

# Avaliação de fenômenos redutores do fluxo de permeado em microfiltrações do suco do abacaxi (*Ananas comosus* L. Merrill)

Francisco Luiz Gumes Lopes

Professor do Departamento de Administração e Processos Industriais Químicos, DAPIQ – CEFET-BA. Salvador – BA [Brasil]  
flglopes@cefetba.br

João Baptista Severo Junior

Graduando do Departamento de Engenharia Química, DEQ-CCET – UFS. [CIDADE, ESTADO?]  
jb\_ufs@yahoo.com.br

José Carlos Curvelo Santana

Professor do Departamento de Engenharia e Sistemas Químicos, DESQ-FEQ – Unicamp. Campinas – SP [Brasil]  
jccurvelo@yahoo.com.br

Roberto Rodrigues de Souza

Professor do Departamento de Engenharia Química, DEQ-CCET – UFS. São Cristóvão – SE [Brasil]  
rrsouza@ufs.br

Elias Basile Tambourgi

Professor do Departamento de Engenharia e Sistemas Químicos, DESQ-FEQ-Unicamp. Campinas – SP [Brasil]  
eliamtam@feq.unicamp.br

O processo de separação por membrana é utilizado para recuperar, concentrar e até purificar macromoléculas. Um dos principais fatores limitantes nos processos de separação por membranas é o declínio do fluxo de permeado no decorrer do processo associado a fenômenos como a polarização por concentração, adsorção e *fouling*. O *Ananas comosus* L. Merrill é uma fonte da enzima bromelina (EC 3.4.22.5), protease de alto valor comercial que não é produzida no Brasil. Neste trabalho, procura-se estudar os parâmetros que ocasionam o declínio do fluxo de permeado durante a recuperação da enzima bromelina, por meio da microfiltração tangencial do suco do *Ananas comosus*, utilizando membranas planas e de fibras ocas. Os resultados mostraram que a recuperação dessa enzima em pH neutro minimizou os efeitos da adsorção de proteínas e o aumento da pressão de operação contribuiu para o do *fouling* e para a desnaturação da enzima.

**Palavras-chave:** *Ananas comosus*. Bromelina. Fluxo de permeado. *Fouling*. Membranas.



## 1 Introdução

O abacaxi (*Ananas comosus* L. Merrill) é uma das principais fontes da enzima proteolítica bromelina, um produto de alto valor comercial, que não é produzido no Brasil. Segundo Martin et al. (1992), essa enzima é encontrada no fruto, no talo, no caule, nas folhas e nas raízes do abacaxizeiro e em todas as espécies do gênero *Bromeliaceae* com massa molar próxima de 31 kDa.

Os trabalhos de César (2000) e Freiman e Srursabaa (1996 e 1999) mostraram que os usos da bromelina são variados, todos com base em sua atividade proteolítica. Essa substância é utilizada na indústria alimentícia e cervejeira, na medicina, na indústria farmacêutica brasileira e em procedimentos técnicos de análises clínico-laboratoriais.

Os processos de separação que utilizam membranas tornaram-se alternativa aos outros processos de separação existentes e têm sido muito difundidos nos últimos anos. Podem ser classificados de acordo com a natureza da força motriz que promove a passagem dos componentes pela membrana. Segundo Mateus et al. (1993), a força motriz que substitui a separação pode ter as seguintes origens: diferença ou gradiente de pressão hidrostática, de pressão parcial, de concentração e de potencial elétrico.

De acordo com Cheryan (1986) e Noble (1993), uma membrana pode ser definida como uma barreira que separa duas fases e restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes. Podem ser classificadas de acordo com suas características morfológicas (presença ou ausência de poros, tamanho dos poros, grau de simetria), químicas (material da membrana) ou de acordo com a forma e tipo de módulo em que estão inseridas (MULDER, 1991).

Esses processos são muito utilizados para concentrar produtos de fermentação, purificar proteínas e enzimas, além de separar substâncias

de baixa massa molar. Sua utilização é crescente na biotecnologia, nas indústrias farmacêuticas, químicas e de alimentos, seja para substituir ou complementar processos de separação como centrifugação, destilação, precipitação e evaporação (HABERT et al., 1997).

Conforme descreve Bassetti (2002), os processos com membranas tornam-se viáveis, em escala industrial, desde que seja feita a escolha adequada da membrana para o processamento de determinado produto.

Um dos principais fatores limitantes nos processos de separação por membranas é o declínio do fluxo de permeado no decorrer do processo. Esse declínio está associado a fenômenos como a polarização por concentração, adsorção e *fouling*.

De acordo com Marshall e Munro (1993), existem três estágios de declínio do fluxo de permeado quando o produto a ser recuperado ou concentrado contém proteínas. O primeiro é resultado da polarização por concentração; o segundo, da adsorção de proteínas, e o terceiro, da deposição de proteínas e efetivação do *fouling*.

Segundo Carneiro et al. (2002), durante a microfiltração do suco da polpa de frutas, o *fouling* é causado por pectinas, taninos, proteínas, amido, hemiculose e celulose. Neste trabalho, procura-se identificar os parâmetros que ocasionam o declínio do fluxo de permeado durante a recuperação da enzima bromelina, pela microfiltração tangencial do suco do *Ananas comosus*, utilizando membranas planas e de fibras ocas.

## 2 Materiais e método

Durante a realização dos ensaios foram utilizadas membranas planas de polivinila (TECH-SEP, modelo 6501) e de fibras ocas de polissulfona (AMICON, modelo H1MP01-43), ambas assimétricas e com diâmetro de poro igual a 0,1  $\mu\text{m}$ .

Uma massa de 600g de polpa de abacaxi foi triturada com pouca quantidade de água (destilada) e filtrada em uma camada de algodão para reter parte dos sólidos insolúveis; em seguida, adicionaram-se 50 mL de tampão fosfato 0,1M (pH 7 ou 7,5) e completou-se o volume até 1L. Usaram-se os pHs 7,0 ou 7,5 por proporcionarem maior atividade enzimática à bromelina (CÉSAR, 2000; LOPES, 2005).

As microfiltrações do *Ananas comosus*, para a obtenção da enzima bromelina, seguiram as condições operacionais de processo (pressão transmembrana e pH do meio), previamente definidas e extremamente controladas, de forma que se evitasse a desnaturação dessa enzima durante sua recuperação no permeado. No processo da recuperação da bromelina, o tamanho dos poros das membranas utilizadas foi maior que o da bromelina, o que levou à recuperação da enzima no permeado. Os procedimentos experimentais e os resultados da atividade enzimática da bromelina podem ser verificados em Lopes (2005).

A resistência total é resultante da soma da resistência hidráulica da membrana,  $R_b$ , com as resistências reversíveis,  $R_r$ , originadas dos fenômenos da polarização por concentração e do *fouling* reversível e pelas resistências irreversíveis,  $R_i$ , decorrentes dos fenômenos do *fouling* irreversível, em razão da adsorção de proteínas na superfície da membrana.

A resistência total para cada ensaio, dada pela equação 1 (LOPES, 2005), foi determinada considerando a média dos fluxos de permeado das últimas cinco medidas. Em todos os ensaios, foi admitido um estado pseudo-estacionário a partir do fator de concentração de 1,9. A média dos últimos cinco fatores de concentração aumenta a precisão dos resultados.

$$R_T = \frac{\Delta P_{TM}}{\mu \cdot J_{FC}} \quad (1)$$

em que  $R_T$  é a resistência total ao fluxo de permeado ( $m^{-1}$ );  $\Delta P_{TM}$ , a pressão transmembrana (bar);  $\mu$ , a viscosidade do fluido a ser filtrado, e  $J_{FC}$ , o fluxo médio de permeado dos últimos cinco valores para o fator de concentração ( $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ ).

A resistência hidráulica da membrana,  $R_b$  ( $m^{-1}$ ), foi calculada considerando o fluxo de água medido antes da realização do ensaio,  $J_{(H_2O)_i}$  ( $L/h \cdot m^2$ ), de acordo com a equação 2 (MULDER, 1991).

$$R_b = \frac{\Delta P_{TM}}{\mu \cdot J_{(H_2O)_i}} \quad (2)$$

As resistências correspondentes à polarização por concentração e ao *fouling* reversível são eliminadas após pré-lavagem da membrana com água. Assim, a resistência intrínseca da membrana,  $R_m$ , dada como sendo a soma entre a resistência hidráulica e a irreversível, pode ser determinada pela obtenção do fluxo de água após pré-lavagem da membrana,  $J_{(H_2O)_f}$ , realizada depois de cada ensaio, de acordo com a equação 3.

$$R_m = \frac{\Delta P_{TM}}{\mu \cdot J_{(H_2O)_f}} \quad (3)$$

Combinando-se as equações 1, 2 e 3, determinam-se as expressões para o cálculo das resistências irreversíveis (*fouling* irreversível), equação 4, e para as reversíveis (equação 5).

$$R_i = R_m - R_b \quad (4)$$

$$R_r = R_T - R_m \quad (5)$$

A viscosidade do permeado foi considerada idêntica à da água, à temperatura de operação (25 °C).

### 3 Resultados e discussão

Os valores médios das resistências hidráulica, intrínseca e total e a porcentagem correspondente



ao *fouling* das membranas utilizadas são mostrados na Tabela 1.

Percebeu-se que ocorreu aumento da resistência hidráulica da membrana, causado pelo *fouling*, em cada seqüência dos ensaios, em razão do aumento da pressão de operação. Verificou-se que, nos ensaios a pH 7,5, o *fouling* foi mais acentuado quando comparado às mesmas condições operacionais para o pH 7,0. O acréscimo médio do aumento do *fouling* para o pH 7,5 foi de, aproximadamente, 15 %.

De acordo com Aimar et al. (1991), a resistência intrínseca da membrana pode mudar por causa dos fenômenos de geleificação, adsorção e bloqueio de poros. A adsorção está relacionada à absorção de proteínas no material da membrana, que pode formar uma camada na superfície ou entupir os poros da pele da membrana.

O pH ligeiramente básico provavelmente tenha acentuado as interações entre o caldo a ser filtrado e a superfície da membrana, o que aumentou o *fouling* em razão da adsorção de proteínas.

As Figuras 1 e 2 mostram o comportamento das resistências das membranas utilizadas na recuperação da bromelina do suco do *Ananas comosus*.

Percebe-se que o pH ligeiramente básico contribui para o efeito da adsorção de proteínas na superfície da membrana, aumentando o *fouling* irreversível (mais visível na Figura 1) e contribuindo para o bloqueio, total ou parcial, dos poros da membrana.

O aumento da pressão transmembrana ocasiona maior adsorção de proteínas, em razão do bloqueio dos poros da membrana, o que contribui significativamente para o crescimento do *fouling* irreversível e, conseqüentemente, para o da desnaturação da enzima a ser recuperada, embora auxilie na queda das resistências reversíveis. Isso ocorre porque as tensões de corte

**Tabela 1: Resistências da membrana utilizadas no processo de microfiltração**

pH	Pressão transmembrana	Resistência hidráulica	Resistência intrínseca	Resistência total	% da resistência decorrente do <i>fouling</i>
	$\Delta P_{TM}$ [bar]	$R_h \cdot 10^{-11}$ [ $m^{-1}$ ]	$R_n \cdot 10^{-11}$ [ $m^{-1}$ ]	$R_t \cdot 10^{-11}$ [ $m^{-1}$ ]	
Membranas planas					
7,0	0,05	1,94	5,50	30,99	64,73
	0,10	2,86	10,99	45,65	73,98
	0,15	3,39	28,45	58,94	88,08
7,5	0,05	1,74	7,94	28,89	78,08
	0,10	2,68	18,97	43,66	85,87
	0,15	3,35	61,78	80,45	94,58
Membranas de fibras ocas					
7,0	0,10	3,43	15,75	46,12	78,22
	0,40	4,89	30,53	153,82	83,98
7,5	0,10	3,44	18,11	46,33	81,00
	0,25	4,70	26,39	98,62	82,19
	0,40	4,87	37,65	155,49	87,06
	0,50	5,03	41,90	157,38	87,99
	0,75	5,27	57,86	173,50	90,89

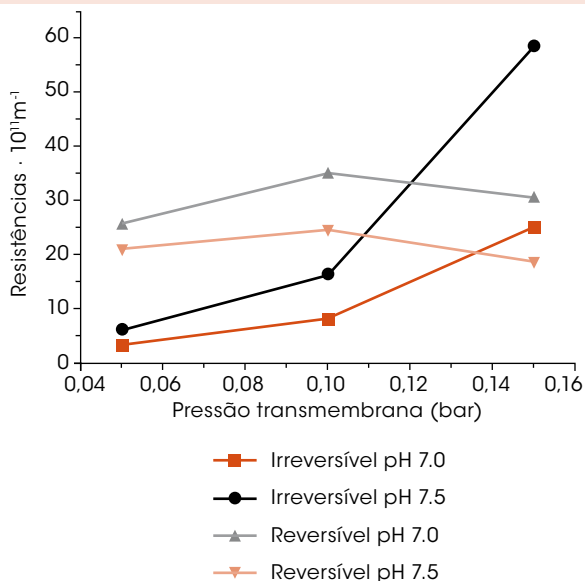
Fonte: Os autores.

são maiores para grandes pressões, reduzindo ou mantendo constante o efeito da polarização por concentração.

A análise dos resultados das resistências reversíveis mostra que o pH neutro minimiza os efeitos de interação entre o suco a ser microfiltrado e a superfície da membrana, uma vez que são superiores ao do pH 7,5 (mais visível na Figura 1), o que evidencia que, nessas condições, a polarização por concentração, com o suco tamponado, é mais significativa.

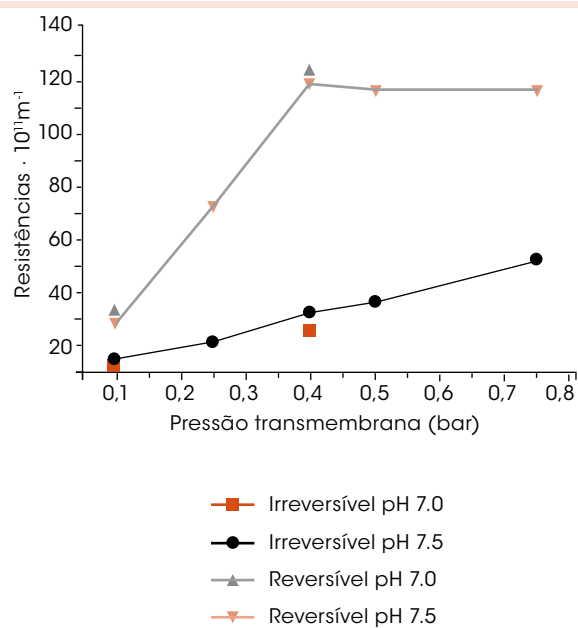
## 4 Considerações finais

Neste trabalho, foi possível observar a influência tanto do pH quanto da pressão transmembrana durante o processo de microfiltração do suco do *Ananas comosus*, tendo como parâmetro os relacionados ao declínio do fluxo de permeado. Em um pH neutro, verificou-se que ocorre menor



**Figura 1: Resistências para a membrana plana.**

Fonte: Os autores.



**Figura 2: Resistências para a membrana de fibras ocas.**

Fonte: Os autores.

interação entre a superfície da membrana e o suco a ser microfiltrado. A recuperação dessa enzima em pH neutro minimizou os efeitos da adsorção de proteínas, e o aumento da pressão de operação contribuiu para o crescimento do *fouling* e para a desnaturação da enzima.

## Evaluation of the reducing phenomena of the permeate flux rate in pineapple (*Ananas comosus*) juice micro-filtrations

The membrane separation process is used to recover, concentrate and/or even purify macromolecules. The reduction of the permeate flux rate during the operation time is one of the most important limiting factors in that process. It is associated to some phenomena such as the concentration polarization, the adsorption and the fouling. The *Ananas comosus* L. Merrill is a source of bromelain enzyme (EC 3.4.22.5) with high commercial value and it is not produced in Brazil. In this work, the aim was to study the parameters that cause the reduction of the permeate flow rate in the bromelain enzyme recovering process through tangential micro-filtrations of *Ananas comosus* juice using plane membranes and hollow fiber. Results showed that, at neutral pH, the effects of protein adsorption decreased and that the increase in pressure contributed to the fouling and enzyme denaturing.

**Key words:** *Ananas comosus*. Bromelain. Fouling. Membranes. Permeate flux rate.

## Referências

- AIMAR, P.; HOWELL, J. A.; CLIFTON, M. J.; SANCHEZ, V. Concentration polarization build-up in hollow fibbers: a method of measurement and it's modelling in ultrafiltration. *Journal Membrane Science*, v. 59, p. 81-89, 1991.
- BASSETTI, F. J. *Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas*. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2002, 180p.
- CARNEIRO, L.; SA, I. S.; GOMES, F. S.; MATTA, V. M.; CABRAL, L. M. C. Cold sterilization and clarification of pineapple juice by tangential microfiltration. *Desalination*, v. 148, n. 1-3, p. 93-98, set. 2002.



CESAR, A. C. W. Otimização dos parâmetros de extração líquido-líquido em duas fases aquosas na recuperação da bromelina presente no abacaxi. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química)- Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000, 67p.

CHERYAN, M. *Ultrafiltration Handbook*. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1986.

FREIMAN, L. O.; SABAASRUR, A. U. O. Aproveitamento dos resíduos da agroindústria do abacaxi (*Ananas comosus* (L.) Merrill) para a produção de bromelina. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 16, n. 3, p. 246-249, 1996.

\_\_\_\_\_. Determinação de proteína total e escore de aminoácidos de bromelinas extraídas dos resíduos do abacaxizeiro (*Ananas comosus* (L.) Merrill). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 19, n. 2. 1999.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. *Processos de Separação com Membranas*. Rio de Janeiro: Escola Piloto em Engenharia Química/COPPE/UFRJ, 1997.

LOPES, F. L. G. *Recuperação da bromelina a partir da polpa do Ananas comosus L. Merrill, utilizando processos de separação por membrana*. Tese. (Doutorado em Engenharia Química)- Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005, 157p.

MARTIN, Z. J.; TOCCHINI, R. P.; MEDINA, J. C.; SOLER, M. P.; BALDINI, V. L. S.; HASHIZUME, T. Processamento: produtos e subprodutos, características e utilização. In: *Abacaxi, cultura, matéria prima, processamento e aspectos econômicos*. Série Frutas Tropicais. n. 2 ed. 2 Campinas: ITAL, p. 165-219, 1992.

MARSHALL, A. D.; MUNRO, G. T. The effect of protein fouling in microfiltration and ultrafiltration on permeate flux, protein retention and selectivity: a literature review. *Desalination*, v. 11, p. 65-80, 1993.

MATEUS, M.; SANTOS, J. A. L.; CABRAL, J. M. S. Membrane separation processes. In: KENNEDY, J. F.; CABRAL, J. M. S. *Recovery processes for biological materials*. New York: John Wiley & Sons, 1993.

MULDER, M. *Basic principles of membrane technology*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1991.

NOBLE, R. D.; WAY, J. D., Description of facilitated transport and environmental applications: membrane processes in separation and purification. *Nato ASI Series*. v. 272. London: Kluwer Academic Publishers, 1993.

Recebido em 30 ago. 2006 / aprovado em 4 dez. 2007

**Para referenciar este texto**

LOPES, F. L. G. et al. Avaliação de fenômenos redutores do fluxo de permeado em microfiltrações do suco do abacaxi (*Ananas comosus* L. Merrill). *Exacta*, São Paulo, v. 5, n. 2, p. 329-334, jul./dez. 2007.