresas compõem este setor no país.

As micro-cervejarias vêm se expandindo e encontrando mercado consumidor principalmente no sul do país. O Brasil possui cerca de 25 microcervejarias, 48% destas na região sul, 36% na região sudeste, 12% na região nordeste e 4% na região norte. Dada a complexidade do processo e das instalações, é necessário sempre a assessoria de um mestre cervejeiro ou de um especialista na área de cervejaria, para assegurar o sucesso do empreendimento. As microcervejarias não concorrem diretamente com os grandes fabricantes, pois estes possuem fábricas projetadas para a produção de grandes quantidades de um ou dois tipos de cerveja. O foco das microcervejarias é o de produzir artesanalmente cerveja de elevada qualidade, diferente das normalmente encontradas no mercado. O termo micro-cervejaria define uma instalação que permite a produção de cerveja em pequenas quantidades para o consumo local ou eventual envasamento do excedente para o consumo em outros locais.

3.1.2 Tipos de cerveja

Estima-se que existam atualmente mais de 20 mil tipos de cervejas no mundo. Pequenas mudanças no processo de fabricação, como diferentes tempos e temperaturas de cozimento, fermentação e maturação, e o uso de outros ingredientes que não somente os quatro básicos - água, lúpulo, levedura e malte - geram uma variedade muito grande de tipos de cerveja.

As cervejas são classificadas pelas diversas características próprias, como teor de álcool, de extrato, pelo malte ou de acordo com o tipo de fermentação. Neste último caso, entende-se por cerveja de alta fermentação quando, durante o processo, em temperatura de 20 a 25°C, a levedura flutua após fermentar o mosto gerando um produto de cor cobre-avermelhada, de sabor forte, ligeiramente ácido e teor alcoólico entre 4 e 8%, como as alemãs. A cerveja também pode ser classificada como de baixa fermentação, quando em temperaturas de 9 a 14°C, o levedo fica depositado no fundo do tanque.

As cervejas de baixa fermentação, também conhecidas como “lager”, só começaram a ser produzidas em larga escala no século passado, com o advento dos equipamentos frigoríficos. Os tipos mais conhecidos de “lager” são as Pilsener, Munchener, Vienna, Dortmund, Einbeck, Bock, Export e Munich, a maioria delas é um tributo às cidades de onde se originaram (SINDICERV,2002).

A cerveja do tipo **Pilsener** nasceu na cidade de Pils, na República Tcheca, em 1842, e é a cerveja mais conhecida e consumida no mundo. De sabor delicado, leve, clara e de baixo teor alcoólico (entre 3 e 5%), este tipo é também a preferida dos brasileiros. No país, o consumo da pilsen, que mais se adequa ao nosso clima, chega a 98%, ficando o restante para as do tipo bock, light, malzbier e stout. Os tipos de cerveja mais famosos podem ser visualizados na Tabela 2.

Tabela 2 - Tipos de cerveja mais conhecidas no mundo, suas origens, coloração, teor alcoólico e fermentação.

Cerveja	Origem	Coloração	Teor Alcoólico	Fermentação
Pilsen	República Tcheca	Clara	Médio	Baixa
Dortmunder	Alemanha	Clara	Médio	Baixa
Stout	Inglaterra	Escura	Alto	Alta
Porter	Inglaterra	Escura	Alto	Alta ou Baixa
Weissbier	Alemanha	Clara	Médio	Alta
München	Alemanha	Escura	Médio	Baixa
Bock	Alemanha	Escura	Alto	Baixa
Malzbier	Alemanha	Escura	Alto	Baixa
Ale	Inglaterra	Clara e avermelhada	Médio ou Alto	Alta
Ice	Canadá	Clara	Alto	Baixa

Fonte: Sindicerv (2002).

Bock

A cerveja tipo bock é outra lager de aceitação mundial por ter um sabor mais forte e encorpado, geralmente de cor escura. É originária da cidade de Einbeck, na Alemanha. Tem baixa fermentação e alto teor alcoólico.

Stout

Outro tipo de cerveja bastante conhecido é a stout. Originária da Irlanda, é feita com cevada torrada e possui um sabor que associa o amargo do lúpulo ao adocicado do malte. É

elaborada com maltes especiais escuros, e extrato primitivo de 15%. A fermentação é geralmente alta. Sua cor é escura e seu teor de álcool e extrato é alto.

Ice

A cerveja ice nasceu em 1993 no Canadá. É fabricada através do "ice process". A cerveja, depois de fermentada, sofre um resfriamento à temperaturas abaixo de zero, quando a água se transforma em finos cristais de gelo. No estágio seguinte, estes cristais são retirados. O que fica é uma cerveja mais forte e refrescante.

Classificação Básica

Segundo Sindicato Nacional da indústria de Cerveja (SINDICERV, 2002), as cervejas são classificadas a partir das seguintes características:

1 - Fermentação: alta e baixa

2 - Extrato primitivo:

Leve - 5 a 10,5%

Comum - 10,5 a 12%

Extra - 12 a 14%

Forte - acima de 14%

3 - Cor:

Clara - menos de 20 EBC (European Brewery Convention)

Escura - 20 ou mais unidades EBC

4 - Teor alcoólico

Sem álcool - menos de 0,5% em volume de álcool

Baixo - 0,5 a 2% em volume de álcool.

Médio - 2 a 4,5% em volume de álcool.

Alto - 4,5 a 7% em volume de álcool.

5 - Teor de extrato (final):

Baixo - até 2%

Médio - 2 a 7%

Alto - mais de 7%

3.1.3 Valor nutritivo da cerveja

A cerveja pode ser considerada um complemento alimentar com alto valor nutritivo, de rápida e fácil assimilação pelo organismo. As cervejas são bebidas repositoras de eletrólitos, tendo um alto valor energético, de 400 kcal/litro, o que corresponde a aproximadamente 15% das necessidades diárias de um adulto. Os sais minerais, também em quantidades razoáveis (0,4g/l) correspondem a 10% destas necessidades.

As cervejas contêm vitaminas, sobretudo as do chamado complexo B. A vitamina B1 auxilia no funcionamento dos músculos, nervos e cérebro; a B2 colabora na manutenção dos tecidos; a B5 atua no metabolismo dos carboidratos, gorduras, além dos minerais como cálcio e fósforo, que entram na composição dos ossos, e o potássio que juntamente com o cálcio, assegura entre outras coisas, o bom funcionamento do coração.

Trata-se também de um produto com poder diurético, provocado pelas resinas amargas do lúpulo solubilizadas. Entretanto, é importante lembrar que a ingestão de cerveja é desaconselhável em certos casos, como o de pessoas que apresentam hiperuricoemia (quantidade acima do normal de ácido úrico no sangue).

Estudos realizados por vários especialistas confirmam que a cerveja, quando tomada com moderação, é uma bebida saudável. O hábito da moderação proporciona diversos efeitos positivos, entre eles, a melhoria da capacidade física; a redução dos estados ansiolíticos e depressivos; a redução das pressões sistólicas e diastólicas e dos riscos de infartos e cardiopatias em geral; além de maior resistência contra infecções. Entende-se como consumo moderado de cerveja, a ingestão diária média de até 1 litro, o que corresponde também a uma ingestão diária de, no máximo, 40 g de álcool puro.

Segundo uma pesquisa realizada na Universidade de Pensilvânia (EUA), o álcool ingerido em doses moderadas aumenta o nível de lipoproteínas de alta densidade (HDL), conhecido como

o "bom" colesterol. O HDL ajuda a impedir a obstrução das artérias (aterosclerose), provocadas pelas placas que se depositam nas paredes dos vasos.

Estão presentes na cerveja um grupo de proteínas pré-digeridas, sais minerais e açúcares de fácil digestão. Isto confere à cerveja uma característica tamponante, que reduz sensivelmente o seu efeito alcoolizante, principalmente quando se compara a ingestão de cervejas com a ingestão das mesmas quantidades equivalentes de álcool contidas em outras bebidas.

Na Tabela 3 tem-se a relação de alguns componentes presentes na cerveja pronta para consumo e a quantidade em que estes estão presentes.

Tabela 3 - Compostos e suas respectivas quantidades normalmente encontrados na cerveja.

Nutrientes	Em 356g (Uma garrafa) de cerveja
Água	326,58g
Energia	145,96kcal
Proteína	1,06g
Lipídio	0g
Carboidrato	13,17g
Fibras	0,712g
Álcool	12,816g
Minerais	Em 356g (Uma garrafa) de cerveja
Cálcio	17,8mg
Ferro	0,1mg
Magnésio	21,36mg
Fósforo	42,72mg
Potássio	89mg
Sódio	17,8mg
Zinco	0,071mg
Cobre	0,032mg
Manganês	0,043mg
Selênio	4,272mg
Vitaminas	Em 356g (Uma garrafa) de cerveja
Tiamina (B1)	0,021mg
Riboflavina (B2)	0,093mg
Niacina	1,613mg
Ácido pantotênico	0,206mg
Vitamina B6	0,178mg

Fonte: Modificado de USDA Database for Standard Reference (2001).

3.1.4 Mercado Brasileiro de cerveja

O Brasil, com consumo de um pouco mais de 8,2 bilhões de litros em 2000, está entre os maiores produtores mundiais de cerveja, perdendo apenas para os Estados Unidos (22,8 bilhões de litros), China (18,5 bilhões de litros) e Alemanha (11 bilhões de litros). Em 1997, o consumo foi 1,72% superior ao ano anterior, totalizando 8,16 bilhões de litros. Esta estimativa, realizada pelo SINDICERV (Sindicato Nacional da Indústria da Cerveja), é baseada no recolhimento de impostos. A evolução da produção de cerveja para o mercado brasileiro é apresentada na Figura 1.

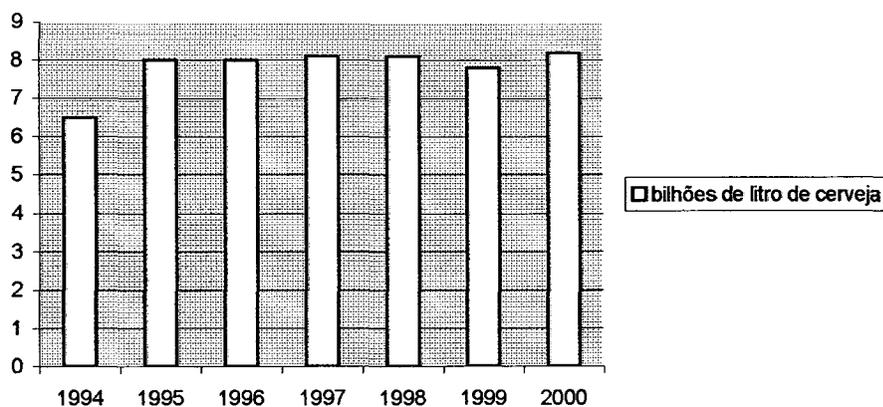


Figura 1 - Produção de cerveja, em bilhões de litros, para o mercado brasileiro.

Fonte: BNDES e Sindicerv (2002).

Em relação ao consumo per capita, o Brasil não atingiu uma boa posição no ranking mundial. Com 50 litros per capita/ano, o país está abaixo de países como México e Japão, com 52 litros/ano e 57 litros/ano, respectivamente. Mesmo assim, se comparado com anos anteriores, houve um crescimento significativo do consumo per capita de cerveja de 41,8 litros em 1994 para 50 litros em 1995, este consumo tem se mantido estável, como pode ser visualizado na Figura 2.

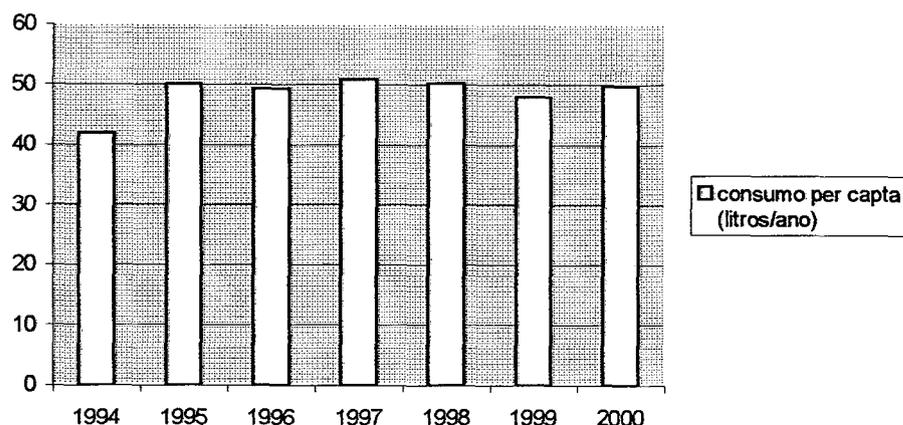


Figura 2 - Evolução do consumo de cerveja per capita no país.

Fonte: BNDES e Sindicerv (2002).

A Tabela 4 apresenta o consumo per capita de cerveja (litros/ano) em vários países.

Tabela 4 - Consumo de cerveja per capita (litros/ano) em alguns países.

País	Consumo de cerveja per capita (l/ano 2000)
Alemanha	131
Reino Unido	103
Estados Unidos	85
Espanha	66
Japão	57
México	52
Brasil	50
Argentina	33
China	15

Fonte: Brewers Association of Canadá, alaface e Sindicerv (1999-2000).

Este volume per capita só não é maior porque a cerveja brasileira é um produto caro, considerando-se o baixo poder aquisitivo de parte importante dos consumidores brasileiros. A cerveja brasileira é a mais barata do mundo na “porta da fábrica” (aproximadamente R\$ 0,50 por litro), mas encarece muito até chegar ao consumidor, principalmente em função da grande carga

tributária que pesa sobre o setor. A composição do preço da cerveja é mostrado na Figura 3, onde aproximadamente 38% representam impostos.

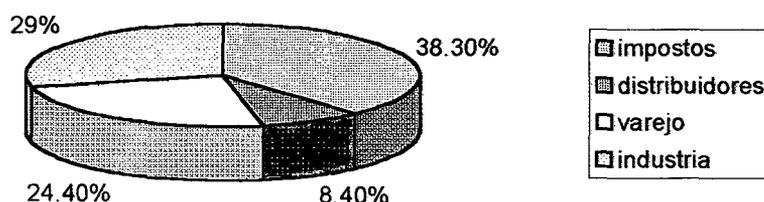


Figura 3 - Composição média do preço da cerveja.

Fonte: Sindicerv (2002)

Do faturamento bruto de R\$ 11 bilhões, registrado pelas indústrias brasileiras de cerveja no ano 2000, cerca R\$ 5,5 bilhões foram destinados ao pagamento de tributos: R\$ 1,8 bilhão referente ao Imposto sobre Produtos Industrializados (IPI), R\$ 3,3 bilhões recolhidos ao Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços (ICMS) e outros R\$ 300 milhões destinados ao pagamento do PIS e da Cofins. O valor da carga tributária correspondeu, portanto, a 50% do faturamento e teve um reflexo de 38% no preço final ao consumidor.

Em função dos altos investimentos injetados no setor desde 1996 (em média, R\$ 1 bilhão anuais), a perspectiva é de que até o ano 2002 a produção e o consumo atinjam 10 bilhões de litros. Atualmente, a indústria da cerveja gera 130.000 empregos diretos e indiretos. Nos últimos cinco anos, as indústrias cervejeiras investiram mais de R\$ 2,5 bilhões, em sete novas plantas industriais entrando em operação, além de ampliações e modernizações em fábricas já existentes.

O SINDICERV ressalta que não existem estatísticas ou pesquisa oficial sobre a produção e o consumo de cervejas no Brasil. As empresas associadas ao Sindicato têm políticas próprias para avaliar o mercado global e desempenho econômico. O mercado cervejeiro apresenta forte sazonalidade, com picos acentuados nos meses de dezembro e janeiro e quedas, também típicas,

nos meses de junho e julho. Isto pode levar a informações distorcidas sobre o volume de cerveja consumido.

O mercado brasileiro de cervejas não é homogêneo. Cada região do país apresenta um consumo que reflete suas condições sócio - econômicas e culturais. A Tabela 5 apresenta o consumo de cerveja por região, em hl/ano.

Tabela 5 - Mercado brasileiro de consumo de cerveja por região em 2000.

Região	% consumo
Sudeste	57,5
Nordeste	17,4
Sul	14,7
Centro-Oeste	6,5
Norte	3,9

Fonte: Sindicerv (2002).

3.1.4.1 Importações e exportações

A competição internacional é um fator positivo para a melhoria da qualidade do produto nacional. As importações que chegaram a representar 2,7% em 96, encerraram 97 com cerca de 1% de participação no mercado nacional.

O Brasil exporta 1,5% de sua produção nacional, que é de 8 bilhões de litros/ano, em média. Isso representa em valores FOB cerca de US\$ 60 milhões/ano.

3.1.5 Matéria-prima

Para a fabricação de cerveja ou chope são necessários, basicamente: cevada (malte), água, lúpulo e fermento. Ressalte-se que, para um produto final de qualidade, é preciso partir-se de matéria-prima de qualidade. O conhecimento das propriedades das matérias-primas e os seus efeitos no processo é de fundamental importância para determinação da maneira ideal de sua manipulação e processamento. Com tais conhecimentos é possível controlar o processo tecnológico racionalmente.

3.1.5.1 Cevada

É a partir da germinação da cevada que se obtém o componente mais importante da fabricação de cerveja - o malte.

A cevada é um cereal de alto teor de amido e enzimas de grande poder diastático.

A cevada para fins cervejeiros envolve dois tipos: a hexística (de seis fileiras) e a dística (de duas fileiras).

A cevada dística tem cultivo preferencial como cevada de primavera e combina todas as características desejáveis para malte e produção de cerveja. Produz grãos maiores, arredondados, geralmente com cascas mais finas, cor mais clara e menor quantidade de enzimas do que o grão da cevada hexística. Conseqüentemente, a cevada de duas fileiras tem uma importância relativamente maior de conteúdo útil (endosperma) e menos casca (menos polifenóis e substâncias amargas).

De acordo com o produto pretendido pode-se balancear os dois tipos de cevada.

Composição físico-química da cevada

Segundo Kunze (1979), a cevada, normalmente apresenta a seguinte composição química, em peso seco:

Carboidratos totais	70 – 85%
Proteínas	10,5 – 11,5%
Matéria Inorgânica	2 – 4%
Gordura	1,5 – 2%
Outras substâncias	1 – 2%

✓ Carboidratos

Os carboidratos são quantitativamente a mais importante classe de componentes da cevada. Porém, eles diferenciam consideravelmente entre si no que diz respeito a suas propriedades e, portanto, na sua importância no processo e na qualidade da cerveja.

Os carboidratos mais importantes são: amido, açúcar, celulose, hemicelulose e a goma.

a) *Amido*

A cevada é formada por 50 – 63% de amido ($(C_6H_{10}O_5)_n$).

O amido é encontrado em forma de grânulos no endosperma celular. Estes grânulos são compostos por dois tipos de polímeros de glicose: amilose e amilopectina.

Amilopectina

Polímero multi-ramificado, com 40 a 70 cadeias de, aproximadamente, 25 unidades de glicose em cada uma. Possui ligações alfa 1-4 na parte linear e alfa 1-6 nas ramificações. É encontrada como material de revestimento (aproximadamente 75 a 80%); insolúvel em água, forma uma pasta quando submetida à altas temperaturas.

Amilose

Polímero linear de 200 a 1000 unidades de glicose, ligadas em alfa 1-4. É encontrada como material interno (aproximadamente 20 – 25%); solúvel em água quente, não forma pasta.

A relação de amilose para amilopectina é de 1:4.

Estas diferenças estruturais apresentadas tem como consequência diferentes formas para serem degradadas, durante o processo de malteação e mosturação.

b) *Açúcar*

A cevada contém 1,8 a 2% de açúcar. Os principais açúcares encontrados são a sacarose, a frutose e, em menor quantidade, a glicose.

c) *Celulose*

Está localizada exclusivamente na casca (5 a 6%) e atua como substância estrutural. É insolúvel e não pode ser quebrada pelas enzimas do malte. Portanto, a celulose não tem efeito sobre a qualidade da cerveja.

d) *Hemicelulose*

A hemicelulose é o principal constituinte da parede celular do endosperma. É formada de β -glucanos (80 – 90%) e pentosanas (10 – 20%), as quais juntas formam uma rígida estrutura para a parede celular do endosperma. O β -glucano e as pentosanas possuem estruturas diferentes, provocam devido a isso, efeitos diferentes na produção e qualidade da cerveja.

β -glucano

Na parede celular do endosperma, os β -glucanos se ligam fortemente com as proteínas encontradas no mesmo. Quando estão em solução, subsequentemente, as cadeias de β -glucano começam a ligar-se entre si através de pontes de hidrogênio.

Vários fatores, especialmente a forma estrutural (cadeia estendida) dos β -glucanos, podem resultar na formação de géis. Estes géis, posteriormente, acabam por dificultar a filtração da cerveja. Deve-se, portanto, deter grande atenção ao β -glucano nas etapas posteriores do processo.

Pentosanas

As pentosanas são formadas por pentoses, xilose e arabinose. Consiste em uma cadeia longa de 1, 4-D-xilose residual na qual resíduos de arabinose são ligados em vários pontos. As pentosanas são parcialmente quebradas durante a malteação e no processo de fabricação da cerveja.

Seu efeito na produção e na qualidade da cerveja é sem importância significativa, não se comparando com os efeitos provocados pelo β -glucano.

✓ Compostos nitrogenados

O conteúdo de nitrogênio calculado como proteína pode variar entre 8 – 16%. Porém, somente uma terça parte dessas proteínas passam para o produto final. Embora a importância das proteínas na cerveja seja relativamente pequena, ela pode exercer efeitos essenciais na qualidade do produto final.

As proteínas podem ter uma importante influência na ocorrência de turvação da cerveja. Por este motivo, divide-se as proteínas em dois grupos: proteínas e derivados de proteínas.

Proteínas

As proteínas são compostos nitrogenados de alto peso molecular. Podem estar solúveis ou insolúveis em água. Quando solúveis precipitam durante a fervura, ou seja, depois do mosto ser fervido na fabricação de cerveja, estas proteínas coagulam e decantam, não passando para o produto final.

Pode-se encontrar, num grão de cevada, as seguintes proteínas:

- **glutelina**- cerca de 30% da proteína da cevada é glutelina. Dissolve-se somente em solução alcalina. Esta proteína é quase que totalmente encontrada na camada do aleurona, não é quebrada posteriormente e não é consumida pelo grão em desenvolvimento.
- **Prolamina**- aproximadamente 37% das proteínas da cevada é prolamina. Dissolve-se em álcool 80% e parte dela é consumida pelo grão.
- **Globulina**- forma 15% da proteína da cevada. Solúvel em solução diluída de sal e parcialmente solúvel na mosturação. A globulina contém enxofre ligado a β -globulina, a qual não precipita durante fervura prolongada e pode causar turvação na cerveja.
- **Albumina**- é solúvel em água pura e constitui cerca de 11% das proteínas da cevada. Na fervura, a albumina é completamente precipitada. A importância destas proteínas aumenta durante a malteação e fabricação da cerveja, pois elas são parcialmente decompostas enzimaticamente em derivados da proteína.

Produtos derivados da quebra de proteínas

Os produtos de proteínas degradadas são caracterizadas por sempre serem solúveis em água e não precipitarem durante o processo de fervura. A cerveja acabada contém, quase que exclusivamente estes derivados, no que diz respeito a compostos nitrogenados.

Os derivados de proteínas formam uma pequena fração dos compostos nitrogenados da cevada (cerca de 8%), mas a proporção aumenta com a malteação e processamento de cerveja. Os produtos derivados da quebra de proteína podem ser classificados como:

- **Derivados de proteínas de alto peso molecular**- Consistem em albumoses, globuloses e complexos de peptonas. Estas proteínas melhoram a estabilidade da espuma da cerveja, porém estão envolvidas na turvação da mesma.

- Derivados de proteínas de baixo peso molecular- consistem em pequenos blocos de proteínas, aminoácidos e de peptídeos (formados por polimerização, durante fervura). Estas proteínas são absolutamente essenciais como nutrientes para as leveduras.

✓ Material inorgânico

A cevada contém entre 2 a 3% de minerais. Os compostos inorgânicos, encontrados na cevada, mais importantes são:

Fosfatos, cerca de 35%

Silicatos, aproximadamente 25%

Sais de potássio, cerca de 20%

✓ Gordura

A cevada contém cerca de 2% de gordura. Esta é depositada principalmente na camada do aleuroma e consiste quase que exclusivamente de triglicerídeos, no qual o glicerol forma ésteres com três ácidos graxos.

As gorduras são insolúveis em água e tem um efeito prejudicial à espuma da cerveja.

✓ Outras substâncias

- Polifenóis ou taninos- Os polifenóis são depositados na casca e na camada do aleuroma da cevada. Quando presentes em grandes concentrações, causam sabor amargo. Sua concentração, geralmente, aumenta com a espessura da casca.
- Vitaminas- A cevada contém essencialmente as seguintes vitaminas: B1 (tiamina), B2 (riboflavina), C (ácido ascórbico) e vitamina E.
- Enzimas – A propriedade mais importante das enzimas é catalisar a quebra de cadeias químicas, formando, deste maneira, novas substâncias. As enzimas da cevada são ativadas com o processo de malteação. A atividade enzimática tem forte dependência com relação à temperatura e pH. Cada enzima possui uma temperatura ótima de atuação. Quando esta

temperatura é elevada bruscamente, há um aumento na inativação destas enzimas, como resultado de uma mudança na estrutura tridimensional da mesma (desnaturação enzimática). Do mesmo modo, pode ocorrer desnaturação devido ao valor de pH, pois a atividade enzimática possui um ponto ótimo de pH, o qual é específico para cada enzima. As enzimas de maior importância, encontradas na cevada e ativadas com a malteação (produção de malte) são as enzimas proteolíticas e as enzimas amilolíticas, β e α -amilase. A β -amilase tem temperatura ótima de atuação entre 57 – 65°C (desnaturando-se a 70°C) e pH ótimo entre 5,4 – 5,5. Enquanto a α -amilase possui temperatura ótima de atuação entre 70 – 75°C (desnaturando-se a 80°C) e pH ótimo de atuação entre 5,6 – 5,8.

PRODUÇÃO DE MALTE - MALTEAÇÃO

Malteação consiste num processo de germinação forçado de um cereal, que visa a ativação de enzimas amilolíticas, interrompido no ponto adequado por um processo de secagem. Na Tabela 6 tem-se a composição química de uma cevada europeia e o malte por ela produzido:

Tabela 6 – Relação da composição química entre cevada e malte.

Fração	cevada (% peso seco)	malte (% peso seco)
Amido	63-65	58-60
Sacarose	1-2	3-5
Açúcares redutores	0,1-0,2	3-4
Outros açúcares	1	2
Gomas solúveis	1-1,5	2-4
Hemicelulose	8-10	6-8
Celulose	4-5	5
Lípidos	2-3	2-3
Proteína total (N x 6,25)	8-11	8-11
Albumina	0,5	2
Globulina	3	-
Hordeína	3-4	2
Glutelina	3-4	3-4
Peptídeos e amino-ácidos	0,5	1-2
Ácidos nucleicos	0,2-0,3	0,2-0,3
Minerais	2	2,2
Outras	5-6	6-7

Fonte: Kunze (1979).

3.1.5.2 Lúpulo

O amargor e o aroma da cerveja são responsabilidades do lúpulo, contribuindo também para a estabilidade do sabor e para retenção de espuma.

O lúpulo, quando colhido, apresenta 70 - 80 % de água, ou seja, um teor de umidade muito elevada para ser armazenado. Portanto, o lúpulo deve ser seco rapidamente, logo após colheita, com temperatura máxima de 60°C até atingir 8 - 12% de umidade. A estocagem do lúpulo deve ser feita em condições especiais, em locais secos e escuros, com umidade relativa controlada (55 - 65 %) e em temperatura entre 0 e 5°C.

Variedade de lúpulo

Devido ao clima, o lúpulo não é produzido no Brasil. Portanto, o produto é importado e deve ser armazenado em câmaras à 5°C.

O lúpulo (*Humulus lupulus L.*) é uma planta trepadeira e perene, pertencente à família do cânhamo (*Cannabis*). Somente as flores femininas não polinizadas podem ser utilizadas na fabricação de cerveja, pois as resinas de lúpulo (lupulinas) que proporcionam amargor, aroma e durabilidade à cerveja, só podem ser encontradas nestas condições. O lúpulo é originário das zonas temperadas do norte da Europa, Ásia e América.

Nas glândulas de lupulina estão armazenadas todas as substâncias envolvidas no sabor. São formadas por resinas e óleos característicos do lúpulo, ou seja, as glândulas são “pacotes” de resinas, cobertos e protegidos por uma capa de material ceroso.

A composição química do lúpulo é extremamente importante para qualidade da cerveja a ser produzida. Principalmente para cervejas tipo Pilsen, pois o aroma obtido do lúpulo tem contribuição essencial para caracterização desta cerveja.

A composição, aproximada, do lúpulo em % de peso seco pode ser visualizada na Tabela

Tabela 7 - Composição química do lúpulo.

Componentes	%
Substâncias de amargor	18,5
Óleo de lúpulo	0,5
Polifenóis	3,5
Proteínas	20,0
Substâncias inorgânicas	8,0

Fonte: Kunze (1979).

O restante da composição do lúpulo, consiste em celulose e outros materiais sem importância na produção de cerveja.

✓ Substâncias de Amargor ou Resinas do Lúpulo

O lúpulo contém 14 – 21 % de resina, que são produzidas e armazenadas nas glândulas de lupulina.

As resinas do lúpulo são os componentes de maior valor do lúpulo, pois são elas que fornecem à cerveja o gosto amargo característico, melhoram a estabilidade da espuma e possuem ação antisséptica, ou seja, inibe o desenvolvimento de microrganismos indesejáveis na produção de cerveja. As resinas de lúpulo são classificadas em:

Resinas Totais (aproximadamente 17% do peso seco do lúpulo): são as porções do lúpulo seco, solúveis em metanol como éter dietil. Incluem os ácidos alfa e beta e as resinas duras.

Resinas moles totais (aproximadamente 16%): fração total de resíduos que é solúvel em hexano. Inclui os ácidos alfa e beta e resinas moles não-caracterizadas.

Resinas duras (aproximadamente 1%): parte residual do total de resinas que não são solúveis em hexano. Esta fração aumenta geralmente à medida que o lúpulo envelhece, sendo usado portanto como índice de deterioração. São produtos da oxidação das resinas moles e só contribuem para o sabor da cerveja quando estão presentes em grandes proporções, em relação aos ácidos alfa.

A propriedade mais importante das resinas é, sem dúvida, o poder de amargor. Sabe-se que os α -ácidos contribuem para amargor nove vezes mais que os β -ácidos. O poder de amargor depende, principalmente, da isomerização dos α -ácidos, ou seja, da conversão dos α -ácidos

(praticamente insolúveis) em iso- α -ácidos (solúveis). Este processo de isomerização ocorre como resultado da fervura (em intervalo de tempo relativamente longo) ou tratamento alcalino. Dos α -ácidos, a cohumulona é convertida mais facilmente em seu isômero.

Os β -ácidos são muito pouco solúveis na fervura do mosto. Entretanto, com o armazenamento ocorre a gradual oxidação dos mesmos, até serem obtidos constituintes solúveis em cerveja, incluindo um grupo denominado huluponas. Estes compostos podem transmitir à cerveja um sabor marcante, não tão forte nem agradável como os proporcionados pelos ácidos alfa.

O conteúdo de resina total do lúpulo varia de acordo com a sua variedade e maturidade. A composição das resinas totais mudam com o tempo de estocagem, como resultado dos efeitos do calor, ar e umidade.

✓ Óleos do lúpulo

O lúpulo contém 0,5 a 1,5% de óleo. Os óleos são produzidos nas glândulas de lupulina e dão ao lúpulo a propriedade aromática tão importante à caracterização da cerveja. Trata-se de óleos refinados, parcialmente voláteis na fervura.

Consistem em uma mistura complexa de hidrocarbonetos e compostos oxigenados.

✓ Taninos ou Polifenóis

Os polifenóis são constituídos de uma mistura de taninos, flavonóides e antocianogênios.

Entre os polifenóis, os antocianogênios são os mais importantes quantitativamente e qualitativamente. Aproximadamente 80% dos polifenóis do lúpulo são antocianogênios. Os antocianogênios do malte, os quais são localizados predominantemente na camada do aleuroma, tem a estrutura muito semelhante da encontrada no lúpulo. Normalmente na mistura (na caldeira de cozimento), 80% dos antocianogênios são derivados do malte e 20% vem do lúpulo. Os polifenóis do lúpulo diferem-se dos polifenóis do malte principalmente devido ao seu alto grau de condensação e sua grande reatividade.

✓ Compostos Nitrogenados

De 2 a 20% em peso seco de lúpulo é nitrogênio e 30 a 50% deste composto passa se para a cerveja. Para a produção de cerveja, a proteína do lúpulo é de pouca importância, pois sua contribuição quantitativa é mínima. Os outros componentes do lúpulo (carboidratos, ácidos orgânicos e substâncias inorgânicas) são sem importância significativa para a produção de cerveja.

3.1.5.3 Água cervejeira

É uma matéria-prima fundamental para a produção de cerveja, pois influência de maneira completa sua qualidade. Dependendo do teor e do tipo de sais minerais dissolvidos nela, deve receber tratamento específico. Por exemplo, a cerveja tipo Pilsen é produzida com água mole, isto é, uma água que contém baixo teor de sais minerais; a cerveja inglesa tipo Ale é produzida com água dura, com alto teor de sais minerais. De uma maneira geral, a água brasileira é considerada ideal para fabricação de cerveja tipo Pilsen.

3.1.5.4 Levedura

As leveduras são microrganismos facultativos, que produzem energia, a partir de compostos de carbono, tanto em condições de anaerobiose como aerobiose.

Tem-se para condições de aerobiose (fermentação):

Glicose \longrightarrow gás carbônico + água + 38 ATP – 32,4 Kcal

E para o caso de condições anaerobiose (respiração):

Glicose \longrightarrow gás carbônico + etanol + 2 ATP + 56 Kcal
--

Levedura de cultivo é uma cepa de cultura pura de leveduras adaptadas geneticamente ao processo cervejeiro. Os principais tipos de leveduras adotadas atualmente se desenvolvem mediante um processo de seleção e mutação naturais. As leveduras são fungos, que se diferenciam dos bolores por apresentarem, usual e predominantemente, sob forma unicelular.

O tipo e levedura utilizada no processo de fermentação é que irá definir se a cerveja será de alta ou baixa fermentação. A cerveja de alta fermentação é produzida utilizando cepas de *Saccharomyces cerevisiae* e, após a fermentação, a levedura não sedimenta, permanecendo em suspensão na cerveja. Enquanto que a cerveja de baixa fermentação é produzida utilizando-se cepas de *Saccharomyces uvarum* e, diz-se de baixa, pois a levedura, após fermentação, flocula e sedimenta-se no fundo do tanque.

3.1.6 Descrição do Processo de Fabricação de chope e Cerveja

A descrição geral das etapas para fabricação de chope e cerveja pode ser visualizada na Figura 4.

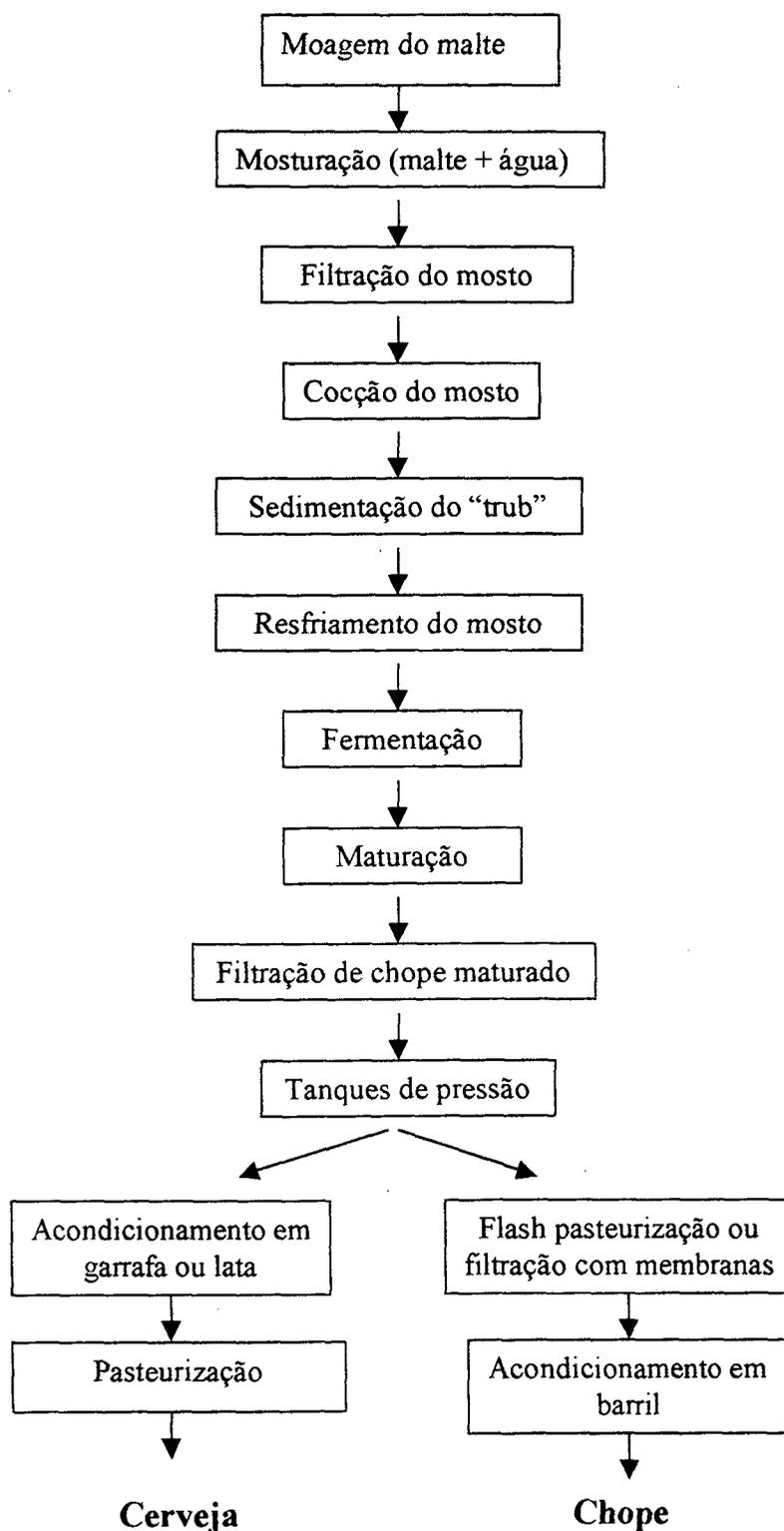


Figura 4 – Fluxograma da produção de cerveja e chope.

3.1.6.1 Descrição do Processo de Moagem

Os objetivos da moagem são:

- ✓ Tornar o conteúdo do grão acessível à ação enzimática;
- ✓ Facilitar a dissolução dos componentes da matéria-prima na água;
- ✓ Preparar a camada filtrante do mosto. As cascas de malte servem como material filtrante; e, para tal, deverão ser conservadas o mais intactas possível.

A moagem não deve ser muito “fina”, pois o processo de filtração do mosto, a ser realizado em etapa posterior, seria muito lento. Por outro lado, uma moagem muito grossa dificulta a hidrólise do amido.

Basicamente existem dois tipos de moagem: moagem à seco e moagem úmida.

A moagem úmida apresenta maior facilidade à infecções microbiológicas, além da impossibilidade de interrupção do processo de moagem, desde que este for iniciado.

3.1.6.2 Descrição do Processo de Mosturação

O malte moido é levado até a tina de mostura, que já possui uma certa quantidade de água (necessária para receber o malte). Junto com o malte, entra também mais água com temperatura em torno de 45°C.

Quando a temperatura chega em 44°C há um repouso de vinte minutos, para a atuação das enzimas proteolíticas.

Realizada esta etapa, a temperatura é elevada para 52°C, onde é feito novo repouso de vinte minutos, para atuação da enzima β -amilase.

Posteriormente a temperatura é, então, elevada para 72°C (temperatura de sacarificação). Após atingida a temperatura requerida, é feito novo repouso, onde ocorre a atuação da enzima α -amilase. O último aquecimento é dado até o mosto atingir 76°C, e nesta permanece por cinco minutos a fim de restringir-se a atividade enzimática e manter-se a viscosidade do mosto doce mais baixa, facilitando a posterior filtração.

Propósito da Mosturação

A maioria das substâncias do malte estão insolúveis, e somente as substâncias solúveis podem ser incorporadas pela cerveja. Portanto, é necessário converter o material insolúvel do malte em material solúvel. Isto se dá durante a mosturação.

Todas as substâncias que estão em solução são referidas como **extrato**.

Exemplos de substâncias solúveis são os açúcares, dextrinas, substâncias inorgânicas e certas proteínas. Substâncias insolúveis incluem amido, celulose, algumas proteínas de alto peso molecular e outros compostos extraídos do grão.

Não somente a quantidade, mas também a qualidade do extrato é importante. A maioria do extrato produzido no processo cervejeiro é obtido durante a mosturação, pela ação de enzimas.

Uma das transformações mais importantes que se dá durante a mosturação é a degradação do amido.

Degradação do Amido

O componente mais importante da cerveja é o álcool formado durante a fermentação (resultado do consumo de açúcares pelas leveduras). Deste modo, é importante a degradação do amido em maltose. Portanto, na fabricação de um chope de menor teor alcoólico tem-se uma dosagem de malte menor que o necessário para a fabricação do chope de médio teor alcoólico. A degradação ocorre em três estágios: gelatinização, liquefação e sacarificação, sendo estes dois últimos, obtidos por atuação enzimática.

Gelatinização

Neste processo não ocorre degradação química. Em solução aquosa quente, uma grande parte de água é incorporada pelas moléculas de amido. Isto resulta num aumento de volume do grão, formando uma solução viscosa. As moléculas de amido dispõem-se livres dentro desta solução viscosa, sendo assim, mais facilmente degradadas pelas enzimas em posterior etapa. O amido do malte gelatiniza aproximadamente na temperatura de 60°C.

O conjunto de enzimas responsáveis pela decomposição do amido tem dois mecanismos de ação diferentes:

- ✓ Liquefação, característico da α -amilase.
- ✓ Sacarificação, peculiar da β -amilase.

Liquefação

As longas cadeias de glicose que formam o amido (amilose e amilopectina) são rapidamente quebradas em cadeias menores, pela ação da α -amilase. Isto causa uma rápida redução na viscosidade da mistura gelatinizada. A α -amilase (temperatura ótima entre 70 e 75°C), hidrolisa o amido de forma diversa, atuando sobre fragmentos, com ou sem ramificação, que poderão então ser atacados pela β -amilase.

Sacarificação

A α -amilase, progressivamente, libera as cadeias de amilose e amilopectina que acabam por formar cadeias de dextrina, contendo 7 – 12 glicoses residuais. A β -amilase (temperatura ótima entre 57 e 65°C), produz unidades de maltose a partir dos extremos não redutores das cadeias lineares. Assim sendo, ela só pode atacar a amilopectina nas cadeias laterais curtas, já que não tem especificidade para atuar nas ligações alfa 1-6. Devido aos diferentes comprimentos de cadeia obtidos na sacarificação, outros açúcares são formados além da maltose, como a glicose e a maltriose.

Portanto, na sacarificação é pretendida a completa degradação do amido em maltose e dextrinas, pela ação das amilases.

A temperatura do processo é de grande importância, já que cada enzima tem o seu desempenho ótimo a determinada temperatura.

Deste modo, a alfa e beta-amilases são capazes de converter cerca de 60 a 80% do amido disponível do malte, em açúcares fermentáveis. As dextrinas restantes são inacessíveis à atividade da β -amilase.

É usual a existência de um percentual de dextrinas não fermentáveis na cerveja final, a presença destas contribuem para completar o gosto e o corpo da cerveja. A enzima dextrinase é

desramificadora e pode decompor as dextrinas restantes. Entretanto, como sua temperatura ótima é a 40°C, tem pouca atividade nas temperaturas de mostura. Desta forma, as proporções relativas de maltose e dextrinas presentes no mosto são determinadas pela velocidade de elevação e pela temperatura selecionada para a conversão do amido.

A temperatura até 75 – 78°C aplicada na tina de mostura, após a conversão desejada, acaba por restringir a atividade enzimática.

Outras Enzimas Específicas da Mostura

Atuando sobre proteínas

As enzimas proteolíticas (proteases) decompõem grandes moléculas de proteínas em sub-unidades menores. Na mostura, estão envolvidas várias proteases, cada uma atuando sobre um substrato protéico específico. Estas enzimas têm origem no malte. Cerca de 40% das proteínas do malte se solubilizam na mostura. Como as proteínas têm grande influência na fabricação da cerveja e no produto final, é de suma importância o controle da proteólise durante a mostura.

Nesta fase ocorrem basicamente três tipos de atividades proteolíticas:

- ✓ Solubilização de proteínas previamente insolúveis: uma parte desta porção é reversivelmente solúvel e coagula-se por ação do calor, sendo precipitada durante a fervura do mosto. A parte restante permanece solúvel;
- ✓ Decomposição das proteínas solúveis: são decompostas enzimaticamente em partículas coloidais menores: albuminas, peptonas e polipeptídeos. Desempenham importante papel no sabor, na sensação na boca e na espuma da cerveja. Sua decomposição incompleta produz turbidez na cerveja final;
- ✓ Degradação adicional das peptonas: as peptonas são polipeptídeos de tamanho médio, e são decompostas em aminoácidos e peptídeos de pequeno peso molecular. Formam, então, a fração disponível de nitrogênio no mosto, assimilável pela levedura. Nesse aspecto, não só a quantidade de alfa-aminonitrogênio é importante, como também a qualidade.

3.1.6.3 Descrição do Processo de Filtração do Mosto

Esta operação tem a finalidade de separar o resíduo sólido (bagaço) do extrato solúvel (mosto). O bagaço separado pode ser vendido como ração animal.

O leito de filtração é formado pelo próprio material insolúvel, contido no mosto, e deve ser constituído na camada inferior por partículas grandes de casca, que sobrepõem-se até a capa superficial constituída de partículas finas.

O processo pode ser dividido em duas partes: na primeira, o líquido passa através da camada de cascas do malte, depositadas no fundo da tina de filtração, obtendo-se o mosto primário. Na segunda etapa a camada filtrante é aspergida com água na temperatura de 75°C, até que o filtrado (mosto secundário) tenha cerca de 1,5% de extrato solúvel.

A lavagem do bagaço não deve ser prolongada devido à possibilidade da solubilização de substâncias indesejáveis; os polifenóis, por exemplo, influem na estabilidade coloidal, no sabor e aroma, além de causar problemas de turvação, ao serem oxidados na presença de proteínas.

3.1.6.4 Descrição do Processo de Cocção

Todo o material filtrado é transferido para o **cozinhador** onde ocorrerá a cocção do mosto. No início da fervura (95°C) é adicionado lúpulo (para conferir amargor).

Passados 70 minutos do início do processo de cozimento, adiciona-se lúpulo, desta vez para conferir aroma. É feita a medição de extrato, chamado de extrato de apronte que deve apresentar-se entre 11,6 – 12°P.

Propósito da cocção do mosto

Tem-se como objetivos da cocção do mosto obter a estabilidade do mesmo e a extração de substâncias amargas do lúpulo.

O processo de fervura (97°C) do mosto proporciona estabilidade em quatro aspectos:

Biológico

A fervura a pH \cong 5,2, acaba provocando a destruição das formas vegetativas de microrganismos contaminantes.

Bioquímico

A fervura desnatura eficazmente as enzimas restantes (principalmente alfa-amilase), evitando, desta maneira, que ocorra qualquer decomposição imprevista de dextrinas nas etapas posteriores.

Coloidal

Devem ser eliminadas as proteínas coloidais instáveis. Isto é obtido por coagulação térmica, com precipitação e eliminação subseqüentes. A coagulação ideal não é conseguida com a simples fervura, pois é influenciada por: duração da fervura, vigor físico da ebulição, pH, presença de oxigênio, agentes redutores, reações de fosfato de cálcio e taninos do malte e lúpulo. Para avaliar o efeito da fervura, são realizadas determinações no teor de proteínas coaguláveis, em laboratório.

Sabor

As alterações de sabor (excluindo as produzidas por lúpulo) devem-se à formação de melanoidinas e à eliminação dos compostos voláteis, derivados da cevada e da malteação. Durante a ebulição, alguns aminoácidos são destruídos, especialmente cistina e cisteína. Quando estes compostos não são eliminados, eles funcionam como fonte de enxofre para produção de ácido sulfídrico (H_2S) pela levedura. O enxofre liberado pela destruição destes aminoácidos é eliminado do mosto como H_2S .

Para a eliminação de substâncias voláteis indesejáveis, é necessário que ocorra uma ebulição vigorosa e uma boa taxa de evaporação na caldeira (de 6 a 10%). A fervura também deve ser feita com a caldeira aberta (pelo menos parte do processo), já que essas substâncias voláteis podem combinar-se com produtos de condensação de melanoidinas e formar compostos não voláteis, de sabor desagradável e detectados pelo sabor em concentrações extremamente baixas.

A adição de lúpulo à cerveja tem os seguintes objetivos:

- ✓ Dar à cerveja o sabor amargo e aroma característicos;
- ✓ Funcionar como auxiliar na precipitação dos constituintes nitrogenados do mosto;
- ✓ Auxiliar na clarificação do mosto;
- ✓ Desempenhar papel importante na preservação microbiológica do mosto.

Como já foi visto, é durante a ebulição que os ácidos alfa do lúpulo são isomerizados, dando origem às isohumulonas, responsáveis pelo amargor.

3.1.6.5 Descrição do Processo de Separação do Trub

O produto, proveniente do cozinhador, segue para um tanque cônico onde ocorre a sedimentação. Neste, o produto entra de maneira tangencial, posteriormente tem-se repouso e, portanto, separação do líquido da parte insolúvel – TRUB QUENTE por força centrípeta e decantação. Geralmente, o tempo de sedimentação do trub quente é de 25 minutos. O trub também é utilizado como ração animal.

A fração líquida separada é enviada a um trocador de calor, a fim de reduzir a temperatura de 90°C para 14°C. A partir daí, o mosto segue para fermentação.

Chama-se trub à massa de partículas insolúveis, composta de taninos e proteínas coaguladas, formadas na mostura, cozimento e pré-resfriamento do mosto.

Segundo Kunze (1979), a composição média do trub, normalmente é dada por:

- | | |
|-----------------------|-----------|
| ✓ Proteínas | 50 - 60% |
| ✓ Taninos | 20 - 30% |
| ✓ Substâncias amargas | 12 - 20%. |

No processo cervejeiro existem dois tipos de trub:

- a) Trub quente – formado durante o cozimento e resultante da complexação entre polifenóis oxidados, principalmente taninos e proteínas.

- b) Trub frio – formados pela reação de taninos não oxidados e proteínas solúveis, dando origem a complexos solúveis à quente e insolúveis à frio. Portanto, a retirada do trub frio é feita depois do resfriamento (trocador de calor a placas), já no tanques de fermentação, nas primeiras 12 horas desta etapa, a ser descrita.

A separação inadequada do trub do mosto leva à redução progressiva do poder fermentativo da levedura, decorrente da aderência das partículas insolúveis à parede celular, reduzindo portanto a área de troca de nutrientes.

3.1.6.6 Processo de Resfriamento e Aeração do Mosto

Antes do início da fermentação, é necessário que o mosto seja resfriado. Esta fase deve ser extremamente cuidadosa pois, sendo o mosto um meio de cultura muito rico, é também muito susceptível à contaminação microbiana.

Os objetivos pretendidos são:

- Redução da temperatura do mosto desde 90°C até a temperatura de inoculação da levedura (14°C);
- Aeração adequada do mosto para permitir a respiração da levedura no início da fermentação;
- Provocar a formação do trub frio.

Apesar de já ocorrer uma certa aeração durante o resfriamento, é necessário promover-se uma aeração forçada de forma a atingir-se um valor próximo ao de saturação. O ar a ser injetado no mosto deve ser estéril e livre de óleos ou outras partículas.

É de fundamental importância que se obtenha um bom rendimento na fixação do oxigênio no mosto, já que no processo de duplicação das leveduras (respiração) no início da fermentação, o teor de oxigênio constitui um fator limitante.

3.1.6.7 Descrição do Processo de Dosagem de Fermento

Após o mosto receber quantidade suficiente de ar estéril, é então realizada a dosagem de fermento. Esta operação dá-se no próprio tanque de fermentação/maturação.

3.1.6.8 Descrição do Processo Fermentativo

Como descrito anteriormente, o cozimento é aerado, resfriado a 14°C e ao entrar no tanque de fermentação/maturação é devidamente dosado fermento.

Mantêm-se o processo fermentativo à 14°C, durante aproximadamente 5 a 6 dias, tempo suficiente para que o extrato do produto atinja entre 3,8 - 4,0°P.

Ao longo de todo o período de fermentação, deverão ser feitas medidas, temperatura, extrato, pressão, para garantir a eficiência do processo fermentativo.

Na primeira fase da fermentação, devido ao oxigênio adicionado, a levedura tem condições favoráveis para respirar e ocorre, portanto, a duplicação celular. Quando há exaustão do oxigênio disponível no mosto, inicia-se a fermentação propriamente dita. Em condições anaeróbias, os carboidratos fermentáveis são transformados em ácido pirúvico e, finalmente, em etanol, gás carbônico e uma série de substâncias que compõem o flavour da cerveja. A principal via metabólica é a glicólise:

Carboidratos fermentáveis → Glicose → 2 etanol + 2 CO₂ + ATP + 56 Kcal.

O pH, durante a fermentação cai naturalmente de 5,2 para aproximadamente 4,2.

Normalmente, 65 a 70% dos açúcares são fermentados no processo de fermentação e a fração restante é fermentada na maturação.

3.1.6.9 Descrição do Processo de Maturação

Após retirada de fermento, o chope é fermentado e resfriado à temperatura ótima de maturação 0°C permanecendo por aproximadamente 10 dias. Durante todo o período de

maturação, a temperatura de 0°C deve ser mantida, pois a baixa temperatura utilizada tem a finalidade de melhorar a estabilidade protéica e a saturação por CO_2 . A Pressão também deve ser monitorada, o ideal é 0,6 – 0,8 Kgf/cm². No primeiro dia de maturação, o extrato ainda é medido e obtêm-se uma redução em torno de 0,1°P.

Como descrito anteriormente, durante o período de maturação ocorre uma “fermentação secundária”: aproximadamente 8% do extrato inicial ainda é reduzido, e isto contribui para a saturação do gás carbônico na cerveja. Outras características importantes são obtidos nesta fase como: o refino do paladar, clarificação da cerveja, formação de ésteres e ainda a redução de algumas substâncias indesejáveis.

O chope, durante a maturação, é clarificado pela sedimentação de substâncias nitrogenadas, antocianogênios, levedura, taninos e alguns carboidratos de alto peso molecular. A cada dois dias, no transcorrer do período de maturação, é retirado todo este material sedimentado, conhecido como “geläger”. Deve ser injetado gás carbônico durante 20 minutos e novamente, duas horas antes da cerveja ser filtrada, é retirado mais “geläger”. Tal procedimento visa evitar o possível entupimento do filtro de cerveja. O “geläger” retirado é vendido para fabricação de ração animal e o chope maturado é então enviado para o filtro de terra diatomácea.

3.1.6.10 Descrição do Processo de Filtração de chope Maturado

O “geläger”, retirado na maturação, não dá à cerveja o brilho habitual. Sendo assim, é necessário empregar-se um processo de filtração.

✓ Filtração com terra diatomácea

O processo de filtração mais tradicional é realizado com a adição de terra diatomácea (terra infusória); esta funciona como coadjuvante da filtração. As terras diatomáceas são obtidas a partir de algas unicelulares, abundantemente encontradas nas águas doces e salgadas. Suas paredes duras são ricas em sílica. Depois da extração, estes restos esqueléticos são transformados em pó, esterilizados, calcinados a 800 - 900°C e então classificados em diversas granulações.

As terras mais grossas diminuem o grau de turbidez com mais eficiência, pois retêm mais facilmente as substâncias insolúveis que estão provocando turbidez na cerveja. A determinação

de quantidades de terra grossa ou fina a serem dosadas no filtro é dada pela observação das condições que se apresenta a cerveja maturada. Se houver bastante fermento (residual) em suspensão, é necessário dosar mais terra grossa; ao contrário, se houver menos fermento em suspensão, utiliza-se terra mais fina.

A terra diatomácea forma uma camada filtrante, que adsorve as partículas insolúveis e leveduras contidas na cerveja à medida que esta atravessa o filtro.

✓ Filtração com massa

São utilizados filtros circulares dispostos em série. A massa filtrante é produzida com fibras de celulose e algodão. Após prensadas, as “bolachas” tem 2,5 a 6 cm de espessura. É um filtro de profundidade e pode ser usado após a filtração em terra diatomácea.

✓ Filtração com placas

De forma retangular as placas filtrantes são de material celulósico. Consistem em filtros de profundidade colocados em série entre placas de aço inox ou plástico. O fluxo depende diretamente do número e da porosidade média das placas dispostas em série (LANGSDORFF, 1987).

✓ Centrifugação

Normalmente é utilizado como uma etapa de pré-filtração. Embora extraia rapidamente a levedura e outros sólidos, este processo apresenta o risco de ocorrer aumento na temperatura e oxidação da cerveja.

✓ Utilização de PVPP

A fim de produzir chope ou cerveja com baixa turbidez e cor, as cervejarias de grande porte optaram também pela utilização de PVPP.

Da mesma maneira que foi realizada a filtração com terra diatomácea, o PVPP devidamente dosado entra no filtro, entre juntamente com o chope e se deposita sobre as telas delgadas de aço inox formando assim uma camada filtrante.

O PVPP é um homopolímero de vinilpirrolidona purificado, produzido cataliticamente e em condições que dão lugar a polimerização e ligações cruzadas tais que se produz um polímero insolúvel em água.

Os polifenóis da cerveja têm uma grande afinidade por resinas de poliamida. Essa afinidade decorre das características do PVPP, que possui composição e estrutura semelhante ao enlace peptídico das proteínas. Ou seja, o PVPP age captando parte dos polifenóis, evitando a formação de névoa, proveniente da ligação tanino- proteína, melhorando assim, a vida útil do produto acabado.

A capacidade de regeneração do PVPP é limitada, portanto quando este perde o poder de adsorção deve ser descartado e substituído, gerando problema ambiental.

3.1.6.11 Armazenamento do chope Filtrado em Tanques de Pressão

A cerveja em barriletes, denominada chope, não é pasteurizada e nem adicionado antioxidante por isso deve ser armazenada à baixa temperatura, em recipiente de aço inoxidável, alumínio ou madeira. Possuem conservação limitada de aproximadamente um mês. Este curto período de vida útil faz se necessário o emprego de tecnologias alternativas para viabilização da comercialização do chope.

✓ “Flash” pasteurização

Normalmente se utiliza um trocador de calor à placa, o chope é aquecido a temperatura de 68 – 72°C e mantido nesta por 50 segundos e então resfriada novamente.

Este processo é questionado e descartado por alguns mestres cervejeiros. Estes defendem a idéia de que o emprego de calor para produção de chope acaba descaracterizando o produto (KUNZE, 1979).

✓ Filtração com membranas

Este processo será abordado com mais detalhamento em item 3.3.

3.2 PROCESSO DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

3.2.1 Histórico

O desenvolvimento dos processos de separação com membranas e suas aplicações industriais podem ser considerados relativamente recentes, principalmente levando-se em conta que fenômenos envolvendo membranas vem sendo estudados há mais de um século. (HABERT *et al.*, 1997). Através da Tabela 8 pode-se visualizar a relação cronológica dos eventos que mais contribuíram para o desenvolvimento da ciência e tecnologia de membranas.

Tabela 8 - Principais eventos que contribuíram para o desenvolvimento da ciência e tecnologia das membranas.

Ano	Evento
1748	Nellet evidenciou as características de semipermeabilidade de uma membrana. Utilizou o termo osmose para descrever o transporte de água.
1823	Dutrochet explica fundamentalmente osmose e diálise.
1840	Mitchell determina a permeação de H ₂ e CO ₂ .
1855	Fick publicou sua lei de difusão.
1866	Graham estudou permeação de gases através de borrachas e efetuou as primeiras medidas experimentais de diálise, utilizando membranas sintéticas.
1877	Traube e Pfeffer desenvolveram estudos quantitativos sobre osmose.
1887	Van't Hoff descreveu o comportamento de solução diluída.
190-	Zsigmond, Bachman e Elford desenvolveram membranas de celulose regenerada.
1906	Bechhold desenvolve técnica de preparo de membranas microporosas de nitrocelulose.
1930	“Sartorius” utilizou comercialmente as membranas microporosas desenvolvidas por Bechhold.
1944	Kolff desenvolveu o primeiro hemodializador.
1953	Reide e Breton relataram que membranas homogêneas de acetato de celulose, quando utilizadas para osmose inversa na dessalinização da água do mar, podiam apresentar retenção salina elevada.
1960	Loeb e Sourirajan aperfeiçoaram a técnica de inversão de fase por imersão/coagulação na preparação de membranas, obtendo maiores fluxos de permeado (água), mantendo elevada a retenção de sais.

Fonte: Modificado de HABERT *et al.* (1997).

A possibilidade de se obter fluxos de permeado mais altos e melhoria da seletividade da membrana tornaram esta técnica de separação muito mais competitiva.

O uso industrial dos processos de separação utilizando membranas foi viabilizado com o desenvolvimento dos sistemas de filtração tangencial, introduzido na década de 70. Na filtração convencional, o fluido escoava perpendicularmente através da membrana filtrante, causando intensa

deposição de soluto sobre a superfície havendo, então, a necessidade de interromper o processo para limpeza e substituição da membrana. No caso dos sistemas de filtração tangencial, o escoamento à alta velocidade tem o efeito de arrastar os sólidos que tendem a se depositar sobre a superfície da membrana, aumentando o desempenho do processo (PAULSON *et al.*, 1984).

Uma comparação esquemática entre a filtração convencional ou estática (dead end) e a tangencial ou dinâmica (cross-flow) pode ser observada na Figura 5.

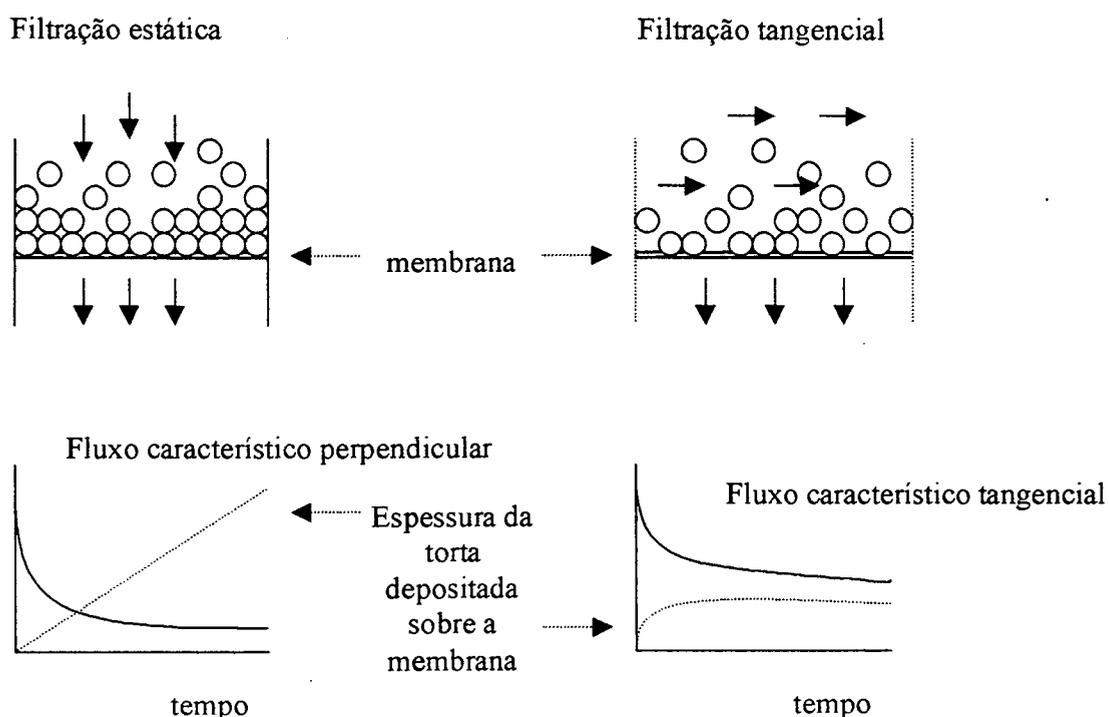


Figura 5 - Comparação esquemática entre filtração estática e tangencial e seus respectivos fluxos característicos.

Fonte: Modificado de FREITAS(1995).

3.2.2 Classificações das membranas

Existem várias maneiras de classificar as membranas. Neste estudo será utilizada a classificação quanto à força motriz promotora da separação e *cut-off* (ponto de corte), morfologia, evolução tecnológica e geometrias desenvolvidas para comercialização.

3.2.2.1 Força motriz promotora da separação e “cut-off”

O fluxo de uma solução a ser filtrada, através de uma membrana, é viável através da aplicação de uma força motriz promotora de movimento. Na Tabela 9 tem-se relacionado os principais processos com membranas e a força motriz necessária para que se efetive a separação.

Tabela 9 - Principais processos de separação com membranas e a força motriz empregada.

Processos com membranas	Força motriz na separação
Osmose inversa	Diferença de pressão (15 a 80 atm)
Nanofiltração	Diferença de pressão (5 a 25 atm)
Ultrafiltração	Diferença de pressão (1 a 7 atm)
Microfiltração	Diferença de pressão (0,5 a 2 atm)
Diálise	Diferença de concentração
Eletrodiálise	Diferença de potencial elétrico
Pervaporação	Pressão de vapor

Fonte: Modificado de PETRUS (1993).

Neste estudo serão abordados apenas os processos com membranas cuja força motriz promotora de separação é a diferença de pressão.

Na Figura 6 tem-se um esquema de um processo de separação por fluxo tangencial. A fração de solução que atravessa a membrana semi-permeável conhecida como “filtrado” ou “permeado”, consiste em moléculas menores do que o tamanho mínimo dos poros. Já as moléculas maiores consistem na fração da solução retida pela membrana, denominada “concentrado”.

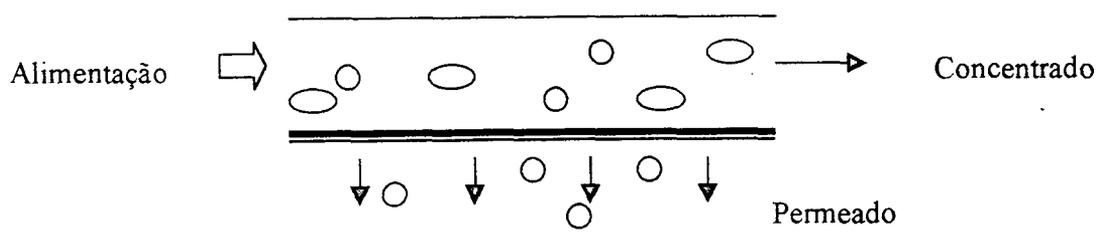


Figura 6 - Processo de separação por fluxo tangencial.

Fonte: modificado de FREITAS (1995).

As membranas são freqüentemente caracterizadas por seu valor “cut-off”, que é expresso como a massa molecular da menor molécula retida pela membrana.

Na Figura 7 é mostrado um espectro dos processos de separação, seus limites de separação e tamanho relativo de algumas partículas.

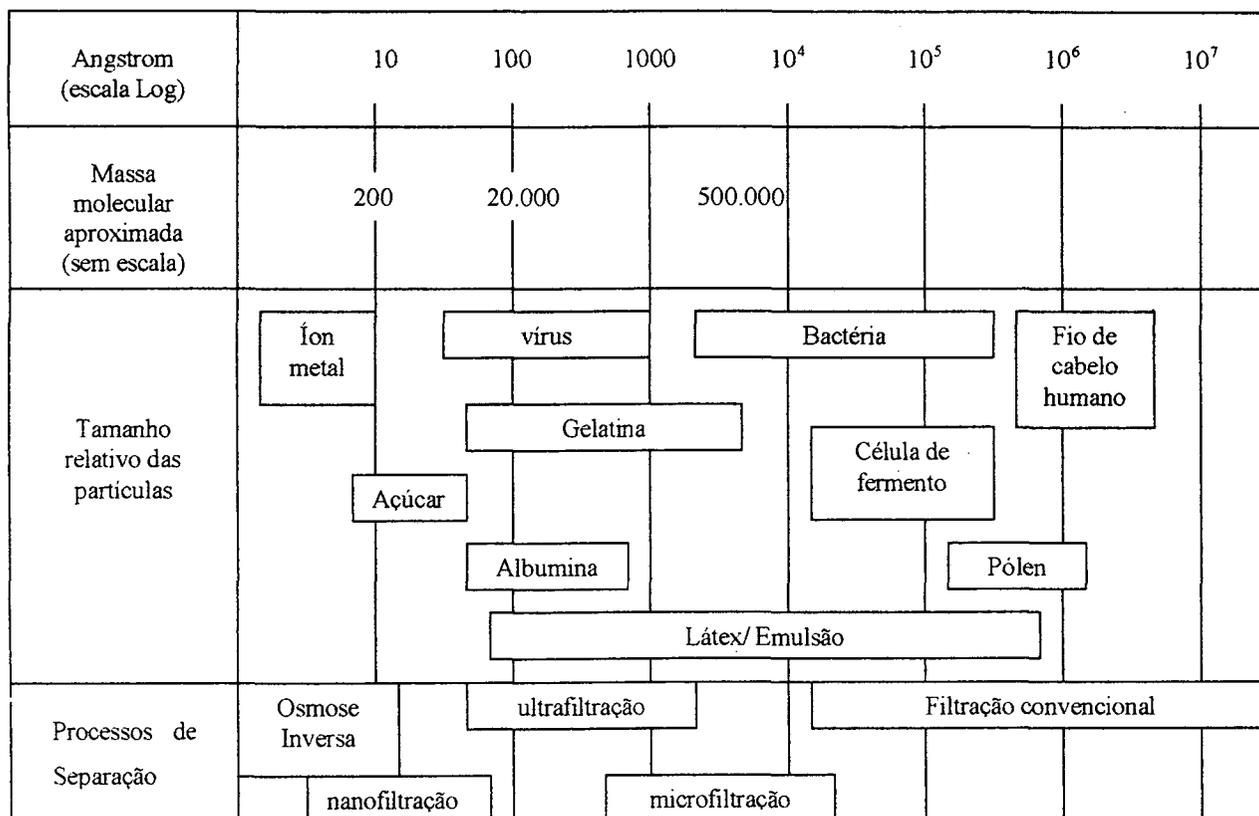


Figura 7 – Espectro dos processos de separação, seus limites de separação e tamanho relativo de algumas partículas.

Fonte: Modificado de HELDMAN et al (1997).

3.2.2.2 Morfologia das membranas

As membranas podem ser classificadas quanto à morfologia em:

Membranas Homogêneas

Consistem de um filme não poroso, no qual a separação dos vários componentes da solução de alimentação está diretamente relacionado à sua difusividade e afinidade (SFORÇA, 1995).

Membranas Compostas

São preparadas a partir da deposição de um fino filme polimérico sobre uma estrutura microporosa, normalmente assimétrica. Constituídas por mais de um material.

Membranas Assimétricas (Anisotrópicas)

Caracterizam-se por uma região superior muito fina aproximadamente 1 μm , suportada em uma estrutura porosa. Esta subcamada mais porosa é de natureza esponjosa, ou seja, com diâmetro crescendo em direção ao suporte, com cavidades que lhe conferem resistência mecânica.

Membranas Simétricas (Isotrópicas)

Ao longo de sua espessura apresentam as mesmas características morfológicas.

3.2.2.3 Evolução tecnológica

Até o momento foram desenvolvidas três gerações de membranas. A classificação de acordo com sua evolução tecnológica:

Primeira geração

Membranas de acetato de celulose, desenvolvidas por Loeb e Sourijan, apresentam restrições em relação à temperatura, deve ser inferior a 50°C, e pH entre 3 – 8. Além da pouca resistência aos agentes sanitizantes, como exemplo o cloro. São muito utilizadas na osmose inversa.

Segunda geração

Membranas de segunda geração são constituídas por polímeros orgânicos sintéticos, principalmente derivados de polissulfona. Estas membranas apresentam melhores condições operacionais, como maior resistência à temperatura, até 75°C, pH 2 – 12, boa resistência à

compostos clorados, suportando até 200 ppm, e uma baixa resistência a compactação mecânica (GLOVER, 1986¹ apud FREITAS, 1995).

Terceira geração

A terceira geração é constituída de membranas minerais á base de óxido de zircônio ou de alumínio, em um suporte de carbono grafite ou cerâmica porosa. Possuem a vantagem de serem quimicamente inertes, possuem alta resistência mecânica, suportando altas pressões (20 bar) sem perder as propriedades de permeação. Resistem a toda faixa de pH e temperaturas superiores a 400°C (SUTHERLAND e FREE, 1991² apud FREITAS, 1995). Segundo MAUBOIS (1980³, apud VAN DENDER, 1995) ao contrário das membranas de 1ª e 2ª geração, as membranas de 3ª geração podem ser usadas para produtos quimicamente agressivos.

3.2.2.4 Geometria das membranas

Para comercialização das membranas foram desenvolvidas diferentes configurações divididas em plana e cilíndrica. Dentre as de geometria plana estão as membranas espirais e de placa-quadro. Já as de geometria cilíndrica estão as configurações tubulares, capilares e de fibra-oca.

Geometria plana

Praticamente todas as membranas fabricadas na geometria plana são depositadas sobre um suporte poroso para aumentar a resistência mecânica, facilitar o manuseio e reduzir a espessura de espalhamento da solução. Os módulos preparados para condicionar as membranas planas devem contemplar uma melhor eficiência do escoamento da solução de alimentação. Tem sido freqüente a utilização de espaçadores para aumentar os fluxos secundários e melhorar a transferência de massa (HABERT *et al.*, 1997).

¹ GLOVER, F. A. Modifications to the composition of milk. In: ROBINSON, R. K., ed. Modern dairy technology: advances in milk processing. New York, Elsevier Applied Science. Cap. 5, p.237-54, 1986.

² SUTHERLAND, J. & FREE, M. J. A method for monitoring leakage through membranes during ultrafiltration of milk. Austr. J. Dairy Techn. 46 (1): 40 – 2, 1991.

³ MAUBOIS, J. L. Ultrafiltration of whey. J. Soc. Dairy Technol. 33(2): 55-58, 1980

✓ Placa-quadro

O projeto é similar ao de filtros convencionais, estando as membranas dispostas paralelamente, intermediadas por espaçadores e suportes. O suporte fornece resistência a membrana quando submetida elevadas diferenças de pressão. A alimentação ocorre simultaneamente a todas membranas, sendo o concentrado retido por um duto central. Módulos com esta conformação têm custo elevado de fabricação e possui uma relação baixa entre a área de permeação e o volume do módulo ($400 - 600 \text{m}^2/\text{m}^3$). Entretanto, as condições de escoamento da alimentação e do permeado podem ser facilmente controladas bem como as membranas que forem danificadas durante a operação podem ser substituídas sem perda do módulo (HABERT *et al.*, 1997).

✓ Espiral

No módulo espiral utiliza-se a membrana entre dois espaçadores. Um destes serve como um canal coletor para o permeado, enquanto o outro fornece espaço para escoar a solução de alimentação. As membranas conjuntamente com os espaçadores são enroladas em torno de um duto perfurado, para o qual o permeado escoar. O conjunto é selado com resina epóxi. O custo de fabricação do módulo é baixo e apresenta uma relação entre área de permeação e volume do módulo mais elevada $800 - 1000 \text{m}^2/\text{m}^3$). Este módulo tem sido frequentemente utilizado em processos como osmose Inversa, permeação de gases e Pervaporação (HABERT *et al.*, 1997).

Geometria cilíndrica

✓ Fibra- Oca e Capilares

As fibras ocas e capilares, assim como as membranas em outras geometrias, podem ser preparadas por várias técnicas, sendo que a técnica de extrusão a frio com precipitação por imersão, é a que possibilita a maior flexibilidade em termos de morfologia da membrana. Nesta técnica, uma solução de polímero em um solvente apropriado é extrusada em direção a um banho contendo um não solvente para o polímero, onde ocorre a precipitação.

É a diferença de diâmetro que se dá a divisão da configuração da membrana em fibra-oca e capilar. Considera-se fibra-oca quando o diâmetro externo for inferior a 0,5 mm, e capilar

quando diâmetro externo se situar na faixa de 0,5 a 3,0 mm. A principal vantagem destas configurações é o fato de serem auto-suportadas, o que reduz significativamente o custo de produção do módulo. A relação área/ volume é elevada e depende do diâmetro da fibra/ capilar. Normalmente as membranas capilares possuem relação área/ volume entre 800 a 1200 m²/m³, enquanto que para fibra-oca esta relação está em torno de 10.000 m²/m³. Membranas capilares têm sido utilizadas nos processos de Ultrafiltração e pervaporação, enquanto fibra-ocas são mais empregadas nos processos de Diálise, Osmose Inversa e Permeação de Gases (HABERT *et al.*, 1997).

✓ Tubular

As membranas tubulares são produzidas depositando um filme de solução polimérica sobre uma superfície de um tubo poroso e levando este filme a precipitação. O tubo poroso pode ser de material cerâmico ou papel poroso fabricado com fibras de poliéster. O módulo preparado a partir de membranas tubulares é similar ao de fibras-ocas e membranas capilares. Entretanto, face ao maior número de etapas envolvido no processo de fabricação, a utilização de um suporte para fornecer resistência mecânica e a baixa relação entre área de permeação e volume de equipamento (20- 30 m²/m³), o custo de fabricação é bem mais elevado. Algumas aplicações em pequena e média escala têm ocorrido nos processos de Microfiltração, Ultrafiltração e Osmose Inversa (HABERT *et al.*, 1997).

Cada tipo de módulo apresenta vantagens e desvantagens com relação a custo de investimento, ocorrência de incrustações, custo e facilidade de limpeza, desempenho (quantidade tratada / m²) e energia instalada (MAUBOIS e BRULÉ, 1982¹ *apud* VAN DENDER, 1995). O módulo fibras capilares necessita de 0,214 kw/m², o plano e espiral 0,700 kw/m². Em geral, os fabricantes garantem uma durabilidade de 1 a 3 anos para as membranas (MAHAUT e MAUBOIS, 1985² *apud* VAN DENDER, 1995).

¹ MAUBOIS, J.-L. & BRULÉ, G. Utilization des techniques à membrane pour la séparation, la purification et la fragmentation des protéines laitières. *Le Lait*, Paris, 62 (617-618/619-620): 484-510, 1982.

² MAHAUT, M. & MAUBOIS, J.-L. La transformation du lait en fromage grace à l'emploi de l'ultrafiltration sur membrane. Rennes: I.N.R.A., **Laboratoire de Recherches de Technologie Laitière**, Rennes, France, 1985, 34p.

3.2.3 Características das membranas

Podemos caracterizar uma membrana segundo sua porosidade, espessura, seletividade e permeabilidade.

3.2.3.1 Porosidade

A porosidade superficial é definida pela relação entre a parte sólida e os poros da superfície (pele filtrante) da membrana.

Uma maior porosidade superficial pode estar relacionada com um maior número de poros ou com o aumento do diâmetro destes (OLIVEIRA, 2000). Portanto um aumento na porosidade superficial não implica necessariamente em redução nos níveis de retenção de macromoléculas, já que este aumento pode ser devido ao maior número de poros e não a um aumento em seus diâmetros. (PETRUS, 1997).

A porosidade da subcamada é entendida como sendo a relação entre a parte sólida e os poros da membrana nesta região, ou seja, a “quantidade de vazios” em sua estrutura (porosidade global). Tem-se que, quanto maior a porosidade da subcamada, menor será a resistência ao fluxo através da membrana.

3.2.3.2 Espessura

As membranas assimétricas são caracterizadas por normalmente possuírem pele filtrante com espessura variando entre 0,5 e 3 micra. São suportadas por uma subcamada de alta porosidade com estrutura tipo esponja e/ou com cavidades, que lhe conferem resistência mecânica e oferece pouca resistência ao fluxo de solvente, quando comparadas com membranas densas ou assimétricas (KESTING, 1985¹ *apud* PETRUS, 1997).

A influência da espessura está relacionada com a resistência da subcamada. Quanto mais espessa for a subcamada da membrana, maior será a resistência ao fluxo de permeado e, portanto, menor taxa de permeação, isto quando se compara membranas com as mesmas características morfológicas.

¹ KESTING, R.E. Synthetic Polymeric Membranes. A Wiley-Interscience Publication. 4. ed. 348p. 1985.

Para aumentar a resistência mecânica da membrana, utilizadas industrialmente, é comum adicionar um suporte macroporoso, preparado a partir de outro material, onde a membrana é depositada durante a sua elaboração. Portanto a pele filtrante, a subcamada e o suporte macroporoso funcionam como resistência decrescente e em série (PETRUS, 1997).

3.2.3.3 Seletividade

Para membranas microporosas não é adequado falar em diâmetro de poros único, já que estes não são idênticos e uniformes. Em torno de um diâmetro médio existe uma variedade no tamanho de poros. Para uma determinada membrana, é feita uma distribuição binodal, ou curva de corte, para determinação do tamanho médio destes poros.

As principais técnicas utilizadas para determinação experimental do diâmetro médio dos poros de uma membrana são:

- Porosimetria de mercúrio
- Porosimetria de deslocamento de líquido
- Medida direta com auxílio do microscópio eletrônico
- Adsorção e dessorção de gases
- Ponto de bolha
- Rejeição de solutos polidispersos

3.2.3.4 Permeabilidade

A permeabilidade de uma membrana depende das características da solução a ser filtrada, das características da membrana utilizada e das condições de operação.

O fluxo de permeado normalmente é expresso em L/hm^2 ou Kg/hm^2 , permitindo desta forma comparar a permeabilidade da membrana com diferentes áreas.

A permeabilidade à água varia de 20 a 60 L/hm^2 em membranas de osmose inversa, de 60 a 500 L/hm^2 em membranas de ultrafiltração e acima de 1000 L/hm^2 em membranas de microfiltração (JULIANO, 2000).

3.2.4 Fenômenos que limitam o fluxo de permeado

Na operação de sistemas de separação com membranas em particular nos casos de ultrafiltração e microfiltração, observa-se uma queda no fluxo permeado com o tempo. Este fenômeno, transiente, normalmente é acompanhado por um decréscimo na rejeição do soluto. A estabilização do fluxo permeado, se ocorrer, pode demorar alguns minutos até vários dias. Este comportamento do fluxo permeado com o tempo é atribuído a polarização de concentração e a uma série de outros fenômenos, conhecidos em seu conjunto, como “fouling” (HABERT *et al.*, 1997).

3.2.4.1 Polarização por concentração

Nos processos de separação com membranas, quando uma solução contendo solutos dissolvidos total ou parcialmente são levados, por transporte convectivo, próximos à camada superficial da membrana semi-permeável. É observado que algumas moléculas acumulam-se na região próxima à superfície filtrante da membrana. Portanto há um aumento na concentração de macromoléculas nesta região adjacente à membrana em relação à concentração do seio da solução. Esta condição leva ao estabelecimento de um gradiente de concentração entre as duas regiões: superfície da membrana (C_w) e seio da solução (C_b). Imediatamente inicia-se uma retrodifusão, onde os macrosolutos se difundem no sentido contrário ao do solvente, que permeia a membrana. A região onde há essa maior concentração de macrosolutos é denominada zona de polarização, como pode ser observado na Figura 8 (a).

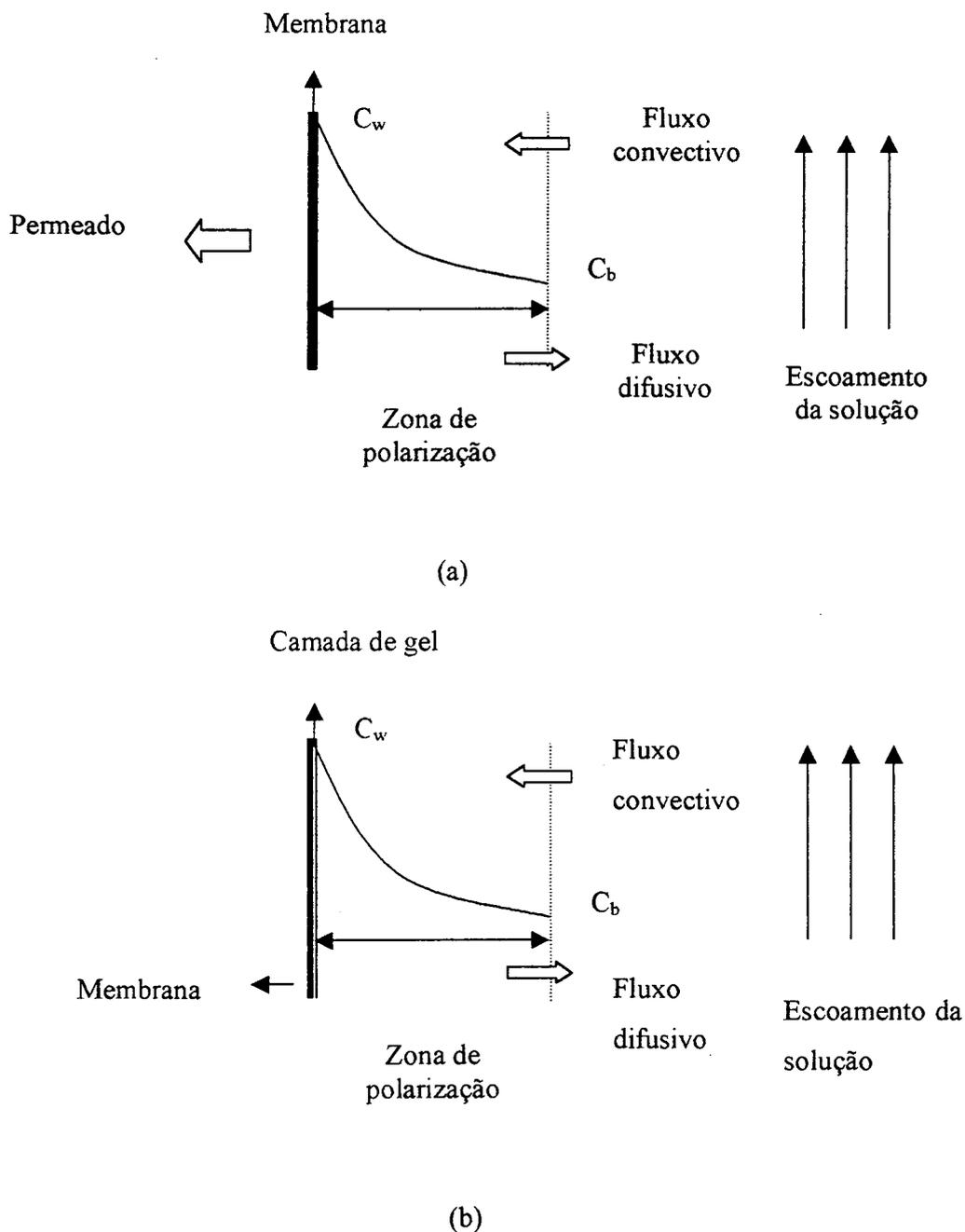


Figura 8 - Representação esquemática dos fenômenos que influenciam a ultrafiltração de soluções moleculares: (a) polarização por concentração e (b) zona de polarização e formação da camada de gel, e perfil de concentração estabelecido durante o processo.

Fonte: OLIVEIRA (2000).

Quando a concentração de macrosolutos na superfície filtrante da membrana atinge níveis consideravelmente altos há a formação de uma espécie de “torta”, altamente viscosa de modo a ocorrer a geleificação da solução nesta região. Conforme Figura 8 (b) pode-se visualizar a camada adicional, denominada camada de gel, esta perturba o funcionamento hidrodinâmico do sistema pelo aparecimento de uma resistência suplementar (R_g), além daquelas oferecidas pela membrana (R_m) e pelo fenômeno de polarização por concentração (R_p).

A resistência desta camada de gel frente ao fluxo de solvente é função da estrutura física da rede que se forma e depende diretamente do tipo de macromoléculas e das condições operacionais utilizadas. Devido a este acúmulo de solutos na vizinhança imediata da membrana, como visto anteriormente, um fluxo reverso difusivo ocorre e contrabalança o fluxo convectivo, estabelecendo um estado estacionário (PARVATIYAR, 1996¹ *apud* PETRUS, 1997).

De acordo com Tarleton e Wakeman (1993² *apud* PETRUS, 1997), o gel pode ser formado por uma parte móvel e outra estacionária, fortemente aderida à superfície da membrana. Portanto parte desta camada de gel pode ser deslocada junto com a solução circulante, através da alteração das condições operacionais, principalmente a velocidade tangencial.

Para uma mesma pressão de operação transmembrana, quanto maior a velocidade de escoamento tangencial da alimentação menor será a polarização de concentração (HABERT *et al.*, 1997).

3.2.4.2 “Fouling”

A camada de gel formada sobre a superfície da membrana, a adsorção das moléculas de soluto e o entupimento de poros por moléculas ou partículas em suspensão favorecem um decréscimo contínuo do fluxo permeado com o tempo. Esse conjunto de fenômenos, normalmente irreversível, dá-se o nome de “fouling” (HABERT *et al.*, 1997).

Segundo Cheryan (1986) a natureza e extensão da incrustação, dependem da natureza química da membrana e dos solutos, além das interações soluto-membrana.

¹ PARVATIYAR, M.G. Interaction of dispersed phase with concentration polarization. *Journal of Membrane Science*, v. 115, p. 121-127, 1996.

² TARLETON, E.S.; WAKEMAN, R.J. Understanding flux decline in crossflow microfiltration. Part I- Effects of particle and pore size. *Chemical Engineering Res. and Designer*. V.71, n. A4, p. 399-410, 1993.

3.2.4.3 Compactação

A compactação pode ser descrita como uma deformação mecânica e/ou compressão dos poros da membrana, com conseqüente aumento na resistência hidráulica e diminuição da taxa de permeação, associada à aplicação de altas pressões.

Segundo Freitas (1995), há opiniões diferentes com relação à importância do fenômeno de compactação em membranas de ultrafiltração, já que este processo emprega pressões mais baixas que a osmose reversa, onde a compactação da membrana geralmente ocorre.

3.2.5 Condições operacionais

O estabelecimento e o controle das condições operacionais são importantes não só para amenizar os efeitos dos fenômenos de polarização, formação da camada de gel e colmatagem, mas também pelo aspecto econômico. Quanto maior a pressão, a velocidade de circulação e a temperatura, maior o consumo de energia podendo acarretar alterações indesejáveis na qualidade nutricional e/ou organoléptica dos produtos (PETRUS, 1997).

Sendo a pressão a força motriz promotora de separação pode-se considerar de uma maneira geral, para um solvente puro, que o fluxo de permeado aumenta linearmente com o aumento da pressão. Isto sem considerar o efeito da compactação.

Na filtração das soluções macromoleculares, observa-se que acima de uma determinada pressão, um aumento desta nem sempre promove um aumento do fluxo de permeado.

Geralmente, temperaturas mais altas provocam maiores taxas de permeação. A viscosidade tende a diminuir com o aumento de temperatura, conseqüentemente aumenta a velocidade de difusão e mudança na interação membrana – soluto (RENNER e SALAM, 1991¹ *apud* FREITAS, 1995).

Como citado anteriormente, o aumento da taxa de permeação pode ser obtido também pelo aumento da velocidade tangencial, promovendo a turbulência na região próxima à superfície da membrana.

¹ RENNER, E. & SALAM, M. H. A. Basic principles In: RENNER, E. & SALAM, M. H. A., ed. Applications of ultrafiltration in the industry. London, Elsevier Science. Cap. 2, p. 7 – 29, 1991.

3.2.6 Aplicações

A seguir têm-se listadas algumas aplicações utilizando os processos de separação: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa.

Microfiltração

- Esterilização de produtos farmacêuticos como antibióticos, meios de cultura e de soros. Utilizado também na esterilização do ar para alimentar bioreatores onde ocorrem fermentações aeróbicas.
- Clarificação de vinhos, cervejas e sucos. A vantagem é de não se alterar as propriedades organolépticas desses produtos (HABERT *et al.* 1997).
- Purificação de águas superficiais visando a produção de água potável.
- Substituição do uso de terras diatomáceas, evitando a formação de grande volume de rejeito (material retido + auxiliar de filtração).
- Polimento de efluentes, tornando possível a reutilização da água.

Ultrafiltração

- Recuperação de tintas eletroforéticas, sendo que o concentrado pela membrana pode ser reutilizado.
- Concentração e fracionamento de proteínas do soro de queijo, o concentrado protéico é usado como aditivo em diversos produtos da indústria de laticínio.
- Produção de queijo a partir do leite concentrado pela membrana. O volume de soro produzido é consideravelmente menor.
- Recuperação da goma utilizada na indústria têxtil.
- Remoção da turbidez de vinho branco
- Clarificação de sucos

Nanofiltração

- Separação de nitrato de nascentes de água.
- Tratamento de efluentes contaminados.
- Recuperação de complexos de Cu-EDTA.
- Tratamento de soros de queijo, quando há necessidade de remover frações salgadas de queijo.
- Recuperação de água na produção de óleos de oliva.

Osmose Inversa

- Dessalinização de água do mar e águas salobras
- Tratamento de águas residuais.
- Concentração de sucos de fruta e produtos lácteos.
- Desalcoolização de bebidas.

3.3 APLICAÇÃO DOS PROCESSOS DE FILTRAÇÃO COM MEMBRANAS NA CLARIFICAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO BIOLÓGICA DO CHOPE

Os estudos direcionados aos processos que utilizam membranas na clarificação do chope são ainda muito restritos. A maioria destes trabalhos não apresentam, por completo, as condições operacionais utilizadas em seus experimentos, o que dificulta a comparação da eficiência da utilização das membranas desenvolvidas neste trabalho.

Clarificação de chope requer a retenção balanceada de partículas e permeação de macromoléculas solúveis. A microfiltração de cerveja leva a um complexo entupimento (“fouling”) da membrana, sendo este o maior obstáculo para alcançar um fluxo economicamente viável e estabilidade na manutenção de flavor, cor, carboidrato e proteínas, características responsáveis pela qualidade do “corpo” da cerveja (CZECH, 1995¹ *apud* GAN *et al.*, 1999).

¹ CZECH, B. I. Cross-flow filtration of beer – experience within the brewery, *The Brewer* 81 (1995) 103-110.

Recentes estudos nesta área sugerem que a substituição do processo convencional de filtração de chope, utilizando terra diatomácea, pela tecnologia de filtração com membranas apresenta vantagens como a eliminação de filtros convencionais (HOWELL, 1995¹ *apud* GAN *et al.*, 2001), redução das perdas de produto (LEE, 1987² *apud* GAN *et al.*, 2001), substituição do tratamento térmico e, portanto um produto de melhor qualidade e custo reduzido (TAKHASHI, 1990³ e KIEFER, 1991⁴ *apud* GAN *et al.*, 2001).

Na indústria de cerveja e vinho, processos tradicionais de clarificação, tais como filtração com terra diatomácea, além de gerar resíduos, necessitam de filtração complementar para se obter um produto de qualidade aceitável pelo consumidor (CZEKAJ *et al.*, 2000). A microfiltração pode combinar, numa única operação contínua, a clarificação, estabilização e a esterilização comercial do produto (TRÄGARDH, 1995).

No entanto existem consideráveis barreiras técnicas e econômicas que restringem a efetivação desta tecnologia em grande escala. Dentre estas dificuldades estão o “fouling”, incerteza sobre a produtividade e grande variação fluxo/qualidade entre diferentes marcas de cerveja filtradas num mesmo sistema de membrana (ESSLINGER, 1990⁵ e REED, 1989⁶ *apud* GAN, 2001).

Lüdemann (1987) e Peynaud (1982) sugerem que a filtração utilizando membranas é uma filtração complementar à filtração habitual e que permite obter a redução de microorganismos.

Neste trabalho foram discutidos a estabilidade biológica e coloidal.

¹HOWELL, J. A., GAN, Q., FIELD, R.W. ENGLAND, R. Development of high performance cross-flow microfiltration system for beer clarification using ceramic membranes, in: Proceedings of EuroMembrane Conference, vol. 2, Bath, UK, 1995, p.25-30.

²LEE, M. S. Recovery of beer from tank bottoms with membranes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 37 (1) (1987) 59-66.

³TAKAHASHI, S., OKADA, A., MASUOKA, S. Total sterilization system in the brewing process and sterile filtration techniques, in: European Brewery Convention, Monograph XVI, Proceedings of the Symposium on Separation, Leuven, Belgium, 1990, p.214-227.

⁴KIEFER, J. Cross-flow filtration of beer, in: Proceedings of the European Brewery Convention Congress, Lisbon, 1991, p.657-664.

⁵ESSLINGER, H. M. Technological evaluation of various methods for recovering beer from spent yeast, in: European Brewing Convention, Monograph XVI, Proceedings of the Symposium on Separation, Leuven, Belgium, 1990, p.140-150.

⁶REED, R. J. R. Advances in filtration, *The Brewer* 75 (1989) 965-970.

3.3.1 Estabilidade Biológica

A estabilidade microbiológica é obtida através da remoção de células de fermento ainda ativas.

O chope, tradicionalmente, não é submetido a tratamento térmico, fator este que o diferencia da cerveja, tornando-o mais susceptível à deterioração. A tecnologia de filtração com membranas aparece como alternativa para elevar a vida útil do chope, já sendo utilizada com sucesso por algumas cervejarias.

A separação de partículas maiores que 10 micra é feita por filtração convencional, enquanto que as partículas menores são separadas por filtração de membranas (CHERYAN, 1986). Na Tabela 10 é possível visualizar os microorganismos comumente encontrados em cerveja/ chope durante seu processamento e seus respectivos tamanhos:

Tabela 10 - Microorganismos e seus respectivos tamanhos médios

Microorganismo	Tamanho máximo
Saccharomyces	10µm
Lactobacillus	5µm
Enterobacter	2µm
Pediococcus	2µm

Fonte: Cuno (1998)

3.3.2 Estabilidade Coloidal

É obtida através da remoção de macromoléculas (GAN *et al*, 2001), especialmente aglomerados formados pelo complexo tanino-proteína, responsáveis pela turvação do produto à baixas temperaturas.

3.3.2.1 Turvação

Há dois tipos de turvação, além da biológica, provocada pelas leveduras que são eliminadas no processo de filtração convencional da cerveja. Tratam-se da turvação química e coloidal.

3.3.2.1.1 Turvação química

Provocada pela formação de oxalatos, é determinada pela presença de oxalato de cálcio na forma de micro-cristais. Estes, em pequenas concentrações, são visíveis à temperaturas baixas, desaparecendo à temperatura ambiente. À concentrações mais elevadas permanece visível à temperatura ambiente.

Para evitar esse tipo de turvação é fundamental a manutenção de níveis corretos de cálcio no mosto (malte e água quente). A indústria cervejeira adiciona sulfato ou cloreto de cálcio à água de maceração (etapa de fabricação do mosto), favorecendo a formação de oxalato de cálcio impedindo a sua posterior presença na cerveja pronta para consumo (LANGSDORFF, 1987).

3.3.2.1.2 Turvação Coloidal

A turbidez é causada predominantemente por substâncias coloidais dissolvidas na cerveja (KUNZE, 1979). Tanto o chope quanto a cerveja podem desenvolver turvação.

O desenvolvimento da névoa ou turbidez ocorre devido à tendência de proteína e polifenóis se agregarem. Este tipo de turvação pode ser induzido por duas principais causas naturais, em ordem cronológica:

- ✓ Turbidez produzida pelo frio, conhecida como “chill haze”
- ✓ Turbidez produzida pela ação do tempo, denominada “permanent haze”

Determinados complexos que primeiramente provocam turbidez à frio, normalmente provocarão turbidez permanente no futuro. As formações de complexos polifenol-proteína, através de ligações fracas de hidrogênio, são favorecidas com o resfriamento, “chill hazes” (KUNZE, 1979). “Chill hazes” é definido como sendo uma turvação coloidal que aparece à baixas temperaturas e dissolve-se novamente quando aquecida acima de 20°C. Com o tempo a “chill hazes” tornam-se insolúveis mesmo à temperaturas mais elevadas, tem-se então “permanent hazes”.

As pontes de hidrogênio são formadas a partir do hidrogênio do grupo hidroxil fenólico e o oxigênio da cadeia peptídica da proteína. Na Figura 9 tem-se um esquema de como ocorre a interação entre proteína e polifenol e complexo formado através de pontes de hidrogênio.

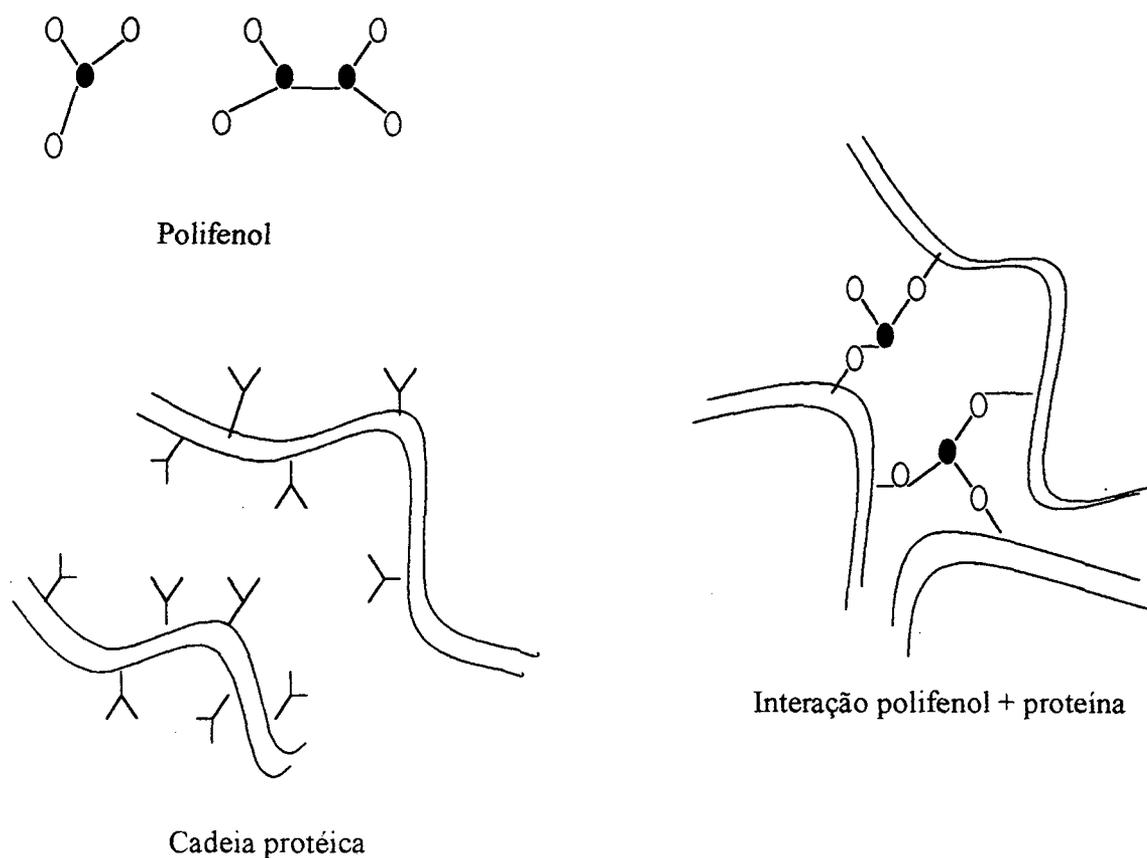


Figura 9 - modelo de polifenol e proteína e a rede formada por suas interações através de pontes de hidrogênio

Fonte: Van Buren (1990).

Temperaturas altas aumentam a velocidade de dissociação das partículas, reduzindo seu tamanho. No resfriamento a re-agregação toma lugar, restaurando o nível de névoa original.

Este ciclo de temperaturas, normalmente causado pelo transporte e armazenamento, torna a névoa cada vez menos solúvel à temperaturas moderadas. Ou seja, a cerveja estocada por longo período (sem refrigeração) passa a apresentar névoa insolúvel, conhecida como *permanent haze*, formadas por ligações covalentes, portanto ligações mais fortes.

A névoa causada por tanino (polifenol) é formada vagarosamente, sua formação é acelerada pelo baixo pH e altas temperaturas de estocagem (VAN BUREN *et al.*, 1978). A névoa e a sedimentação são de coloração marrom.

Partículas de 0,3 – 1 µm de diâmetro são responsáveis pelo desenvolvimento máximo de turbidez. Partículas maiores decantam mais rapidamente e muitas vezes deixam o líquido sobrenadante clarificado. Se durante sua decantação, precursores de turbidez não forem capturados por essas partículas maiores, acabam permanecendo no suco, podendo desenvolver a névoa, com o tempo de estocagem (VAN BUREN, 1990). O mesmo fenômeno é encontrado no chope.

O aumento do tamanho das partículas ocorre através:

- ✓ Ligação covalente
- ✓ Interação eletrostática

A seguir tem-se Tabela 11 com os materiais e seus respectivos tamanhos que podem provocar turbidez no suco de maçã.

Tabela 11 - Tamanho das partículas causadoras de turbidez em suco de maçã e velocidade de decantação

Tamanho	Material	Decantação
100 a 10 micra	tecido vegetal/fungos	rápida
10 a 1 micron	leveduras/bactérias	muito lenta
1 micron	complexo (proteína+tanino)	muito lenta
0,01 micron	polissacarídeos	muito lenta
0,001 micron	proteína e tanino	não decanta (solução verdadeira)
0,0001 micron	sais e açúcares	não decanta (solução verdadeira)

Fonte: Petrus (1997)

Os polifenóis apresentam propriedades importantes para a cerveja ou chope:

- ✓ Confere sabor adstringente;
- ✓ Pode combinar e precipitar com complexos protéicos;
- ✓ Oxidam-se formando compostos de cor marrom-avermelhada;
- ✓ Quando combinados com sais de ferro, formam compostos de coloração escura.

Por estas propriedades serem indesejáveis no produto final há necessidade de se restringir a quantidade de polifenol, ainda durante o processamento da cerveja.

A formação da névoa é favorecida pelos fatores:

- ✓ Ciclos de temperatura
- ✓ Oxidação da cerveja
- ✓ Íons metais pesados
- ✓ Movimentação da cerveja/ chope
- ✓ Luz

A temperatura de estocagem exerce sem dúvida, grande influência na formação da névoa, já que um aumento na temperatura aumenta a razão da reação. Portanto pode-se deduzir que a pasteurização acelera a formação da névoa coloidal (KUNZE, 1979).

3.3.3 “Fouling” das membranas orgânicas causados por polifenóis e polissacarídeos

Como já descrito anteriormente, uma das maiores limitações para o definitivo sucesso da tecnologia de separação com membranas no setor industrial é o “fouling”.

Estudos detalhados sobre os mecanismos de “fouling” das membranas orgânicas causados por polissacarídeos e polifenóis são relativamente raros. (CZEKAJ et al, 2001).

Durante a filtração de uma solução de origem biológica, o “fouling” da membrana pode ser causado pela constrição no tamanho do poro, obstrução do poro ou deposição de células, fragmentos de célula e ou outras partículas, tanto macromoléculas como agregados, sobre a superfície da membrana, resultando na redução do fluxo de permeado (CZEKAJ et al, 2000).

De acordo com Belfort et al (1994) o “fouling” coloidal ocorre em dois momentos: interno e externo. O “fouling” interno ocorre pela deposição ou adsorção de pequenas partículas e macromoléculas dentro da estrutura interna dos poros, causando a obstrução parcial ou total destes. O “fouling” externo é causado pela deposição de uma torta, composta por células, fragmentos de células e agregados, sobre a superfície da membrana, aumentando gradualmente sua resistência ao escoamento do fluido a ser filtrado.

Güell e Davis (1996) afirmam que “fouling” causado por proteínas não depende de seu tamanho individual, mas de sua habilidade de formar agregados.

Diferentes pesquisas foram desenvolvidas para combater o “fouling”. O fluxo tangencial é efetivo na redução da concentração da polarização na superfície da membrana. Já que a quantidade total de depósitos e sua estabilidade dentro da camada estagnada do fluido são dependentes da velocidade tangencial e da turbulência do fluido (GAN *et al.*, 1999).

Técnicas hidrodinâmicas baseadas na instabilidade dos fluxos têm sido propostas para reduzir o efeito “fouling”. A seguir são listadas algumas das principais técnicas:

- ✓ Instalação de promotores de turbulência (DA COSTA *et al.*, 1991)
- ✓ Periódicos fluxos inversos – “backflush” (JAFFRIN *et al.*, 1990¹ *apud* BLANPAIN-AVET *et al.*, 1999);
- ✓ Fluxo pulsante – “pulsating flow” (KENNEDY *et al.*, 1974² *apud* BLANPAIN-AVET *et al.*, 1999);
- ✓ Geração de regime turbulento por rotação das membranas cilíndricas (WINZELER *et al.*, 1993);
- ✓ “Infrasonic pulsing” (CZEKAJ, 2001);
- ✓ “Reversed membrane morphology” (Gan *et al.*, 2001).

¹ JAFFRIN, M. Y., GUPTA, B. B., BLANPAIN, P. Membrane fouling control by backflushing in microfiltration with mineral membranes, Proceedings of the Fifth World Filtration Congress, Nice, France, 1990, p. 479-483.

² KENNEDY, T. J., MERSON, R. L., MCCOY, B. J. Improving permeation flux by pulsed reverse osmosis, Chem. Eng. Sci. 25 (1974) 1927-1931.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente serão apresentados os materiais poliméricos e não poliméricos utilizados na preparação das membranas, nos ensaios de ultrafiltração e nas análises de eficiência do processo. Numa segunda etapa serão descritos os métodos empregados para o desenvolvimento deste trabalho.

4.1 MATERIAIS

4.1.1. Materiais utilizados na preparação das membranas

Polímeros:

- PES – Polietersulfona – BASF – Massa Molecular de 101,9 kDa
- PVDF – Polifluoretode vinilideno - Fluka
- PVP – Polivinilpirrolidona – Sigma – Massa Molecular de 10 kDa e 360 kDa

Aditivo inorgânico:

- LiCl – Cloreto de Lítio - Merck

Suporte para as membranas:

- Poliéster-Polipropileno – Viledon filter – Carl Freudenberg

Solvente:

- DMF – N’N’Dimetilformamida – Merck

Não-solvente para os polímeros:

- Água destilada

4.1.2. Materiais utilizados nos ensaios de ultrafiltração

- **chope**

As amostras de chope foram fornecidas pela Microcervejaria Lupus, localizada em Florianópolis/S.C. e pela Microcervejaria Continental, localizada em Blumenau/S.C.

As amostras cedidas pela Microcervejaria Lupus foram utilizadas somente em testes preliminares. Este chope não foi pré-filtrado com terra diatomácea.

As amostras, provenientes da Cervejaria Continental, foram obtidas em duas diferentes etapas do processamento do chope:

- ✓ Antes da etapa de filtração com terra diatomácea – codificada como CNF
- ✓ Após a etapa de filtração com terra diatomácea – codificada como CF

As amostras foram armazenadas à temperatura de -15 °C

As características do produto fornecidas pelo fabricante do chope Continental são:

chope pré-filtrado ⇒ malte, água, lúpulo e fermento

Álcool → 3,6 – 3,9% p/p

Cor → 5 – 7,0 (EBC)

pH → 3,8 – 4,5

Mosto básico → 11,6 – 12,0 °P

chope sem pré-filtração ⇒ malte, água, lúpulo e fermento. Característica de chope mais encorpado, por não ser filtrado possui algum resíduo de fermento.

Álcool → 3,6 – 3,9% p/p

Cor → 10 – 13,0 (EBC)

pH → 3,8 – 4,5

Mosto básico → 15 – 16,0 °P

- **Dextrana** – massa molecular 40.000 Da.

4.1.3. Equipamentos utilizados nos ensaios de ultrafiltração

Para a realização dos experimentos descritos neste trabalho foram utilizados dois diferentes equipamentos de ultrafiltração. Para os estudos preliminares utilizou-se a célula de fluxo perpendicular esquematizada na Figura 10, confeccionada em aço inoxidável AISI 316, com capacidade para 250 cm³ e área útil de filtração de 10,18 cm². A vantagem de se utilizar esta célula é o pouco volume de amostra necessário para que esta opere, já que a primeira etapa desta investigação teve como objetivo principal a caracterização das membranas quanto ao seu comportamento frente à permeabilidade à água destilada e ao chope.

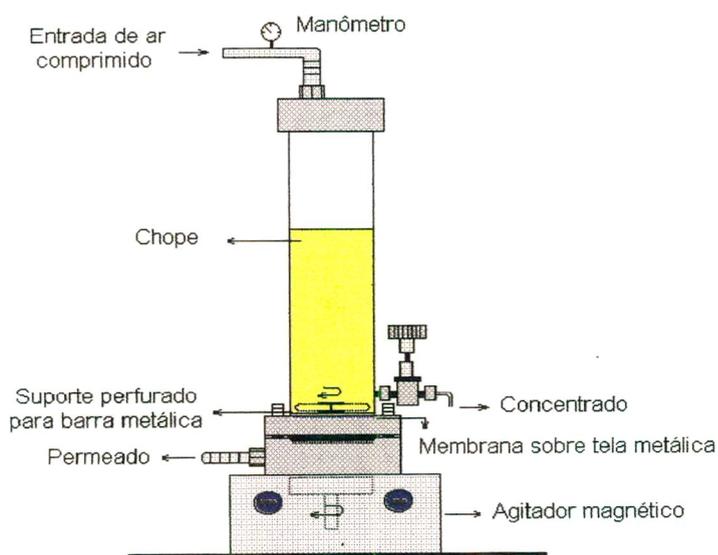


Figura 10 - Célula de ultrafiltração utilizada nos experimentos preliminares.

Numa segunda etapa, onde a preocupação maior era se ter a reprodução da realidade industrial, foi utilizado o equipamento de fluxo tangencial, esquematizado na Figura 11, também construído em aço inoxidável AISI 316. Este equipamento é composto por um tanque de

alimentação encamisado com capacidade para 5 litros, uma bomba helicoidal de deslocamento positivo acionada por motor com ajuste de diferentes velocidades, termômetro, duas células de filtração confeccionadas em acrílico transparente, manômetro, válvula micrométrica de contra-pressão e banho termostatizado.

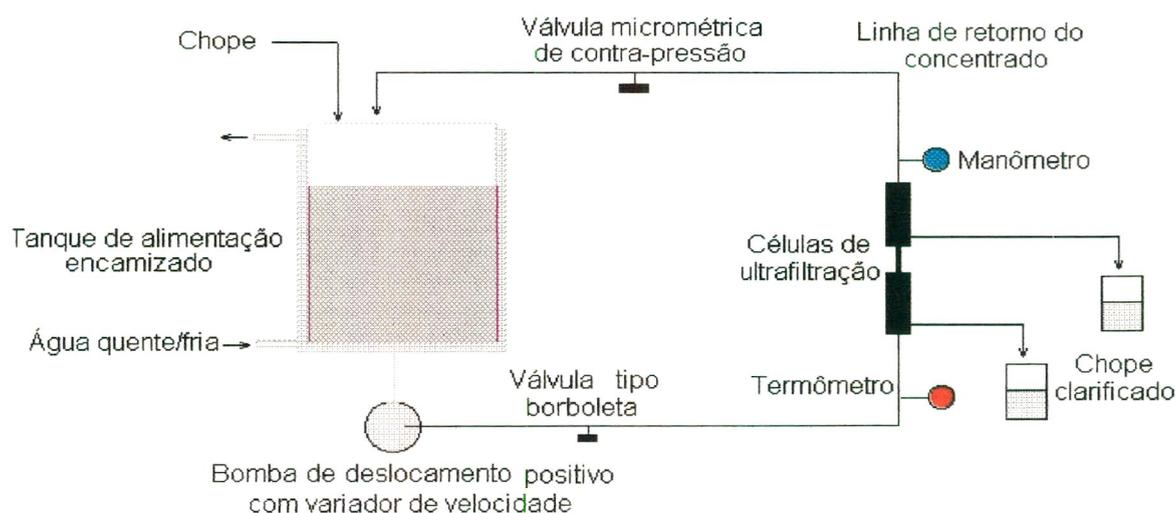


Figura 11 – Esquema do equipamento piloto de filtração tangencial utilizado na clarificação de chope.

Fonte: Modificado de Petrus (1997)

Os experimentos realizados neste último equipamento puderam ser conduzidos sob diferentes condições de operação como a variação da pressão a velocidade tangencial constante ou a condição inversa, além da possibilidade de manter os testes à temperatura pré-determinada. As duas células de ultrafiltração dispostas em série no equipamento, Figura 12, perfazem uma área filtrante total de $37,5 \text{ cm}^2$ ($18,75 \text{ cm}^2$ cada unidade) possibilitando a coleta de permeado em duplicata fornecendo, desta maneira, resultados com maior confiabilidade, já que as condições de temperatura, pressão e velocidade tangencial eram praticamente as mesmas em cada célula.

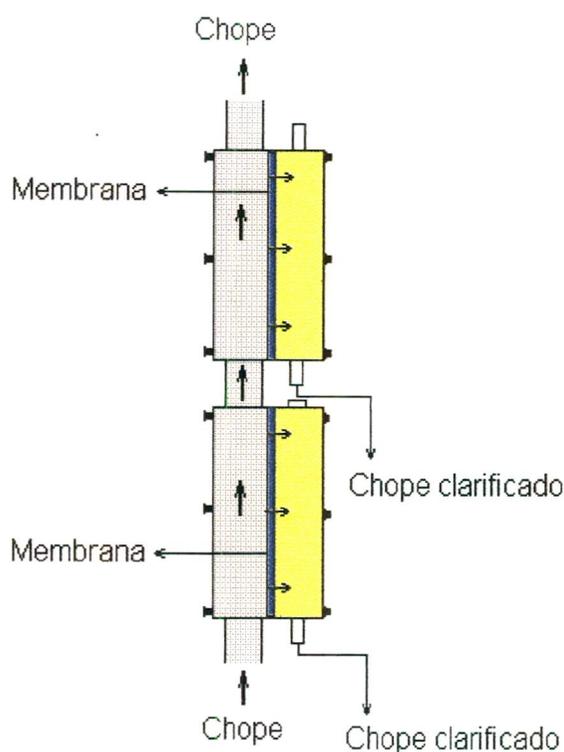


Figura 12 – Disposição das células de filtração no equipamento piloto.

Fonte: Modificado de Petrus (1997).

4.1.4. Equipamentos utilizados na caracterização das membranas

- ✓ MEV - Microscópio eletrônico de varredura – Phillips, Modelo XL-30
- ✓ FTIR – Espectrômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier – Perkin Elmer
- ✓ Balança eletrônica de precisão – Gehaka – BG 200

4.1.5. Materiais utilizados para análise de eficiência de processo

Os parâmetros utilizados para análise de eficiência de processo foram cor, turbidez, fluxo e redução de tanino obtidos para chope submetido à filtração com membranas.

O **fluxo** foi calculado através da coleta de permeado das células descritas anteriormente e pesado em balança semi-analítica.

A **cor** foi determinada a partir de leitura espectrofotométrica utilizando:

- ✓ Espectrofotômetro (UV-visível) – Hach DR/2000 – utilizando comprimento de onda 420nm (BORNEMAN, Z. et al, 1997).

Para análise de **turbidez** o equipamento utilizado foi:

- ✓ Turbidímetro – Hach modelo 2100N

Para a análise de **redução de tanino** foram utilizados:

Reagentes

- ✓ Ácido clorídrico concentrado
- ✓ Butanol

Equipamentos

- ✓ Banho termostaticado
- ✓ Espectrofotômetro (UV-visível) – Hach DR/2000 – utilizando comprimento de onda 550nm.

4.2. MÉTODOS

4.2.1 Preparação das membranas

As membranas poliméricas microporosas foram preparadas a partir de PES puro ou associado a outros polímeros: PVP em diferentes concentrações e massas moleculares, 10kDa e 360kDa. A solução polimérica foi preparada pela dissolução dos polímeros em N,N'Dimetilformamida - DMF.

As membranas foram preparadas pela técnica de inversão de fases através da coagulação de solução polimérica em banho de não solvente. As espessuras das membranas foram fixadas em 0,35 mm para todas as membranas. As etapas e condições utilizadas no preparo das membranas podem ser visualizadas na Figura 13.

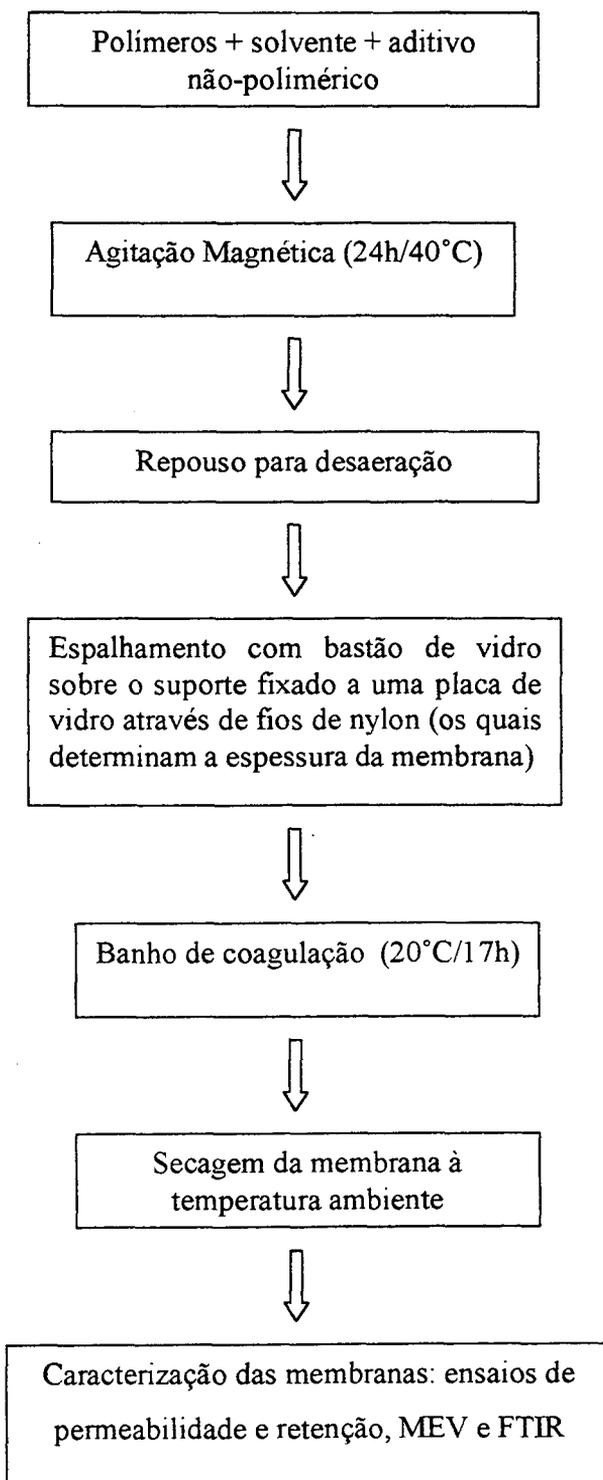


Figura 13 - Etapas e condições de preparação das membranas

Em uma segunda etapa, com o objetivo de aumentar a permeabilidade das membranas, foi adicionado DMF em diferentes percentagens ao banho de coagulação, diminuindo a diferença de potencial químico entre este e a solução polimérica. Também com o objetivo de se investigar melhores fluxos foram preparadas membranas à base de PVDF em diferentes concentrações associadas ao aditivo não-polimérico LiCl.

Na Tabela 12 é possível visualizar a composições das diferentes membranas preparadas no LABSEM – Laboratório de Separação com Membranas do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

Tabela 12 - Composição das soluções poliméricas utilizadas na preparação das membranas estudadas neste trabalho.

Membrana	Polímeros		Banho de coagulação		Aditivo inorgânico
	PES %	PVP %	água destilada %	DMF %	LiCl %
G1	12	0	100	0	0
G2	12	1 (10kDa)	100	0	0
G3	12	2 (10kDa)	100	0	0
G4	12	3 (10kDa)	100	0	0
G5	12	1 (360kDa)	100	0	0
G6	12	2 (360kDa)	100	0	0
G7	12	3 (360kDa)	100	0	0
GD20-6	12	2 (360kDa)	80	20	0
GD30-6	12	2 (360kDa)	70	30	0
GD40-6	12	2 (360kDa)	60	40	0
G9	12	0	100	0	3
G10	14	0	100	0	3
G11	16	0	100	0	3

Com a finalidade de investigar algumas composições e interações entre os polímeros apresentados na Tabela 12, foram preparadas membranas também pela técnica de inversão de fases, mas pela evaporação do solvente à temperatura ambiente.

4.2.2 Caracterização das Membranas

É de grande importância a caracterização das membranas para se obter informações sobre suas propriedades físicas, morfológicas, capacidade em reter solutos e seu comportamento durante filtração com água destilada. Neste trabalho, foram utilizadas a Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier, ensaios de ultrafiltração utilizando-se água destilada e solutos com massa moleculares conhecidas.

4.2.2.1 MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

Nesta técnica é possível obter informações sobre a morfologia da superfície e das subestruturas de membranas. É através da interação entre um feixe de elétrons de alta voltagem, emitidos pelo MEV, sobre a área a ser analisada, que se obtém as microfotografias. A partir destas, torna-se possível estudar com detalhe as diferentes morfologias das membranas.

Primeiramente, para que fosse possível a observação da secção transversal, as membranas foram cuidadosamente fraturadas em nitrogênio líquido à temperatura de aproximadamente -160°C . Todas as microfotografias apresentadas neste trabalho encontram-se sem o suporte de poliéster-polipropileno, pois a fratura não é possível mesmo à temperatura anteriormente especificada. Portanto, quando se imergiu a membrana no nitrogênio líquido, o suporte foi cuidadosamente descolado da membrana.

Numa segunda etapa as amostras das membranas foram recobertas com uma fina camada de ouro, como meio condutor de elétrons, para evitar que as características das amostras se alterassem ou ainda queimassem devido à alta voltagem empregada para a aceleração dos elétrons.

As microfotografias apresentadas neste trabalho foram todas realizadas no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.2.2.2 FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

Esta técnica consiste em medir o nível vibracional de moléculas na região do infravermelho, permitindo desta maneira avaliar os compostos presentes nos polímeros analisados e a interação entre eles.

Para estudo das membranas, foi utilizada a espectroscopia por reflexão interna devido à opacidade do material que apresenta baixa transmissão da radiação. A técnica consiste no contato da amostra com um cristal com alto índice de refração e baixa absorção na região do infravermelho. Em função do ângulo de incidência e do comprimento de onda a radiação emitida atinge uma profundidade que pode variar entre 0,1 e 5,0 μm , dependendo do comprimento de onda incidente.

O espectro foi utilizado para estudo da composição das membranas preparadas por evaporação, coaguladas e após serem utilizadas na ultrafiltração de água destilada. As análises foram feitas na Central de Análise do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.2.2.3 Ensaio de permeabilidade

A permeabilidade à água é uma das medidas mais importantes. Sua determinação é fundamental na caracterização de uma membrana. Além de permitir avaliar a sua porosidade superficial e da subestrutura, fornece informações sobre suas propriedades hidrofílicas – hidrofóbicas. Ensaio de permeabilidade à água destilada foram realizadas para todas as membranas.

A célula utilizada para esta investigação foi a especificada na Figura 10. As condições operacionais utilizados nestes testes de permeabilidade foram:

✓ Condicionamento das membranas

Antes de cada teste de permeabilidade as membranas foram condicionadas com água destilada a 1 bar por 1 hora à 30°C, sob agitação.

✓ Ensaio de permeabilidade à água

Após o registro do tempo necessário para a filtração de 20 g de água destilada, numa pressão pré-determinada, obteve-se o fluxo permeado, expresso em Kg/hm².

As pressões estudadas variaram de 1 a 5 bar, e a temperatura utilizada nesta fase preliminar foi de 30°C.

4.2.3 Ultrafiltração de chope

Os testes de Ultrafiltração de chope foram divididos nas seguintes etapas:

1. estudo da redução de tanino e cor do chope ultrafiltrado utilizando-se a célula de fluxo perpendicular.
2. seleção das membranas de melhor desempenho, considerando permeabilidade à água, clarificação e redução de tanino do produto.
3. investigação do comportamento das membranas selecionadas quanto ao fluxo permeado durante a ultrafiltração do chope CCNF e CCF, utilizando-se células de filtração perpendicular e tangencial.

4.2.3.1 Filtração Perpendicular

A célula de filtração perpendicular foi utilizada nos testes de filtração de chope com todas as membranas especificadas na Tabela 12.

As condições operacionais foram:

- ✓ Temperatura: 30°C
- ✓ Pressão: 3 bar, exceto para as membranas com PVP com massa molecular 360 kDa, onde a pressão utilizada foi de 5bar
- ✓ Com agitação aproximada de 500 rpm.

Para cada teste, após a filtração de 20ml de permeado, coletou-se amostras de chope, e procedeu-se às análises de cor e tanino.

Depois de selecionadas as membranas com melhores desempenhos quanto a redução de tanino e cor, estas foram submetidas à testes com as seguintes condições operacionais:

- ✓ Temperatura: 8°C
- ✓ Pressão: 3 bar
- ✓ Com agitação aproximada de 500 rpm.

Em tempos regulares, amostras de chope ultrafiltrado foram coletadas e pesadas em balança semi-analítica para quantificação do fluxo de permeado, expresso em Kg/hm².

4.2.3.2 Filtração Tangencial

Industrialmente, devido à grande quantidade de material a ser processado as unidades de filtração são operadas com fluxo tangencial. Desta forma, o desempenho do sistema é mais favorável no sentido de obtenção de maiores fluxos permeados. Utilizou-se, portanto, o equipamento esquematizado na Figura 11 apenas para algumas membranas selecionadas.

As condições operacionais utilizadas nestes experimentos foram:

- ✓ Temperatura: 8°C
- ✓ Pressão: 3 bar
- ✓ Velocidade tangencial: 0,64 m/s

Foram coletadas amostras em intervalos regulares de tempo, pesadas em balança semi-analítica para quantificação do fluxo de permeado, expresso em Kg/hm².

Neste equipamento foram realizadas também investigações quanto ao comportamento da membrana selecionada frente à variação de temperatura, pressão e velocidade tangencial.

Para todos os testes realizados foram coletadas amostras antes e após a ultrafiltração, a fim de obter as seguintes análises:

- ✓ Cor no comprimento de onda de 420nm
- ✓ Turbidez
- ✓ Tanino

4.2.4 Análises de Eficiência de Processo

As análises de eficiência de processo de ultrafiltração de chope foram realizadas observando-se o fluxo, a cor, turbidez e redução de tanino. As leituras de cor e turbidez para as amostras de chope antes e após a ultrafiltração foram feitas diretamente no espectrofotômetro e turbidímetro, respectivamente.

A análise de tanino foi realizada segundo Van Buren (1990) que classifica os taninos presentes na maçã como procianidinas. Power e Ryder (19--) relatam que os taninos responsáveis pela turvação coloidal no chope também são procianidinas. Estas formam cianidina, um pigmento vermelho, quando aquecidos na presença de um ácido mineral. A presença de cianidina pode ser usada como um teste semi-quantitativo para tanino no chope.

Foi preparada uma solução de ácido clorídrico/ álcool butílico, na razão de 1/5. Para este método é necessário 0,5 ml de amostra e 10 ml de solução, devidamente misturadas e aquecidas em banho de água fervente por 30 minutos e feita a leitura espectrofotométrica à 550nm (VAN BUREN, 1990).

4.2.5 Cálculo das Resistências estabelecidas durante a ultrafiltração de chope

A queda de fluxo devido à adsorção/ deposição de partículas na superfície das membranas pode ser estimada através da medida da variação da permeabilidade à água antes e após o processo. Estes resultados de permeabilidade à água, antes e após a clarificação de chope, expressa o quanto a membrana é susceptível ao “fouling”.

A razão entre o fluxo de permeado (água) e fluxo de chope clarificado permite quantificar a influência dos fenômenos responsáveis pelo declínio do fluxo permeado através da membrana.

Algumas membranas selecionadas foram testadas utilizando-se a célula de fluxo perpendicular. Primeiramente foi medida a permeabilidade à água de uma membrana nova, durante 1 hora. Em seguida, foi adicionado o chope “Continental” pré-filtrado com terra diatomácea (CF) e observou-se o comportamento do fluxo durante 1 hora. Finalmente, as membranas foram enxaguadas 10 vezes com água destilada e logo após mediu-se novamente a permeabilidade a água para verificar se o entupimento era facilmente reversível.

4.2.6 Determinação do ponto de corte da membrana G1 (12% PES)

Utilizando soluto de massa molecular conhecida foi possível determinar o ponto de corte da membrana G1 (12%PES). Este foi determinado a partir da filtração, em célula perpendicular, de solução aquosa 0,3% de dextrana de massa molecular 40.000 Da.

4.2.7 Análise Microbiológica

Uma solução de álcool 70% foi colocada em contato com a membrana e a célula de filtração perpendicular, durante 24 horas, para se obter a sanitização. Após, uma amostra de chope “Continental” sem pré-filtração foi submetida à filtração e verificou-se a capacidade de retenção de mesófilos totais, bolores e leveduras pela membrana G10 (14%PVDF e 3%LiCl).

Uma primeira amostra foi retirada após 1:30 h. de processo e uma segunda amostra após 3h., para análise de mesófilos totais, bolores e leveduras.

Para determinação da presença de mesófilos totais, bolores e leveduras nas amostras de chope antes e após a ultrafiltração, foi utilizado o método do NMP - número mais provável, de acordo com APHA (1992), pelo Laboratório de Microbiologia do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.2.8 Análise de proteína

Amostras de chope antes e após a ultrafiltração foram submetidas à análise de nitrogênio total (após convertido para proteína), segundo Kjeldahl, utilizando-se a metodologia da AOAC (1995).

O chope “Continental” não pré-filtrado, foi submetido à ultrafiltração com a membrana G10 (14%PVDF e 3%LiCl). Amostras foram coletadas após 3 horas de processo.

As análises foram realizadas no Laboratório de Análises do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE POLIVINILPIRROLIDONA – PVP, COM DIFERENTES MASSAS MOLECULARES, NAS CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS E PROPRIEDADES FUNCIONAIS DAS MEMBRANAS DE POLIETERSULFONA - PES

O polímero Polivinilpirrolidona – PVP é bastante solúvel em água, sendo utilizado como aditivo na preparação de membranas com o objetivo de aumentar sua permeabilidade sem alteração na seletividade.

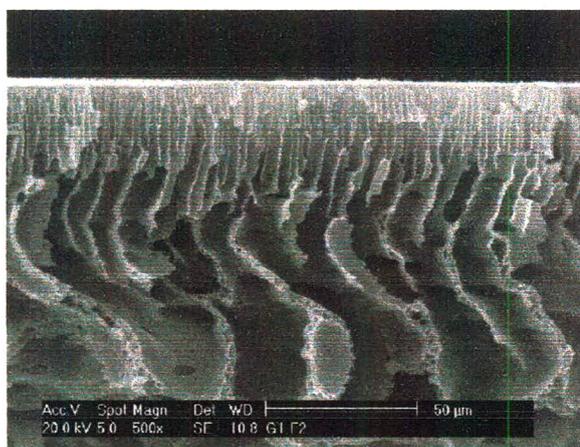
Para estudo da influência da adição de PVP com massas moleculares de 10kDa e 360kDa, em diferentes concentrações, nas características morfológicas e propriedades funcionais das membranas de PES, estas foram preparadas com as composições especificadas na Tabela 13.

Tabela 13 - Membranas e composição das soluções poliméricas.

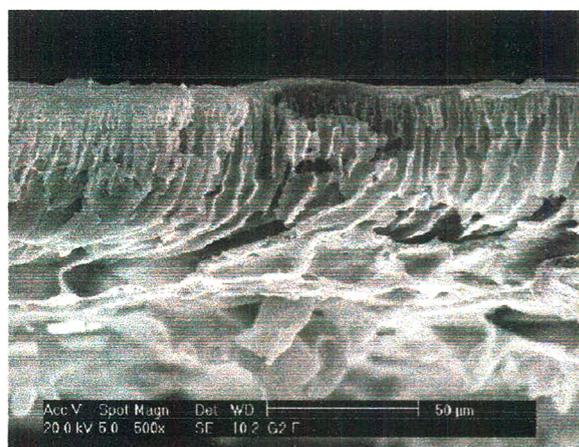
Membrana	Polímeros	
	PES %	PVP %
G1	12	0
G2	12	1 (10kDa)
G3	12	2 (10kDa)
G4	12	3 (10kDa)
G5	12	1 (360kDa)
G6	12	2 (360kDa)
G7	12	3 (360kDa)

5.1.1 Estrutura morfológica das membranas de PES e PES/PVP

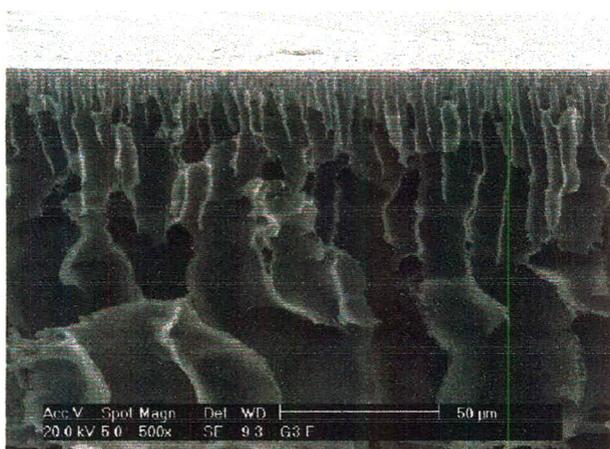
Na Figura 14 são mostradas fotomicrografias de membranas preparadas a partir de PES e também adicionada de diferentes percentagens de PVP 10kDa.



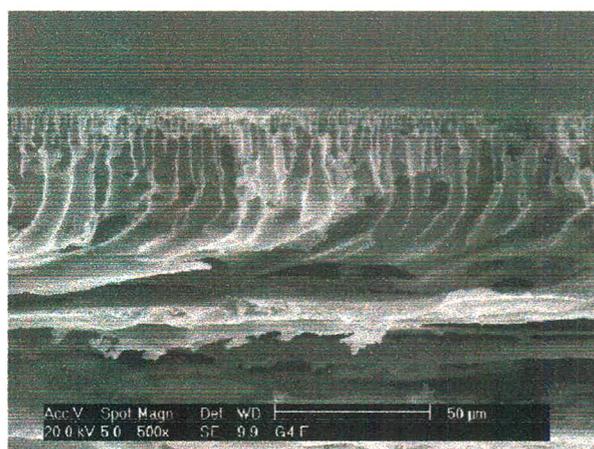
G1 – 12% PES



G2 – 12% PES 1% PVP



G3 – 12% PES 2%PVP



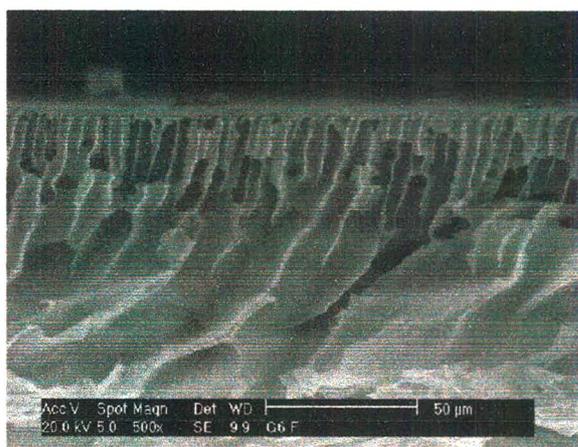
G4 – 12% PES 3%PVP

Figura 14 - Fotomicrografias das fraturas das membranas de PES e PES/PVP com massas moleculares de 10kDa.

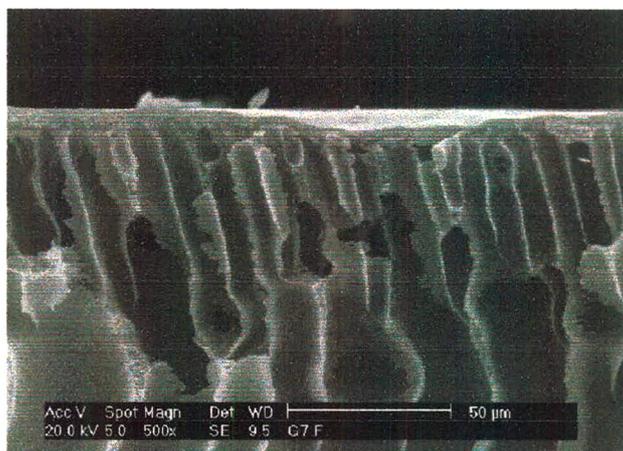
Na Figura 15 são mostradas fotomicrografias de membranas preparadas a partir de PES adicionadas de diferentes percentagens de PVP 360kDa.



G5 – 12% PES 1% PVP (360kDa)



G6 – 12% PES 2% PVP (360kDa)



G7 – 12%PES 3%PVP

Figura 15 - Fotomicrografias das fraturas das membranas de PES/PVP com massa molecular de 360kDa.

Mesmo utilizando um aumento de 10.000 vezes, obtido através do microscópio eletrônico de varredura – MEV, não foi possível observar os poros da pele filtrante das membranas. Já nas fraturas (corte transversal da membrana), como pode ser visualizado na Figura 15, foi possível observar que a adição de PVP de massa molecular 360kDa, nas concentrações 1%, 2% e 3%, provocou aumento na porosidade na subcamada das membranas de PES não ocorrendo o mesmo quando se utilizou o PVP de 10kDa, nestas mesmas concentrações, conforme visto Figura 14.

Apesar de uma maior porosidade global na membrana onde se utilizou PVP de massa molecular 360kDa, verifica-se que principalmente na membrana G7 a sua pele filtrante é mais espessa como mostra o detalhe da Figura 16.



Figura 16 - Fotomicrografia da fratura da membrana de PES adicionada de PVP 360kDa.

A pele filtrante, mais espessa e densa, oferece maior resistência ao fluxo de massa através desta. Este comportamento será comprovado pela menor permeabilidade da membrana em discussão, no item 5.1.3.

5.1.2 Verificação da permanência do PVP de massa moleculares 10kDa e 360kDa na estrutura da membrana de PES

Por ser hidrossolúvel, o PVP se difunde para o banho de coagulação, mas parte dele permanece integrado a matriz polimérica, aumentando as suas propriedades hidrofílicas (BORGES et al, 1993¹ *apud* PETRUS, 1997).

Nas membranas preparadas a partir de soluções compostas de PVP, é importante verificar se este aditivo polimérico não foi lixiviado para o banho de coagulação e durante os processos de filtração.

A ocorrência ou não de lixiviação do PVP das membranas apresentadas na Tabela 13, para o banho de coagulação ou durante os ensaios de filtração foi possível através da espectroscopia de adsorção na região do infravermelho – FTIR. Para tanto, foi necessário à preparação de membranas através da evaporação completa do solvente (DMF), obtendo a relação entre PES e o PVP através da área dos picos relativos à estes polímeros.

São mostrados na Figura 17, os espectros das membranas preparadas a partir de soluções poliméricas: G1- 12% PES, G2- 12% PES e 1% PVP (10kDa), G3 – 12%PES e 2% PVP (10kDa), G4 – 12% PES e 3% PVP (10kDa), através de inversão de fases em banho de coagulação por 17 horas (C), evaporação (E) e submetidas à filtração com água destilada por 2 horas (F) em célula de filtração perpendicular. Na Figura 18 são mostrados os espectros de FTIR das membranas: G1 - 12% PES, G5- 12% PES e 1% PVP (360kDa), G6 – 12%PES e 2% PVP (360kDa), G7 – 12% PES e 3% PVP (360kDa).

¹ BORGES, C. P.; NOBREGA, R.; HABERT, A. C. Fibras ocas de polieterimida utilizando polivinilpirrolidona como aditivo a solução polimérica. Caracterização por ESCA e análise elementar. Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros. São Paulo, p.467 – 471. ago. 1993.

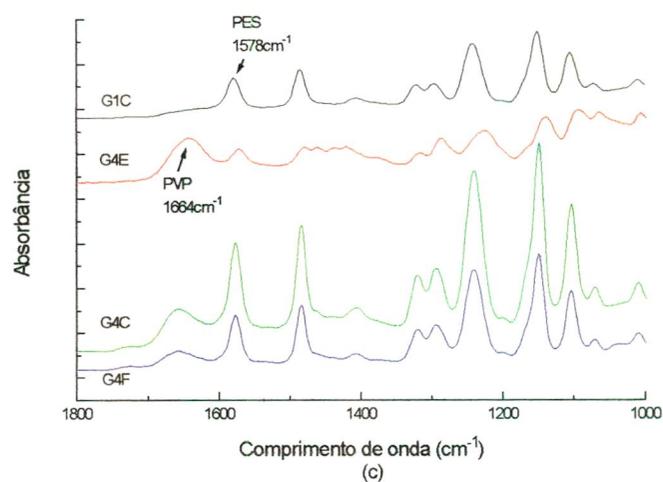
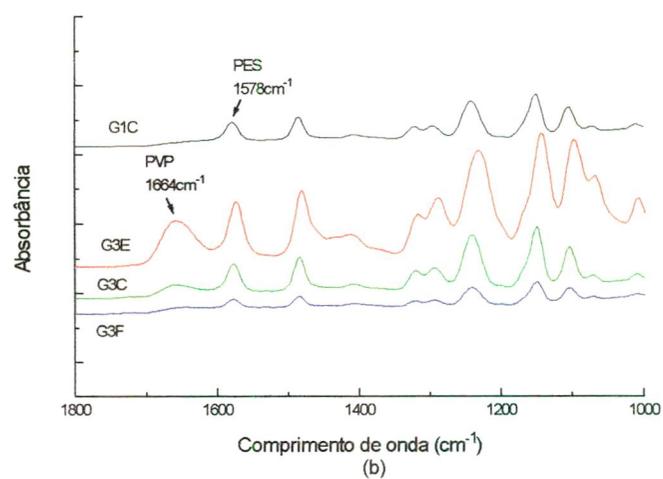
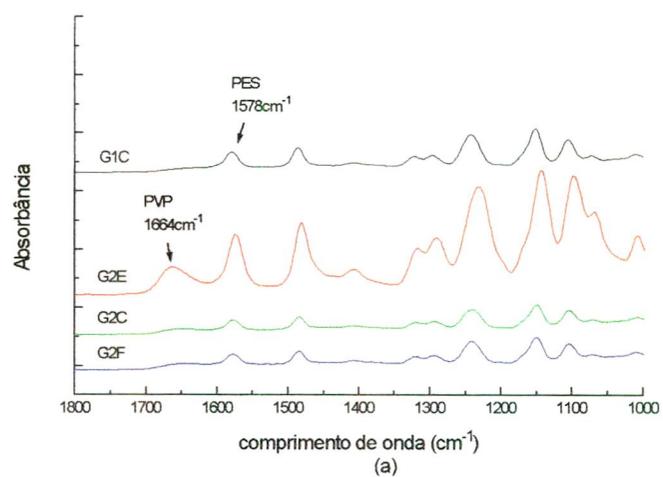


Figura 17 - Espectros de FTIR das membranas com PVP (10kDa): (a) G2; (b) G3 e (c) G4.

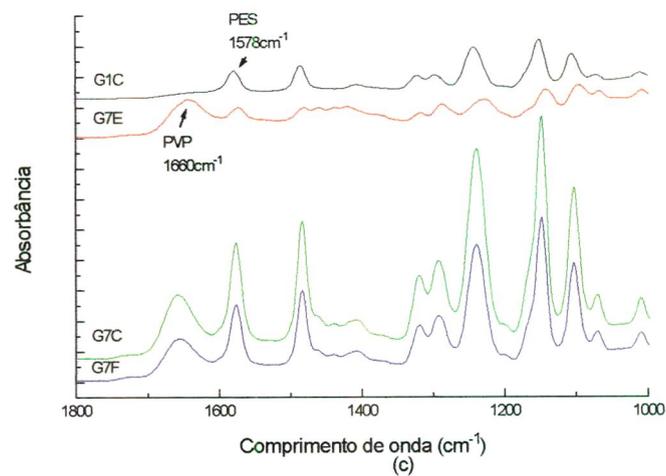
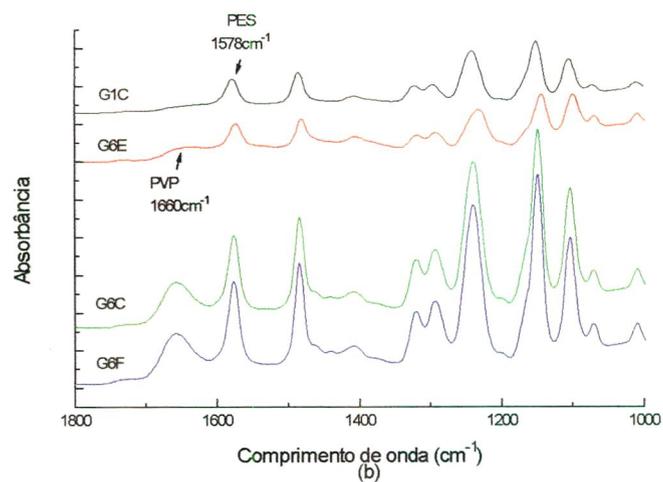
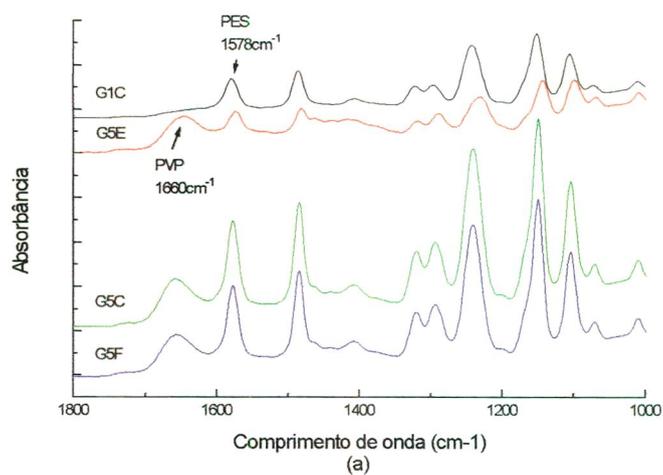


Figura 18 – Espectros de FTIR das membranas com PVP (360kDa): (a) G5; (b) G6 e (c) G7.

A partir da relação entre as áreas dos picos apresentados nos espectros de FTIR da membrana evaporada, coagulada e a utilizada na filtração de água destilada foram calculadas as perdas de PVP, das diferentes soluções poliméricas, para o banho de coagulação e durante a filtração com água destilada. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 14.

Tabela 14 – Perda de PVP 10kDa e 360kDa das soluções poliméricas para o banho de coagulação (17 horas) e durante a filtração perpendicular (2 horas).

Composição das soluções poliméricas	Perda de PVP (%)	
	Banho de coagulação (17h)	Filtração com água destilada (2h)
(G2) 12% PES 1%PVP (10kDa)	15	17.5
(G3) 12% PES 2%PVP (10kDa)	40.3	14.92
(G4) 12% PES 3%PVP (10kDa)	57.14	5.88
(G5) 12% PES 1%PVP (360kDa)	38.46	0
(G6) 12% PES 2%PVP (360kDa)	26	2
(G7) 12% PES 3%PVP (360kDa)	46.55	0

Analisando os resultados encontrados para as membranas preparadas com PVP de massa molecular 10kDa constatou-se que de maneira geral a lixiviação deste aditivo polimérico para o banho de coagulação foi maior para as soluções poliméricas com maiores concentrações deste polímero. Observou-se, também, que quando a membrana preparada a partir de solução polimérica com menor concentração de PVP (10kDa) foi submetida à filtração perpendicular com água destilada, ocorreram maiores perdas deste aditivo polimérico.

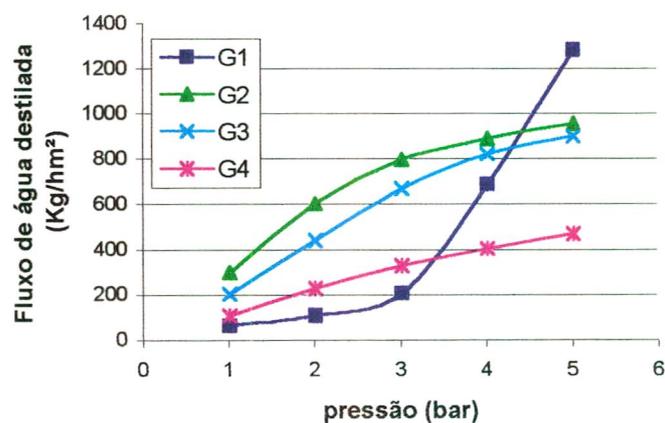
Para as membranas preparadas a partir de soluções poliméricas com PVP de massa molecular 360kDa constatou-se que todo PVP que não foi incorporado à estrutura da membrana acabou sendo lixiviado para o banho de coagulação, não havendo mais perda deste aditivo polimérico quando a membrana foi submetida à filtração perpendicular com água destilada. Este comportamento pode ser atribuído à maior massa molecular do PVP 360kDa, que facilita o seu entrelaçamento com o PES em relação ao PVP 10 kDa.

Dentre as membranas preparadas com PVP (360kDa), a G6 apresentou menor perda deste polímero, ou seja, este permaneceu em maior porcentagem na estrutura da membrana, conferindo melhor capacidade de retenção de tanino conforme foi constatado no item 5.1.3.2.

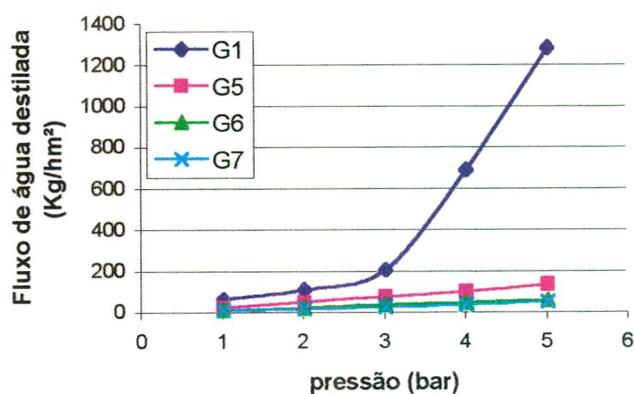
5.1.3 Propriedades funcionais das membranas de PES e PES/PVP

5.1.3.1 Permeabilidade à água

A adição de 1% de PVP - 10kDa, na solução polimérica, resultou em membranas com maior permeabilidade à água, sob baixas pressões, quando comparado com a membrana sem este aditivo. O acréscimo na concentração de PVP, entretanto, provocou uma redução no fluxo, conforme mostrado na Figura 19 (a). Quando se utilizou o PVP – 360kDa, na solução polimérica, houve redução dos fluxos permeados conforme mostrado na Figura 19 (b).



(a)



(b)

Figura 19 - Permeabilidade à água destilada, em diferentes pressões, em membranas de: (a) PES e PES/PVP -10 kDa, (b) PES e PES/PVP (360 kDa).

O PVP por apresentar propriedades hidrofílicas e, em muitos casos, promover a interconectividade entre os poros e/ou cavidades da subcamada das membranas, diminuindo a resistência hidráulica, acaba promovendo maior permeabilidade às membranas quando utilizado como aditivo polimérico. Porém esta contribuição é dependente da massa molecular e da concentração em que é adicionado.

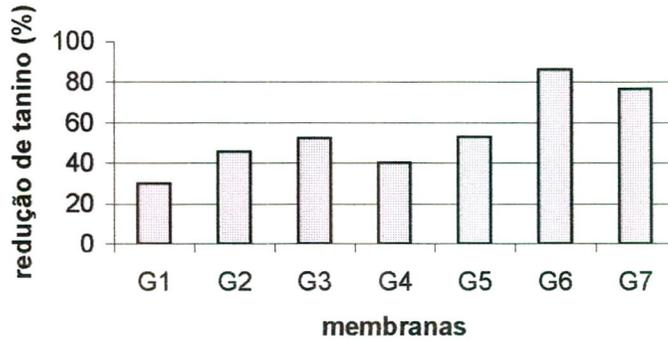
Para as membranas de PES adicionadas de PVP com massa molecular 10kDa, quanto maior a concentração deste aditivo polimérico à solução de PES, maior foi a viscosidade da solução, resultando em membranas cada vez mais fechadas. Já para as membranas de PES adicionadas de PVP com massa molecular 360kDa, o mesmo comportamento frente a adição de diferentes concentrações de PVP foi observado. Porém, obteve-se fluxos consideravelmente menores quando comparados aos fluxos das membranas de PES e PES/PVP de massa molecular 10kDa. Quando se adicionou PVP (360kDa), nas diferentes concentrações, à solução polimérica de PES, esta solução tornou-se acentuadamente mais viscosa devida não somente a concentração de PVP, mas também pela sua alta massa molecular, resultando portanto em membranas com pele filtrante ainda mais fechadas.

Quando na preparação da membrana, uma solução polimérica muito concentrada entra em contato com o banho de coagulação normalmente apresenta difusão e contra-difusão retardada. Devido aos efeitos viscosos, mesmo com as características favoráveis hidrofílicas do PVP, a água tem dificuldades em migrar para dentro da solução polimérica, apresentando deste modo coagulação da subcamada muito lenta o que favorece a formação de regiões mais esponjosas, ao contrário da formação da pele filtrante da membrana, onde a coagulação é rápida gerando superfícies mais densas. No caso das membranas de PES preparadas com PVP de massa molecular 360kDa apresentam-se ainda mais densas devido à maior proximidade das cadeias de polímero, na rede polimérica.

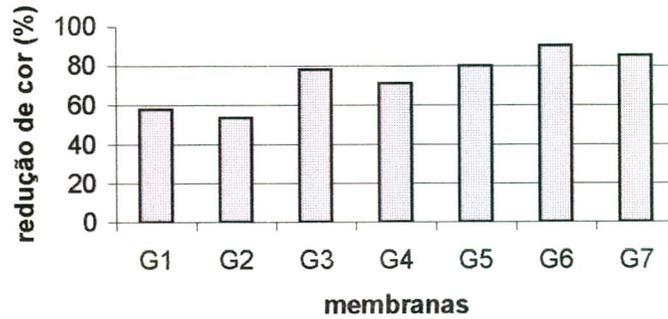
5.1.3.2 Redução de tanino e cor nas amostras de chope através de filtração perpendicular

Como um dos objetivos principais deste trabalho foi a clarificação e prevenção da formação de névoa no chope/cerveja, ensaios preliminares com a célula de fluxo perpendicular foram realizados para se estudar a redução de cor e tanino deste produto.

Nesta primeira etapa de investigação todas as membranas apresentadas na Tabela 13 foram testadas, utilizando amostras de chope “Lupus”. Os resultados são mostrados na Figura 20.



(a)



(b)

Figura 20 - Desempenho das diferentes membranas na: (a) redução de tanino (b) redução da cor.

As membranas preparadas com 12% de PES e 2% PVP, com massas moleculares 360kDa (G6) e 10kDa (G3) forneceram os melhores resultados na redução de tanino, 86% e 52,3%, respectivamente. Para a membrana sem PVP (G1) obteve-se 30% de redução de tanino.

Bornemam (1997) em estudo na remoção de polifenol em suco de maçã, utilizou membranas preparadas a partir de soluções poliméricas compostas por A: 22,5 % de PES e 7,5% de PVP (360 kDa), B: 22,5 % de PES e 5,0 % de PVP (360kDa), C: 17,5 % PES e 5% PVP,

sendo todas adicionadas de 5,0% de água e 1-metil-2-pirrolidona (NMP). Para remoção de polifenol as membranas A, B, C obtiveram 35%, 34% e 40%, respectivamente.

Segundo Vernhet (1996) a forte afinidade de membranas adicionadas de PVP com os taninos, pode ser atribuída à característica básica de sua polaridade na superfície que reflete suas habilidades para incorporar hidrogênio ácido assim como o hidrogênio dos grupos hidroxil do tanino, para formação de pontes de hidrogênio.

Pode-se observar através da figura 20, que a adição PVP de maior massa molecular às membranas de PES, G5, G6 e G7 conferiram maior capacidade de redução de tanino e cor, porém, conforme discutido anteriormente, apresentaram permeabilidade muito baixa.

Com o objetivo de elevar a permeabilidade da membrana G6, sem redução na capacidade de retenção de tanino, foi estudada a adição de diferentes porcentagens de solvente, DMF, no banho de coagulação. A solução polimérica foi composta de 12% de PES e 2% PVP (360kDa). Os resultados são apresentados e discutidos no item 5.2.

5.1.3.3 Determinação do ponto de corte da membrana G1

Para determinação do ponto de corte da membrana G1 (12%PES) foi preparada uma solução aquosa 0,3% de dextrana de massa molecular 40.000 Da. Esta solução foi submetida à filtração perpendicular. As condições operacionais utilizadas neste teste foram:

- ✓ temperatura = 27°C
- ✓ pressão = 2bar
- ✓ sem agitação

Foi constatada a retenção de 90% de dextrana de massa molecular 40.000 Da pela membrana G1, portanto esta caracteriza-se como sendo de ultrafiltração.

5.2 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE SOLVENTE NO BANHO DE COAGULAÇÃO NA MORFOLOGIA E NA FUNCIONALIDADE DAS MEMBRANAS DE POLIETERSULFONA /POLIVINILPIRROLIDONA – PES /PVP

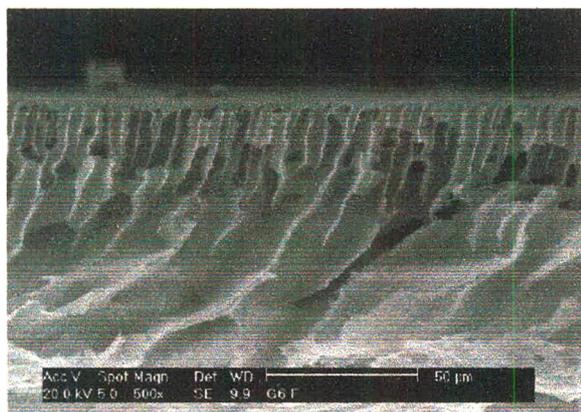
Neste experimento, as membranas foram preparadas a partir de uma solução contendo 12% de PES e 2% de PVP de massa molecular 360 kDa e coaguladas em banhos com diferentes concentrações de DMF, como mostrado na Tabela 15.

Tabela 15 - Composição das soluções poliméricas e do banho de coagulação.

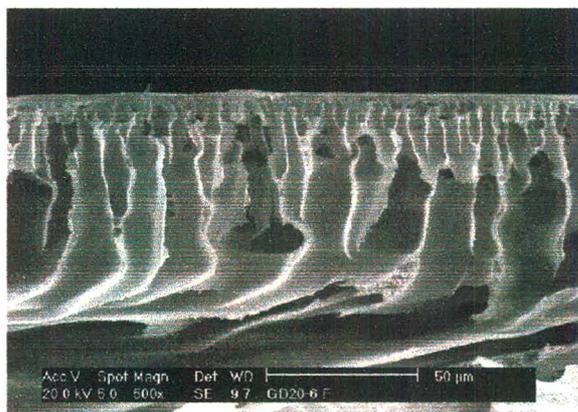
Membrana	Polímeros		Banho de coagulação	
	PES %	PVP %	água destilada %	DMF %
G6	12	2	100	0
GD20-6	12	2	80	20
GD30-6	12	2	70	30
GD40-6	12	2	60	40

5.2.1 Estrutura morfológica das membranas de PES e PES/PVP preparadas a partir da adição de DMF ao banho de coagulação

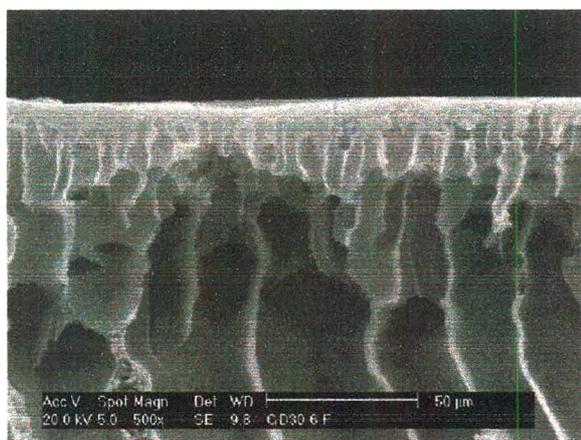
A taxa de entrada de não-solvente (água destilada) na solução polimérica e saída de solvente, DMF, da mesma é um dos fatores determinantes para a formação de poros na membrana. Ou seja, a diferença de potencial químico entre o solvente e o não solvente, influenciará na morfologia da membrana. Com a adição de DMF ao banho de coagulação tem-se redução na taxa de difusão e contra difusão, proporcionando uma coagulação da solução polimérica mais lenta, o que resulta na entrada de maior quantidade de não solvente. Desta forma, têm-se membranas com subcamada mais porosa, como mostrado na Figura 21.



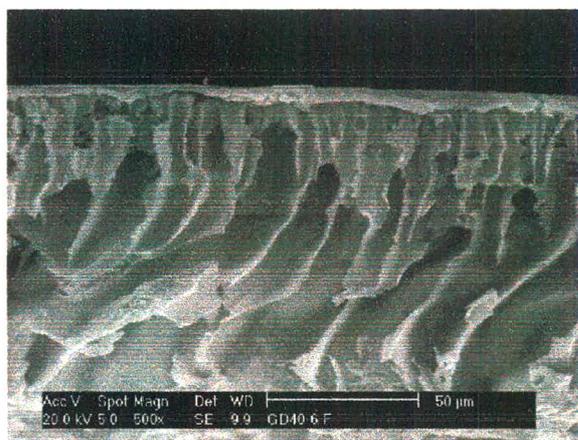
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 21 - Fotomicrografia das fraturas das membranas preparadas a partir de solução polimérica com 12% de PES e 2% de PVP (360kDa) coaguladas em banho com: a- 0% DMF (G6), b- 20% DMF (GD20-6), c- 30% DMF (GD30-6), d- 40% DMF (GD40-6).

5.2.2 Propriedades funcionais das membranas de PES/PVP preparadas a partir da adição de DMF ao banho de coagulação

5.2.2.1 Permeabilidade à água

A adição de DMF ao banho de coagulação no preparo das membranas a partir de solução polimérica 12% de PES e 2% de PVP (360kDa) resultou em uma maior porosidade também na superfície da membrana quando se adicionou até 30% de DMF ao banho de coagulação, o que pode ser verificado através da Figura 22 onde são mostrados os fluxos de água.

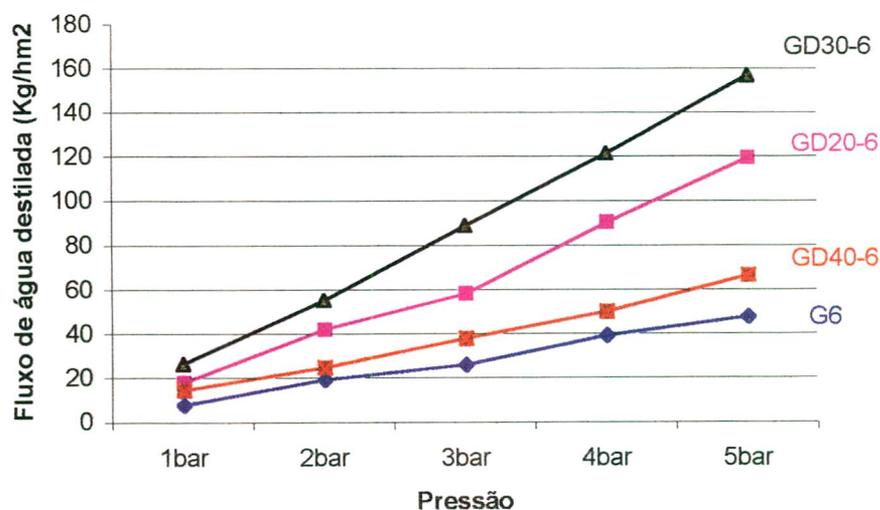


Figura 22 - Fluxo de água destilada das membranas preparadas a partir de solução polimérica com 12% PES e 2% PVP (360kDa) coaguladas em banhos de imersão com diferentes percentagens de DMF em função da pressão utilizada no processo.

Observa-se que houve um aumento no fluxo de água destilada das membranas preparadas com banho composto de até 30% de DMF, ocorrendo uma redução neste fluxo quando se utilizaram 40%. A camada superficial mais espessa da membrana GD40-6, conforme pode ser observado na Figura 21 (d), confere maior resistência ao fluxo de massa. Um aumento, seguido de um decréscimo no fluxo, quando se acresce a quantidade de DMF no banho de coagulação,

também foi observado por Carvalho (2001). Ressalte-se que para todas as membranas, verificou-se um comportamento linear entre o fluxo permeado e a pressão.

Na figura 23 podemos observar o lado oposto à superfície filtrante da membrana, 12% PES e 2% PVP preparada em banho de coagulação com 40% DMF, que foi descolada do suporte de poliéster-polipropileno.

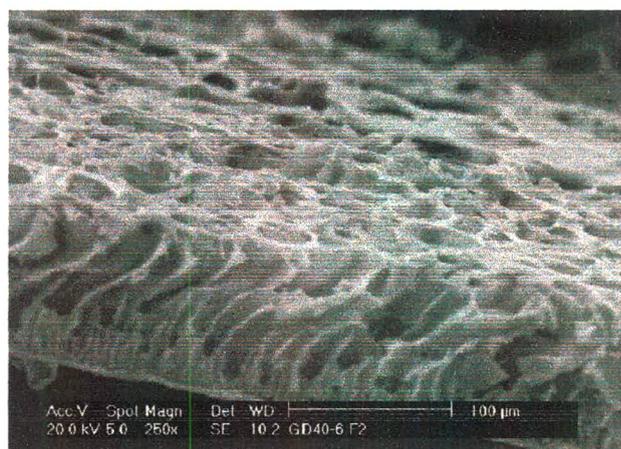
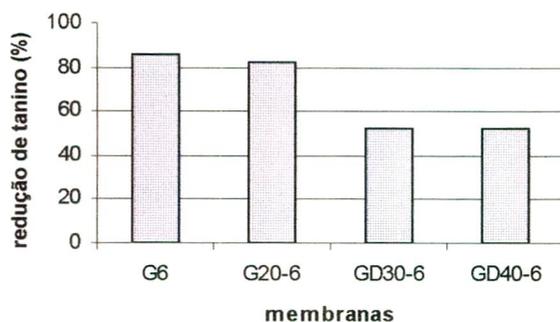


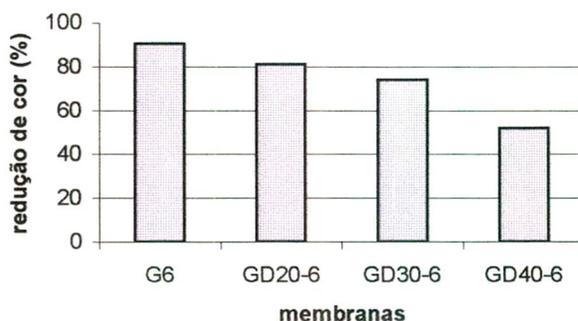
Figura 23 - Fotomicrografia das fraturas das membranas de 12% PES e 2% de PVP (360kDa) preparadas em banho de coagulação com 40% de DMF.

5.2.2.2 Redução de tanino e cor nas amostras de chope através de filtração perpendicular

Quando ultrafiltrou-se o chope, tipo “pilsen”, fornecido pela Microcervejaria “Lupus”, com as membranas relacionadas na Tabela 15, resultados satisfatórios foram obtidos, no que diz respeito a redução de tanino e cor, conforme mostrado na Figura 24.



(a)



(b)

Figura 24 - Desempenho das diferentes membranas na: (a) redução de tanino. (b) redução da cor.

O aumento da permeabilidade da membrana G6 obtido pela adição de 30% e 40% de solvente (DMF) no banho de coagulação, influenciou de maneira mais significativa na perda de sua capacidade de redução de tanino. A maior permeabilidade à água da membrana GD30-6 e sua menor capacidade de retenção de tanino, comparada com a membrana GD40-6, onde obteve-se baixa permeabilidade e praticamente a mesma retenção de tanino que GD30-6, leva a acreditar que houve a formação de poros de mesmo diâmetro, porém em maior quantidade, na pele filtrante da membrana GD30-6.

Quando se observa o comportamento de GD20-6, em relação à boa permeabilidade e elevada redução de tanino, tem-se provavelmente uma membrana de poros com pequenos diâmetros, mas provavelmente em grande número.

5.3 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE PVDF NA PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS ADICIONADAS DE LiCl

Continuando a investigação no preparo de membranas para ultrafiltração, nestes experimentos foram preparadas membranas a partir de soluções com diferentes concentrações de PVDF em DMF com adição de 3% de LiCl, seus respectivos fluxos de água destilada à 8°C, obtidos após 1 hora de filtração perpendicular utilizando 3 bar de pressão são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Composição das soluções poliméricas e dados de fluxo de água destilada.

Membrana	PVDF (%)	LiCl (%)	Fluxo de água destilada (Kg/hm ²)
G9	12	3	7444,54
G10	14	3	531,07
G11	16	3	64,83

O LiCl é um sal normalmente utilizado com o objetivo de aumentar a porosidade das membranas. Durante a etapa de coagulação a presença de LiCl na solução polimérica altera a cinética e o equilíbrio termodinâmico do sistema polímero - solvente - não-solvente. Os sais, de uma maneira geral, não permanecem na estrutura final da membrana, sendo lixiviados para o banho de coagulação (PETRUS, 1997).

5.3.1 Propriedades funcionais das membranas de PVDF e LiCl

5.3.1.1 Permeabilidade à água destilada

Analisando a Tabela 16 e Figura 25, pode-se observar que o aumento na concentração de PVDF na solução polimérica, tende a formar membranas mais resistentes ao fluxo de água destilada.

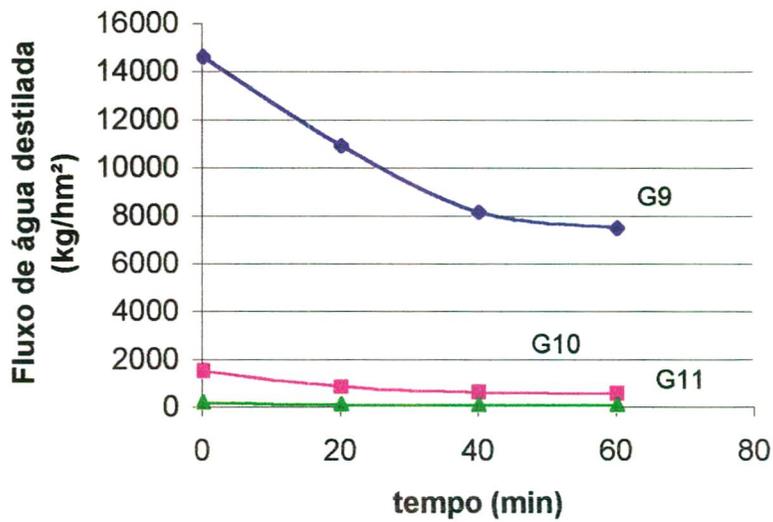


Figura 25 - Efeito do aumento da concentração de PVDF no fluxo de água, para as membranas com 3 % LiCl.

Na preparação de G11, esta apresentou solução polimérica muito mais viscosa que G10 e G9, retardando o processo de difusão do solvente, DMF, e contra-difusão do não solvente, água, durante a etapa de separação de fases e coagulação do polímero. A concentração elevada de PVDF na solução faz com que esteja mais próxima da coagulação, desta forma, menores quantidades de solvente e não solvente precisam se difundir, para que a coagulação aconteça. Portanto, há formação de superfícies filtrantes muito densas como consequência de uma rede polimérica mais fechada.

5.3.1.2 Efeito do aumento de concentração de PVDF no fluxo de chope clarificado

Utilizando a célula de filtração perpendicular na clarificação de chope sem pré-filtração através das membranas G9, G10 e G11 obteve-se fluxos muito próximos, conforme pode ser visualizados na Figura 26.

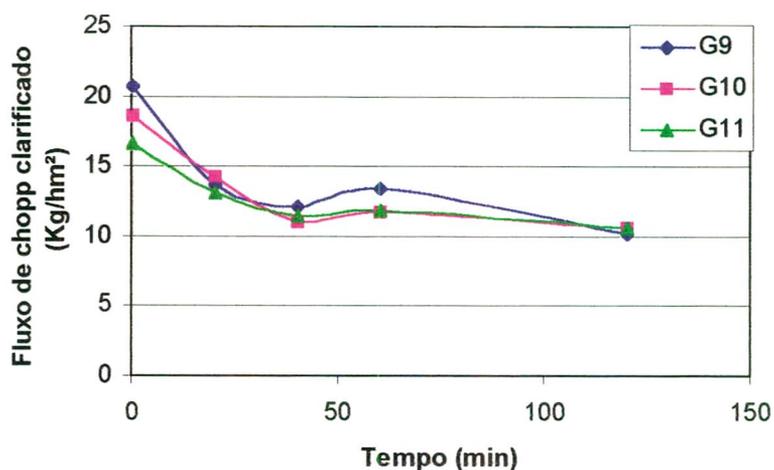


Figura 26 - Efeito do aumento da concentração de PVDF no fluxo permeado de chope com as membranas com 3% LiCl.

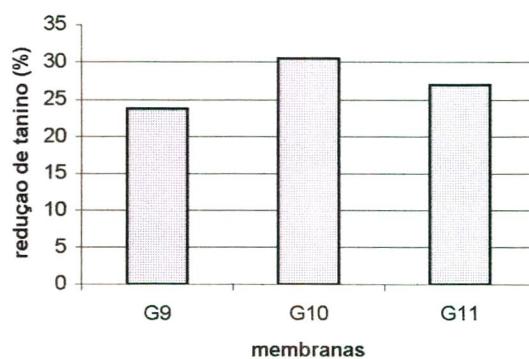
Os efeitos da zona de polarização e o do “fouling” sobre o fluxo de chope clarificado foram praticamente os mesmos para G9, G10 e G11, independente das concentrações de PVDF utilizadas no preparo destas membranas.

A deposição de macromoléculas sobre a membrana é inevitável neste tipo de filtração perpendicular, onde não há arraste de material depositado, impedindo o fluxo permeado. Esta nova resistência estabelecida impede a obtenção de fluxos mais altos. Apesar da grande diferença da permeabilidade à água entre as membranas G9 e G11, determinadas no item 5.3.1.1, estas apresentaram praticamente o mesmo fluxo de chope clarificado.

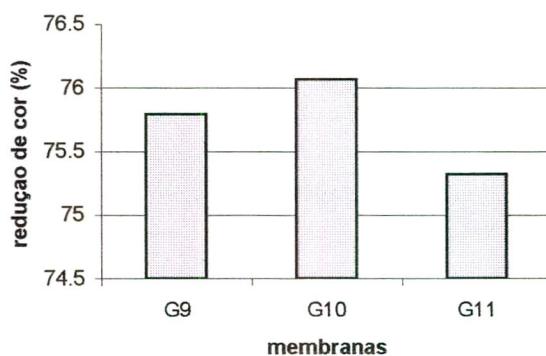
5.3.1.3 Redução de tanino e cor nas amostras de chope através de filtração perpendicular

Ensaio preliminares com a célula de fluxo perpendicular foram realizados a fim de estudar a redução de cor e tanino deste produto através das membranas de PVDF.

Nesta primeira etapa de investigação todas as membranas da Tabela 16 foram testadas, utilizando amostras de chope “Continental” sem pré-filtração, os resultados podem ser visualizados na Figura 27.



(a)



(b)

Figura 27 - Desempenho das diferentes membranas na: (a) redução de tanino. (b) redução da cor.

Analisando a Figura 27 (a) e (b), pode-se observar que através do uso da membrana G10 foram obtidos melhores desempenhos quanto à remoção de tanino e redução de cor. O diâmetro e a distribuição de seus poros foram mais favoráveis na obtenção de chope clarificado, possuindo melhor capacidade em reduzir, em índices consideráveis, os parâmetros analisados neste trabalho, como redução de tanino e cor.

5.4 CLARIFICAÇÃO DE CHOPE

Após análise de permeabilidade, caracterização morfológica e desempenho das membranas da Tabela 13, 15 e 16 em função da redução de tanino e cor do chope, algumas delas foram selecionadas para estudo complementar.

Nesta etapa do trabalho foram observados os comportamentos das membranas frente à filtração perpendicular e tangencial de chope pré-filtrado e sem pré-filtração.

As características do chope fornecido pela Microcervejaria Continental, utilizado nestes testes, podem ser visualizadas na Tabela 17.

Tabela 17 - Chope não filtrado e pré-filtrado com terra diatomácea e suas respectivas características de cor, tanino e turbidez.

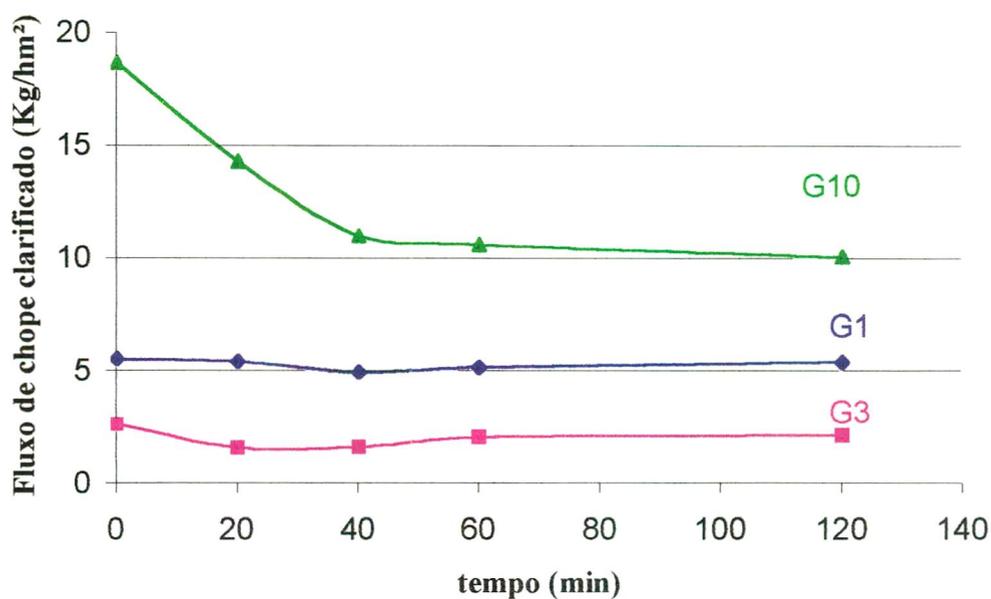
chope "Continental"	Não filtrado (CNF)	Filtrado (CF)
Cor (420nm)	2,282	1,405
Tanino (550nm)	0,204	0,189
Turbidez	381 NTU 92,4 EBC	63,8 NTU 15,57 EBC

5.4.1 Clarificação do chope utilizando filtração perpendicular

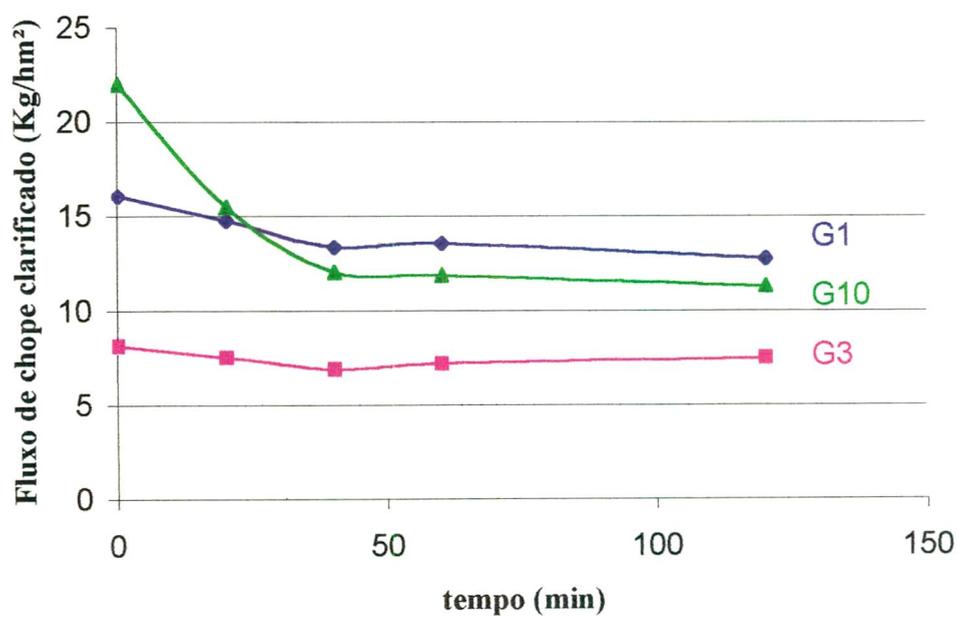
A filtração perpendicular foi realizada nas seguintes condições operacionais:

- ✓ temperatura = 8°C
- ✓ pressão = 3bar
- ✓ com agitação

Primeiramente, submeteu-se o chope "Continental" sem nenhum tipo de pré-filtração (CNF) e filtrada (CF) com terra diatomácea, à filtração perpendicular utilizando as membranas G1 (12% PES), G3 (12%PES e 2% PVP – 10kDa) e G10 (14% PVDF e 3% LiCl). O comportamento do fluxo de chope clarificado pode ser visualizado na Figura 28.



(a)



(b)

Figura 28 – Fluxo de chope clarificado através das membranas G1, G3 e G10 em filtração perpendicular de chope: (a) sem pré-filtração (CNF) e (b) pré-filtrado (CF).

Os resultados apresentados na Figura 28 (a), mostram que o fluxo de chope clarificado foi maior para membrana G10 correspondendo a 10 Kg/hm^2 . Para esta mesma membrana houve maior redução na taxa de fluxo permeado, alcançando a estabilidade somente com 40 minutos de filtração. O mesmo comportamento foi constatado utilizando chope filtrado, Figura 28 (b). Este comportamento pode ser resultado de uma maior compactação devido a compressão mecânica e/ou "fouling". As membranas G1 e G3 apresentaram fluxos mais baixos no processo de filtração utilizando chope sem pré-filtração, como mostrado na Figura 28 (a).

Observando a Figura 28 (b) o maior fluxo de chope clarificado foi obtido com a utilização da membrana G1, correspondendo a $12,69 \text{ Kg/hm}^2$.

Pode-se constatar que a pré-filtração, utilizando terra diatomácea pouco contribuiu para o aumento do fluxo, quando se utilizou a membrana G10 em fluxo perpendicular. Já para as membranas G1 e G3 a remoção de macromoléculas, com a utilização de terra diatomácea, foi mais significativo no aumento do fluxo de chope clarificado em filtração perpendicular.

Em trabalho desenvolvido por Gan *et al.* (1997), utilizando célula de filtração perpendicular de cerveja através de membranas cerâmicas, foram realizadas análises enzimáticas para identificação dos compostos responsáveis pela obstrução dos poros da membrana. Os carboidratos foram importantes, principalmente as pentosanas, glucanos e proteínas hidrofílicas (precursoras de névoa). Traços de minerais (Ca^{2+} , Cu^{2+}) também desenvolveram um importante papel na interação entre os causadores de "fouling" na superfície da membrana.

Como visto anteriormente o PVP presente na constituição da membrana G3, lhe confere maior capacidade na retenção de tanino, resultando em maior obstrução de seus poros. Conseqüentemente apresenta menor fluxo de chope clarificado.

Borneman (1997) em estudo para remoção de polifenol em suco de maçã, também utilizando célula de fluxo perpendicular, constatou entupimento verificado através da diminuição do fluxo permeado a partir de uma maior retenção de tanino.

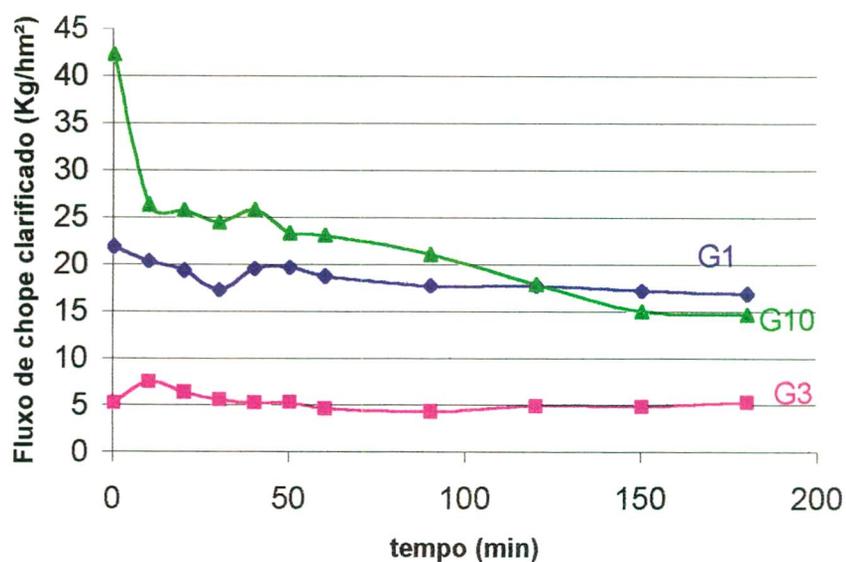
O PVP, por ser altamente hidrofílico, confere maior polaridade à membrana G3. Segundo Vernhet (1996) a adsorção de polissacarídeos diminui com aumento da polaridade devido as interações desfavoráveis entre polissacarídeos hidrofílicos e o material. O que nos permite concluir que o alto índice de "fouling" apresentado por G3, provavelmente é dado em maior grau à retenção de tanino e não por polissacarídeos.

5.4.2 Clarificação de chope utilizando filtração tangencial

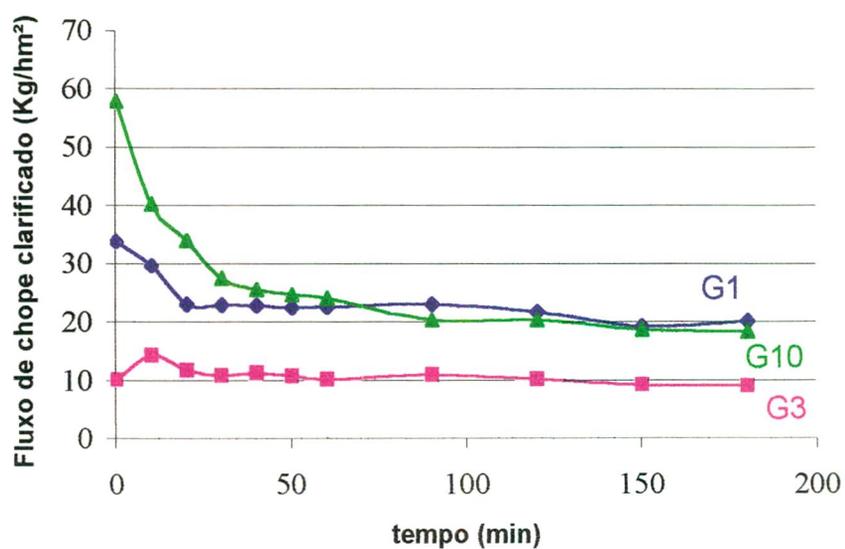
A obtenção de maiores fluxos para a filtração tangencial quando comparada com a perpendicular, está de acordo com a teoria de que o fluxo tangencial sobre a pele filtrante da membrana diminui o efeito da polarização por concentração e da camada de gel formada, arrastando as moléculas que tendem a depositar-se sobre a membrana. Deste modo, há menor resistência ao fluxo de solvente.

Na Figura 29 é possível visualizar a alta taxa de redução do fluxo permeado para a membrana G10, apresentando o mesmo comportamento utilizando chope filtrado Figura 29 (a) e sem pré-filtração Figura 29 (b), também constatado para filtração em célula de fluxo perpendicular. A filtração tangencial foi realizada nas seguintes condições operacionais:

- ✓ temperatura = 8°C
- ✓ pressão = 3 bar
- ✓ velocidade tangencial = 0,64m/s



(a)



(b)

Figura 29 – Fluxo permeado através das membranas G1, G3 e G10 em filtração tangencial de choke: (a) sem pré-filtração (CNF) e (b) pré-filtrado (CF).

Comparando a Figura 29 (a) com Figura 29 (b) constata-se que a pré-filtragem com terra diatomácea contribuiu para um acréscimo no fluxo de chope clarificado, utilizando as membranas G1, G3 e G10.

O menor fluxo e o comportamento estável de G3 mostra que o “fouling” é provavelmente estabelecido, em maior grau, no interior dos poros desta membrana, sendo difícil a remoção apenas com fluxo tangencial.

O “fouling” causado pela adsorção das partículas no interior das membranas (poros) tem sido identificado como o fator mais predominante na redução do fluxo. A presença de “chill haze” pode também, exercer importante papel na redução do fluxo, e principalmente na mudança de seletividade da membrana, com a formação de uma retentora e compressível camada, agindo como uma segunda barreira.

A membrana G1 apresentou maiores fluxos e melhor estabilidade durante a filtração tangencial de chope CF e CNF.

Gan *et al.* (2001) em estudo de clarificação de cerveja por microfiltração, obteve 7,7 Kg/hm² de fluxo de chope clarificado, em 10 horas, utilizando filtração tangencial com membrana cerâmica, poro de diâmetro nominal 0,5µm, na temperatura de 10°C ± 0,9 e pressão 0,8 bar.

Propriedades das membranas incluindo mudanças nas características da pele filtrante, tamanho de poro e estrutura destas, influenciam no fluxo, “fouling” e características de separação. Segundo Gan *et al.* (2001), no caso da microfiltração da cerveja, fica difícil prever o fracionamento e transporte de partículas/ macromoléculas baseando-se somente na razão partícula/ tamanho de poro, já que uma pré-seleção deve começar imediatamente a mudar com o início do “fouling” e continua a mudar devido a redução do diâmetro médio efetivo do poro, causado pelo dinâmico e contínuo “fouling”.

5.4.2.1 Análise de eficiência de processo: retenção de tanino, cor e turbidez

Para análise de eficiência de processo foram determinados parâmetros como taxa de redução de tanino, redução de cor e turbidez. A clarificação de chope sem pré-filtragem (CNF) e

pré-filtrado (CF), com as membranas G1, G3 e G10 utilizando filtração tangencial, resultados bastante satisfatórios foram obtidos, no que diz respeito aos parâmetros de qualidade considerados neste trabalho, conforme mostrados na Tabela 18.

Tabela 18 - Valores de taxa de redução de tanino, cor e turbidez correspondentes a clarificação de chope CNF e CF utilizando as membranas G1, G3 e G10, através de filtração tangencial.

Chopp	CNF			CF		
	G1	G3	G10	G1	G3	G10
Redução de tanino (%)	45	60,78	38,72	22,75	55,55	16,93
Redução de cor (%)	71,65	80,7	71,52	72,45	84,77	66,9
Cor (420nm)	0,647	0,44	0,65	0,387	0,214	0,465
Turbidez (NTU)	0,8	0,663	0,834	0,775	0,658	0,926
(EBC)	0,22	0,176	0,231	0,189	0,168	0,278

Como era esperado, a membrana G3 (12%PES e 2% PVP – 10kDa) mostrou-se mais eficiente na remoção de tanino quando comparada às demais membranas, devido a presença de material adsorvente de polifenol em sua estrutura, o PVP. Portanto o chope clarificado através da filtração tangencial com G3, partindo de CNF ou CF como alimentação, tem menor probabilidade de desenvolver névoa durante estocagem. O chope clarificado pelas membranas G1 (12% PES) e G10 (14% PVDF e 3% LiCl) apresentaram taxas de redução de tanino muito próximas, tanto para clarificação de CNF quanto para CF.

A cor é uma característica da maior importância, pois é percebida de imediato pelo consumidor. Todas as membranas estudadas nesta etapa do trabalho mantiveram suas taxas de redução de cor, utilizando CNF ou CF na filtração tangencial, o que resulta na obtenção de chope muito mais claro partindo da filtração com CF. Deve-se levar em consideração que uma redução drástica da cor, pode descaracterizar o produto. Para efeito comparativo, foi feita análise de cor, utilizando o mesmo método estabelecido neste estudo, para chope comercial, obtendo um valor correspondente 0,629 no comprimento de onda de 420nm.

De acordo com os protocolos da European Brewery Convention – EBC (1991) medidas de qualidade como a turbidez, deve corresponder a um valor abaixo de 0,8 EBC. Para todas as membranas G1, G3 e G10 utilizando tanto chope pré-filtrado (CF) como sem pré-filtração (CNF), foram obtidos valores de turbidez abaixo de 0,3 EBC.

Gan et al (2001) obteve como resultado de turbidez 0,48 EBC em 2,5 h de filtração, clarificando chope na temperatura de $2 \pm 0,9^{\circ}\text{C}$ e pressão 0,8bar através de membrana cerâmica com poro de diâmetro nominal médio $0,5\mu\text{m}$. Já na temperatura de $10 \pm 0,9^{\circ}\text{C}$, obteve 1,5 EBC de turbidez em 2,5h de filtração utilizando mesma membrana.

5.4.2.2 Estabilização biológica de chope clarificado por filtração com membrana G10 - 14% PVDF e 3% LiCl

Como descrito anteriormente, a estabilização biológica é obtida através da remoção de células de fermento ainda ativas, além de outros microorganismos que possam a vir alterar ou até mesmo deteriorar o chope pronto para consumo.

A filtração com terra diatomácea permite uma redução insuficiente de agentes deteriorantes. A utilização de membranas, além de clarificar o chope, acaba proporcionando também uma redução da carga microbiana, conforme pode ser visualizado na Tabela 19. Para o teste de redução de mesófilos totais, bolores e leveduras foi utilizada a membrana G10 (14% PVDF e 3% LiCl) à 8°C , empregando-se pressão de 3 bar em célula de filtração perpendicular.

Tabela 19 - Valores de mesófilos totais, bolores e leveduras em amostras de chope antes e após a ultrafiltração com a membrana G 10.

Amostra analisada	Bolores e Leveduras	Contagem de Mesófilos Totais
chope CNF	80 UFC/ml	< 1,0 UFC/ml
chope c/ 1h30' de filtração c/ G10	30 UFC/ml	< 1,0 UFC/ml
chope c/ 3h de filtração c/ G10	5,5 UFC/ml	< 1,0 UFC/ml

A membrana G10 mostrou-se eficiente na redução de microorganismos no chope clarificado, principalmente após 1h30 minutos de filtração.

5.4.2.3 Determinação de nitrogênio total em chope clarificado por filtração com membrana G10 - 14% PVDF e 3% LiCl

Como visto anteriormente, o conteúdo de nitrogênio total, posteriormente convertido para proteína, pode variar entre 8 – 16%, porém somente uma terça parte dessas proteínas passam para o produto final. Proteínas de mais de 30 aminoácidos, não são assimilados pelas leveduras, apresentam-se no mosto e na cerveja complexados com polifenóis ou carboidratos e, em excesso, podem produzir turbidez protéica no produto final. Há outra categoria de peptídios neutros, que são benéficos, pois quando associam-se aos carboidratos e às substâncias amargas do lúpulo, melhoram a estabilidade da espuma da cerveja.

Utilizando filtração perpendicular com membrana G10, a partir de chope “Continental” sem pré-filtração (CNF). Em análise físico-química determinou-se a quantidade de proteína no chope (CNF) e chope clarificado, os resultados podem ser visualizados na Tabela 20.

Tabela 20 - Quantidade de proteína no chope (CNF) e clarificado pela membrana G10 com 3 horas de filtração perpendicular

chope	Proteína (N total x 6,25)
Sem pré-filtração (CNF)	0,50g/100ml
Clarificado com membrana G10 c/ 3h de processo	0,35g/100ml

Observa-se pela Tabela 20, que houve redução de 30% na quantidade de nitrogênio total na filtração tangencial de chope (CNF) através de membrana G10.

Segundo Gan et al (2001), a filtração de cerveja através de membranas deve reter partículas coloidais como células de fermento e precursores de “chill hazes” ou complexo tanino + proteína, e permear parte das macromoléculas solúveis como carboidratos e proteínas hidrofóbicas. Estas últimas, geralmente possuem alta massa molecular e contribuem significativamente para a formação de espuma na cerveja ou chope. A legislação brasileira permite a adição de estabilizantes de espuma para o chope e a cerveja, porém restringe a utilização de antioxidantes para o chope.

5.4.3 Comparação entre o índice total e o índice devido ao “fouling” para algumas membranas

Para determinação do índice total, devido à polarização e “fouling”, e o índice referente somente ao “fouling” foram medidos fluxos de água destilada, antes e após o processamento, além do fluxo permeado de chope CF, conforme apresentado na Tabela 20. A filtração perpendicular foi realizada nas seguintes condições operacionais:

- ✓ pressão = 3 bar
- ✓ temperatura = 8°C
- ✓ filtração perpendicular

Tabela 21 - Permeabilidade à água, antes e após a ultrafiltração de chope CF, fluxo de chope clarificado e índices total e devido somente ao “fouling”.

Membranas	Fluxo de água	Fluxo de	Fluxo de água	Índice Total	Índice devido
	destilada	chope	destilada	A/B	somente ao
	(kg/hm ²)	clarificado	(kg/hm ²)		“fouling”
	A	B	C		A/C
G1	161,14	12,69	89	12,7	1,8
G3	74,79	7,43	37,25	10,06	2,0
G10	250,49	12,31	129,49	20,35	1,9

Observa-se, através da Tabela 21, que a membrana G10 sofre maior influência da formação da camada de polarização, por concentração, na redução de seu fluxo, que as demais membranas, G1 e G3. Já a membrana G3, como previsto, apresenta redução de fluxo devido predominantemente ao “fouling” causado pela adsorção de partículas no interior das membranas (poros).

Através da Figura 30 foi possível visualizar a redução de 90% da permeabilidade das membranas devido aos efeitos da polarização por concentração e “fouling”. Observa-se também que 50% da redução da permeabilidade de G3 foi causado somente pelo “fouling”.

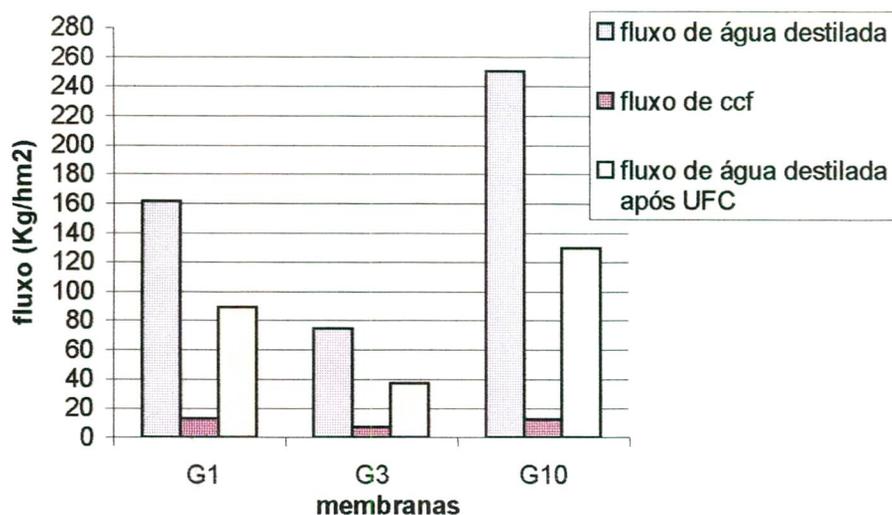


Figura 30 - Fluxos de água destilada, antes e após a ultrafiltração de chope CF, e fluxo de chope clarificado.

5.5 VARIAÇÃO NAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS

A avaliação dos efeitos das condições operacionais de filtração sobre as membranas e a solução a ser filtrada, se faz necessária para obter-se a otimização do processo.

Neste trabalho variou-se a pressão, velocidade tangencial e temperatura de processo.

5.5.1 Efeito da pressão no fluxo de chope clarificado

Nos processos de microfiltração e ultrafiltração, a pressão é a força motriz promotora da separação. Como visto anteriormente, o aumento de pressão resulta freqüentemente num aumento linear no fluxo de permeado, se não houvesse o efeito da compactação da membrana, polarização por concentração e “fouling”.

Em testes realizados com chope continental não filtrado (CNF) na unidade piloto de filtração tangencial utilizando-se as membranas G1 (12% de PES) e G3 (12% de PES e 2% de PVP – 10kDa), pode-se observar na Figura 31 o comportamento do fluxo permeado, chope clarificado, em relação à pressão. As condições de operação utilizadas nestes testes foram:

- ✓ temperatura = 8°C
- ✓ velocidade tangencial = 0,64 m/s

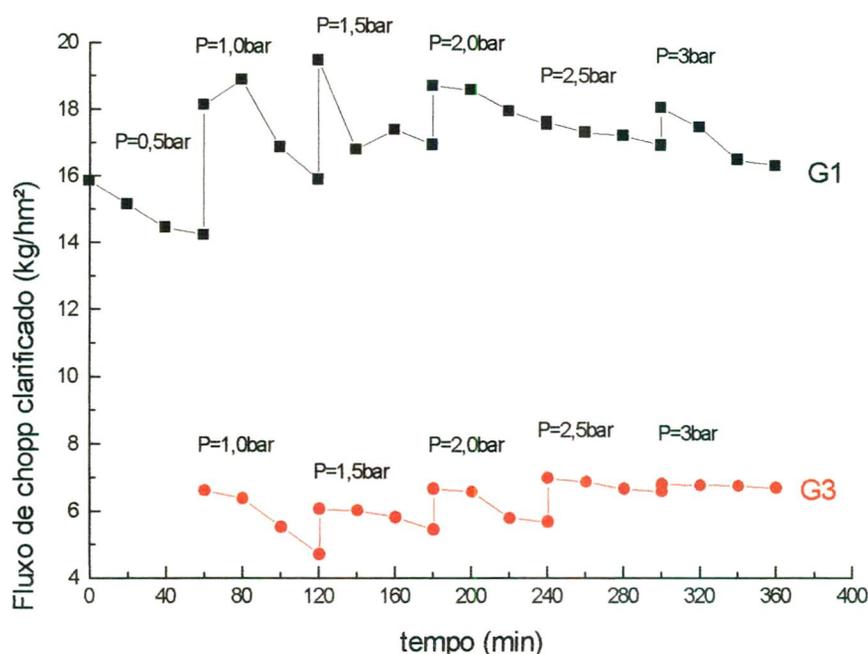


Figura 31 - Efeito da pressão sobre o fluxo de chopp clarificado através da membrana G1 (12%PES) e G3 (14%PVDF e 3%LiCl).

Observa-se que para a membrana G1 o tempo necessário para estabilização do fluxo é menor nas maiores pressões, 2,5 e 3bar. Ou seja, a compressão mecânica (compactação) sobre a membrana e a formação da camada de gel são estabelecidas em menor tempo sob pressões mais altas, intensificando o “fouling” logo nos primeiros minutos de filtração. Porém à pressões mais baixas o fluxo de permeado é menor.

Na membrana G3, o mesmo comportamento ocorre quanto à estabilização do fluxo de permeado, sendo mais rápido para filtrações utilizando pressões mais altas.

Geralmente baixa velocidade tangencial acentua o fenômeno de polarização por concentração e “fouling”, mesmo em filtrações tangenciais. As pressões de 1 – 1,5bar utilizadas na filtração de chopp com as membranas G1 e G3, não foram suficientes para superar a resistência do filme formado na superfície da membrana. A intensidade deste efeito normalmente

é função do tipo de material constituinte do filme adsorvido e da membrana. No caso da membrana G3 por possuir material adsorvente (PVP) de polifenol, apresenta maior índice de “fouling” que a membrana G1 como visto no item 5.4.3. Ou seja, o PVP presente na membrana G3 adsorve tanino e a pressão, juntamente com a velocidade tangencial utilizada, não são capazes de arrastar estas moléculas, deixando provavelmente os poros parcialmente obstruídos comprometendo o fluxo de permeado.

5.5.2 Efeito da velocidade tangencial no fluxo de chope clarificado

Como discutido anteriormente, uma das principais formas de controlar a formação da zona de polarização e da espessura da camada de gel é promover turbulência junto à pele filtrante. Portanto, quanto maior for a turbulência promovida, maior será a força de arraste, e, conseqüentemente, mais elevadas serão as taxas de permeação.

Através da ultrafiltração do chope “Continental” pré-filtrado (CF), em unidade piloto de fluxo tangencial, pode-se observar na Figura 32, a influência do aumento da velocidade tangencial sobre o fluxo permeado, utilizando-se a membrana G1 (12% PES). As condições de operação estabelecidas neste teste foram:

- ✓ temperatura = 8°C
- ✓ pressão = 3bar

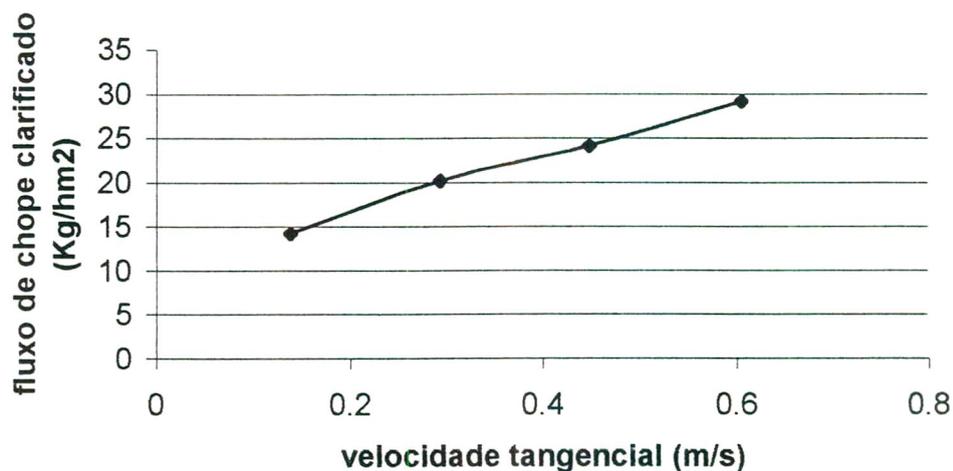


Figura 32 - Efeito da velocidade tangencial sobre o fluxo de permeado para o chope pré-filtrado (CF) através da membrana G1- 12%PES.

Observa-se, na Figura 32 que o fluxo de chope clarificado apresenta aumento, comportamento praticamente linear, frente ao aumento da velocidade tangencial.

5.5.2.1 Efeito da velocidade tangencial na redução de tanino e cor do chope clarificado

Com a variação da velocidade tangencial, utilizando-se a membrana G1 houve pouca alteração nos valores de redução de tanino e cor, conforme mostrado na Tabela 22.

Tabela 22 - Valores correspondentes às análises de redução de tanino e cor em função da variação da velocidade tangencial.

Velocidade m/s	Cor (420nm)	Redução de cor (%)	Redução de tanino (%)
0,605	0,404	71,24	34,39
0,449	0,422	64,96	41,27
0,293	0,425	69,75	39,68
0,137	0,452	67,83	37,57

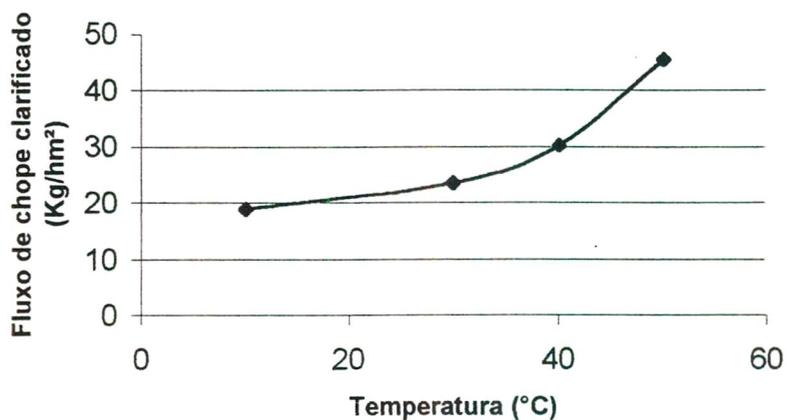
5.5.3 Efeito da temperatura no fluxo de chope clarificado

Sabe-se que a viscosidade de um produto reduz com o aumento de temperatura. Quanto menor for a viscosidade de uma solução, maior será a capacidade de difusão de suas moléculas através da camada de gel formada na superfície da membrana e através da própria membrana.

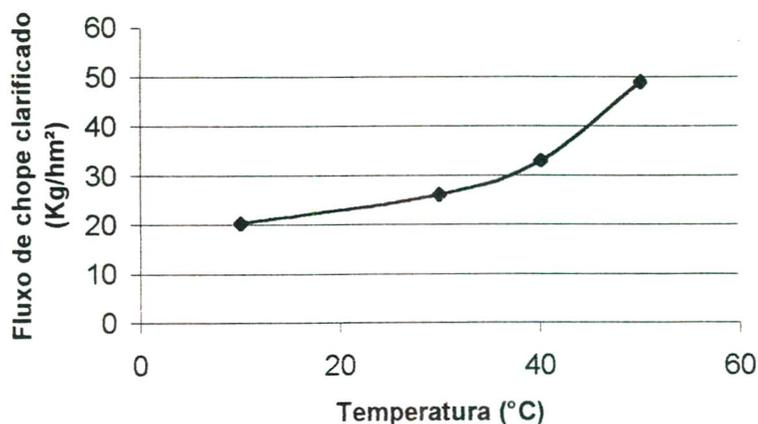
A contribuição favorável ao fluxo permeado através do aumento da temperatura precisa ser bem analisada. Deve-se obedecer a faixa de temperatura de operação específica de cada sistema de filtração. Temperaturas muito elevadas podem acarretar problemas na estrutura da membrana, além de alterações significativas na solução a ser filtrada.

Utilizando a membrana G1 (12% PES) e G10 (14% PVDF e 3% LiCl) na filtração tangencial de chope "Continental" pré-filtrado (CF) com terra diatomácea, verificou-se o aumento no fluxo permeado com o aumento da temperatura, conforme pode-se observar na Figura 33. As condições utilizadas nestes testes foram:

- ✓ Pressão = 3bar
- ✓ Velocidade Tangencial = 0,64m/s



(a)



(b)

Figura 33 - Efeito da temperatura sobre o fluxo de permeado para o chope pré-filtrado (CF) através das membranas: (a) G1- 12% de PES e (b) G10- 14% de PVDF e 3% de LiCl.

O aumento do fluxo permeado foi mais significativo à temperatura de 50°C, pois a resistência oferecida pela zona de polarização é menor em função da menor viscosidade do produto. Nas temperaturas acima de 20°C, o complexo proteína + tanino não é formado, constituindo partículas menores, que possuem maior facilidade em atravessar a membrana, obstruindo em menor grau os poros desta, apresentando fluxos maiores.

Gan et al (2001) utilizando membrana cerâmica com diâmetro de poro nominal de $0,5\mu\text{m}$ na clarificação de chope, sob pressão $0,8\text{bar}$, em 10 horas de filtração obteve fluxos de $5,8\text{ Kg/hm}^2$, na temperatura de $2 \pm 0,9^\circ\text{C}$ e $7,7\text{ Kg/hm}^2$ à $10 \pm 0,9^\circ\text{C}$.

Porém em detrimento ao maior fluxo, há menor taxa de redução de tanino em função do aumento da temperatura, como pode-se verificar no item seguinte.

5.5.3.1 Efeito da temperatura na retenção de tanino e cor do chope clarificado

Conforme discutido anteriormente os complexos tanino + proteína, que podem levar à turvação, são formados à baixas temperaturas. Esta névoa formada é conhecida como “chill haze” são dissociadas acima de 20°C . A prevenção da turvação coloidal é obtida através da remoção de tanino presente no chope à ser clarificado.

Em teste de filtração tangencial de chope pré-filtrado (CF) sob diferentes temperaturas, utilizando as membranas G1 (12% PES) e G10 (14% PVDF e 3% LiCl) realizou-se análises de redução de tanino. Os resultados podem ser visualizados na Figura 34.

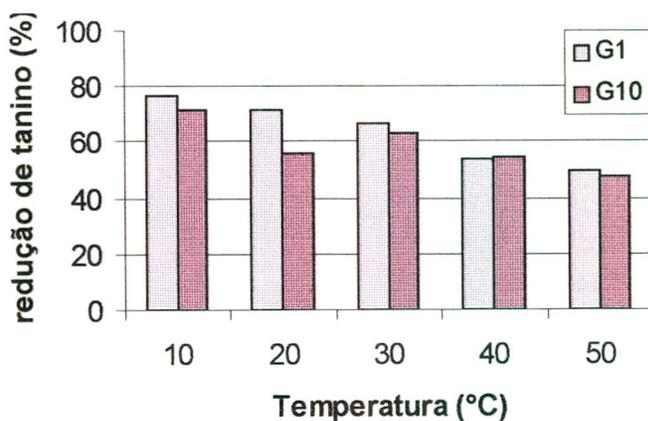


Figura 34 - Taxa de redução de tanino obtida através de filtração tangencial utilizando-se membranas G1 e G10 à diferentes temperaturas.

Observa-se na Figura 34 que o aumento na temperatura de filtração do chope CF reflete em menores taxas de retenção de tanino. Este comportamento é observado tanto para membrana G1 quanto para G10. À temperaturas acima de 20°C moléculas de tanino e proteína não estão

complexadas e, portanto, podem permear a membrana com maior facilidade, devido ao menor tamanho destas moléculas contribuindo para a possível formação de turvação durante estocagem do produto.

Na Figura 35 pode-se observar maiores valores de cor nas temperaturas mais elevadas.

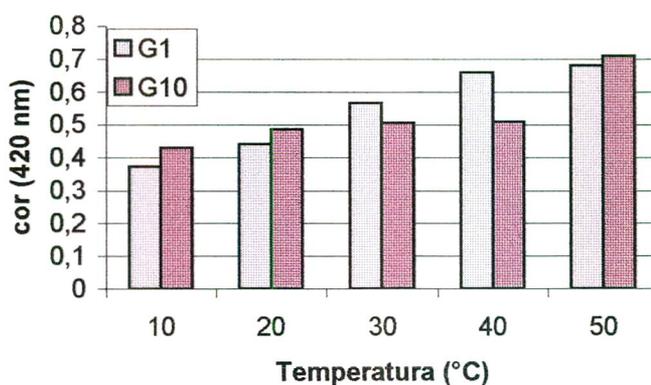


Figura 35 - Valores de cor obtidos através de filtração tangencial utilizando as membranas G1 e G10 em diferentes temperaturas.

A diminuição da viscosidade do chope CF permitiu maior difusividade, através de G1 e G10, de moléculas que conferem pigmentação ao chope contribuindo para uma coloração mais acentuada nos chopes clarificados à temperaturas mais elevadas, conforme pode-se observar na Figura 35.

6 CONCLUSÕES

- ✓ A partir de PVDF associado ao LiCl, e PES adicionado de PVP, foi possível a preparação de membranas microporosas e assimétricas, utilizando-se a técnica de inversão de fases pela coagulação dos polímeros em banho de não-solvente;
- ✓ A variação da concentração de PVP, com diferentes massas moleculares, adicionado à solução polimérica, resultou em alterações nas características morfológicas e nas propriedades funcionais das membranas. A característica hidrofílica do PVP promove maior permeabilidade à água pelas membranas de PES, porém esta contribuição é dependente da massa molecular e da concentração em que foi adicionado;
- ✓ Membranas de PES e PES/PVP de massa molecular 10kDa, possuem pele filtrante menos espessa, por serem preparadas a partir de soluções menos concentradas, apresentaram maior permeabilidade à água;
- ✓ A modificação na composição do banho de coagulação, adicionando solvente DMF, contribuiu para redução da diferença de potencial químico entre solução polimérica e banho de coagulação. Esta adição, até uma determinada porcentagem, aumenta a porosidade da pele filtrante e da subcamada da membrana;
- ✓ Solução polimérica com alta concentração de PVDF torna-se mais viscosa, portanto tem-se a formação de membranas de menor permeabilidade à água;
- ✓ O condicionamento das membranas, utilizando água destilada, é importante para estabilização destas, pela saída de PVP não interagido com o PES;
- ✓ Membrana G3 preparada a partir da solução polimérica 12% PES e 2% PVP (10kDa) forneceu excelente taxa de redução de tanino, cor e turbidez, porém apresentou baixo fluxo permeado;

- ✓ Variações nas condições operacionais como pressão, velocidade tangencial e temperatura, exerceram efeitos significativos no desempenho do sistema de ultrafiltração e na qualidade do produto clarificado;

- ✓ Membranas G1 (12% PES) e G10 (14% PVDF e 3% LiCl) apresentaram melhores fluxos permeados (chope clarificado), com turbidez dentro dos padrões da European Brewery Convention;

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Realizar ensaios de ultrafiltração de longa duração;
- ✓ Submeter o chope clarificado por ultrafiltração, à um painel de análise sensorial;
- ✓ Verificar possíveis alterações na turbidez e cor do produto estocado;
- ✓ Comparar os custos da clarificação do chope por ultrafiltração e pelo processo convencional;

8 BIBLIOGRAFIA

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. Compendium of Methods of Microbiological Examination of Foods, 3rd Edition, Washington DC, p.1219, 1992.

ANALYTICA-EBC, European Brewery Convention, Brauerei und Getränke-Rundschau, Zürich, 1991.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS - AOAC. Official Methods of Analysis, 16 ed. Arlington: AOAC, 1995.

BELFORT, G., DAVIS, R. H., ZYDNEY, A. L. The behavior of suspensions and macromolecular solution in crossflow microfiltration. **Journal of membrane Science** [s.l.], v. 96, p.1-58, 1994.

BLANPAIN-AVET, P., DOUBROVINE, N. LAFFORGUE, C. LALANDE, M. The effect of oscillatory flow on crossflow microfiltration of beer in a tubular mineral membrane system – membrane fouling resistance decrease and energetic considerations. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], v. 152, p.151-174, 1999.

BORNEMAN, Z., GÖKMEN, V., NIJHUIS, H. H. Selective removal of polyphenols and brown colour in apple juices using PES/PVP membranes in single-ultrafiltration process, **Journal of Membrane Science**, [s.l.], v. 134, p.191-197, 1997.

BRIGGS, D.E. e YOUNG, T.W. Malting and Brewing Science vol. 1, Chapman e Hall Ltd, London, 1982.

CARVALHO, Roberto Bentes. Membranas anisotrópicas para nanofiltração e osmose inversa preparadas pelo processamento simultâneo de duas soluções poliméricas. Rio de Janeiro, 2001. Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

CHERYAN, M. Ultrafiltration Handbook, Pennsylvania: Technomic Publishing Co., 1986. 360p.

CZEKAJ, P., LÓPEZ, F., GÜELL, C. Membrane fouling by turbidity constituents of beer and wine: characterization and prevention by means of infrasonic pulsing. **Journal of Food Engineering** [s.l.], v. 49, p.25-36, 2001.

CZEKAJ, P., LÓPEZ, P., GÜELL, C. Membrane fouling during microfiltration of fermented beverages. **Journal of membrane Science** [s.l.], v. 166, p.199-212, 2000.

DA COSTA, A. R., FANE, A. G., FELL, C. J. D., FRANKER, A. C. M. Optimal channel spacer design for ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], v. 62, p. 275, 1991.

FREITAS, Izabel C. Estudo da clarificação do suco de laranja por ultrafiltração. Campinas, 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP.

GAN, Q., FIELD, R. W., BIRD, M. R., ENGLAND, R. , HOWELL, R. W., MEKECHINIE, M.T. Synergetic cleaning procedure for a ceramic membrane fouled by beer microfiltration. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], v. 155, p.277-289, 1999.

GAN, Q., HOWELL, R. W., ENGLAND, R., BIRD, M. R., O'SHAUGHNESSY, C. L., MEKECHINIE, M. T. Beer clarification by microfiltration – product quality control and fractionation of particles and macromolecules. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], v. 194, p.185-196, 2001.

GÜELL, C., DAVIS, R.H. Membrane fouling during microfiltration of protein mixtures. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], v. 119, p.269-284, 1996.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NÓBREGA, R. Processos de Separação com Membranas. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, (1997). **Apostila**

JULIANO, Luciane Nóbrega. Preparação e caracterização de membranas para clarificação de suco de frutas. Florianópolis, 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina.

KUNZE, W. **Technology Brewing and Malting**. VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1979.

LANGSDORFF, R.G.S. Tecnologia para produção de cerveja XVII Congresso Brasileiro de Química, Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense 1987.

LÜDEMANN, A. Wine clarification with crossflow microfiltration system, **American Journal Enology**, v.38, p.228-235.

OLIVEIRA, Eunice Helena Perpétuo. Preparação de membranas microporosas para tratamento de efluentes da indústria de alimentos. Florianópolis, 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina.

PAULSON, D. J.; WILSON, R. L. & SPATZ, D. D. Crossflow membrane technology and its applications. **Food Technology**. 38 (12): 77 – 87, 1984.

PETRUS, José Carlos Cunha. Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de suco de frutas. Campinas, 1997. Tese (Doutorado em tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP.

PEYNAUD, E. Conhecer e trabalhar com vinho. Editora Portuguesa de Livros Técnicos e Científicos – Lisboa, 288, 1982.

POWER, J. e RYDER, D.S. Some Principal Points of colloidal Stabilization. J.E. Siebel Sons' Company, Inc., Chicago, Illinois U.S.A., p. 55 – 65, 19--.

SFORÇA, Mauricio L. Membranas de poliamida para ultra- e nanofiltração. Campinas, 1995. Dissertação. Faculdade Engenharia de Alimentos – UNICAMP.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE CERVEJA – SINDICERV. Disponível em: <<http://www.sindicerv.com.br>>. Acesso em: 03 jan. 2002.

TRÄGARDH, G., New Developments in Processing, Editado por A.D. Gaonkar in Food Processing: Recent Developments, Elsevier, 1995.

VAN BUREN, J. P. **Causes and prevention of turbidity in apple juice**. In: Downing, D.L. **Processed apple products**. New York, Van Nostrand Reinhold. p. 97 – 120, 1990.

VAN BUREN, J.P., WAY, R.D. Tannin hazes in deproteinized apple juice. **Journal of Food Science**, [s.l.], v.43, p.1235 – 1237, 1978.

VAN DENDER, Ariene Gimenez Fernandes Contribuição ao estudo do uso da ultrafiltração do leite na fabricação de queijo Minas frescal. Campinas, 1995. Tese. Faculdade de Engenharia de Alimentos - UNICAMP.

VERNHET, A., BELLON-FONTAINE, M. N., BRILLOUET, J. M., ROESINK, E., MOUTOUNET, M. Wetting properties of microfiltration membrane: determination by means of capillary rise technique and incidence on the adsorption of wine polysaccharide and tannins. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], v. 128, p.163-174, 1997.

WINZELER, H.B., BELFORT, G. Enhanced performance for pressure-driven membrane processes: The argument for fluid instabilities. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], v. 80, p.35, 1993.