



TÉCNICAS PARA MITIGAR O *FOULING* DURANTE A NANOFILTRAÇÃO DE EXTRATO DE HIBISCO

CAROLINA M. PARAÍSO¹, JAQUELINE FERREIRA SILVA¹, SILVIO C. COSTA¹, MIRIA H. MIRANDA REIS², GRASIELE SCARAMAL MADRONA^{1*}

¹Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos

²Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Faculdade de Engenharia Química

*e-mail: gsmadrona@uem.br

RESUMO - A separação por membrana é necessária para o processamento de extratos vegetais, sendo que tem como uma de suas limitações o fenômeno de incrustação. Assim, esse trabalho avaliou a aplicação de técnicas para mitigar a formação de incrustação durante a filtração por membrana de extrato de hibisco. Foram avaliados a filtração (membrana de 5 KDa) com promotor de turbulência, filtração assistido por ultrassom e a filtração com associação do promotor de turbulência com ultrassom. O uso de ultrassom, promotor de turbulência e a associação de ultrassom e promotor de turbulência, aumentaram o fluxo em 21, 44 e 89%, respectivamente. Para a filtração convencional, o mecanismo de incrustação global predominante foi a formação de torta, para a filtração com ultrassom foi bloqueio parcial e interno dos poros, para a filtração com promotor foi bloqueio interno dos poros e formação de torta, e para a filtração com a combinação do promotor e ultrassom foi bloqueio parcial dos poros. No geral, a combinação do uso de promotor de turbulência e ultrassom apresenta grande potencial para mitigar a incrustação da membrana e melhorar o fluxo de filtração.

INTRODUÇÃO

Hibiscus sabdariffa L., também conhecido como roselle ou hibisco, é um arbusto medicinal do gênero *Hibiscus* da família Malvaceae, sendo cultivado principalmente para a preparação de chás e bebidas à base dos cálices comestíveis. Os cálices de roselle são uma fonte potencial de moléculas bioativas, como compostos fenólicos e antocianinas, que exibem múltiplos efeitos biológicos (Cid-Ortega e Guerrero-Beltrán, 2015; Da-costa-rocha et al., 2014). Estudos confirmaram propriedades farmacológicas dos extratos de cálices secos, incluindo ação contra hipertensão, inflamação, distúrbios hepáticos, diabetes, síndrome metabólica, entre outros (Riaz e Chopra, 2018). Os componentes majoritários encontrados nos cálices de hibisco são as antocianinas delphinidina 3-O-

sambubiosídeo e cianidina 3-O-sambubiosídeo, que são responsáveis pela característica vermelha do produto (Sinela et al., 2017).

O processo de filtração por membrana é uma tecnologia em constante evolução na indústria de alimentos e com grandes aplicações no processamento de extratos vegetais, principalmente devido à preservação dos compostos bioativos do produto. Este processo é efetuado em temperatura ambiente e com o um mínimo de demanda energética, o que se mostra bastante interessante já que esses compostos são termo sensíveis (Bindes et al., 2019; Madrona et al., 2018). Diversos trabalhos têm reportado a eficácia desse método no processamento de extratos vegetais para recuperação, purificação e concentração de compostos bioativos, como em resíduo de uvaia (Rodrigues et al., 2021), pequi (Magalhães et

al., 2019) e resíduo de camu-camu (Rodrigues et al., 2020).

Uma técnica promissora para a redução do *fouling* ou incrustação, em membranas durante a filtração é o uso de promotores de turbulência. Esses dispositivos induzem taxas de cisalhamento que aumentam a turbulência na superfície da membrana, promovendo a redução da deposição de solutos e partículas. Os promotores de turbulência feitos a partir da impressão 3D são uma alternativa viável devido ao baixo custo e energia para a produção, variedade de materiais e a capacidade de criar diferentes formas geométricas (Tsai et al., 2019a).

Outra alternativa que pode ser utilizada para a mitigação do *fouling* é a filtração assistida por ultrassom. Esse método utiliza a energia de ondas sonoras que se propagam na matéria criando no meio ciclos de compressão e expansão, fazendo com que as moléculas do meio se afastem e se aproximem diversas vezes (Córdova et al., 2020). Estudos recentes com filtração de chá verde (Sousa et al., 2016) e extrato de jenipapo (Madrona et al., 2018) observaram que a aplicação de energia ultrassônica nos processos de clarificação tem a capacidade de reduzir a formação de torta na superfície da membrana e aumentar o fluxo do permeado.

De acordo com trabalhos anteriores, os promotores de turbulência e o ultrassom podem melhorar o desempenho da filtração de membrana de fluidos alimentícios, mas o efeito da combinação dessas técnicas ainda não foi investigado. Assim, o objetivo do presente trabalho foi investigar de forma sistemática o processo de *fouling* durante a nanofiltração do extrato de hibisco para concentração. O mecanismo de incrustação foi avaliado por meio de modelos da literatura.

MATERIAIS E MÉTODOS

Nanofiltração do extrato de cálice de hibisco

Os cálices de hibisco foram comprados em outubro de 2020 no comércio local (Maringá, Paraná-Brasil). Os cálices foram triturados e classificados de acordo com a granulométrica utilizando peneiras da série Tyler. Para a obtenção do extrato aquoso de hibisco, as amostras (tamanho de partícula

0,420 – 0,595 mm) foram inseridas em um banho ultrassônico (Ultracleaner 1650 Unique, frequência de 40 KHz) a 60°C por 45 minutos e a proporção cálice:solvente de 1:10, utilizando água destilada como solvente (Paraíso et al., 2019). O extrato foi centrifugado a 8000 rpm por 20 min e filtrado em papel filtro qualitativo sob vácuo para remoção das partículas ásperas.

Na unidade de filtração *cross-flow* (Figura 1A) foi avaliada a membrana de polietersulfona (PES) (Microdyn-Nadir® UP005) de 5 kDa com área de filtração de 6,36 m². Foi utilizada uma bomba com metade da sua rotação (2,4 L/min). As filtrações foram realizadas à temperatura ambiente (aproximadamente 25 ° C) e a 10 bar de pressão. Os fluxos de retentado e permeado foram retornados ao tanque de alimentação (modo de reciclagem total).

Após iniciado o processo de filtração, amostras foram coletadas durante todo o processo para medir o comportamento do fluxo em função do tempo de filtração. O fluxo foi calculado utilizando a Equação 1.

$$J = \frac{m}{At} \quad (1)$$

onde J é o fluxo de permeado, (Kg m⁻² h⁻¹), m é a massa do permeado (Kg) e t é o intervalo de tempo para coletar a amostra do permeado (h) e A é a área da membrana (m²).

A fim de aumentar o fluxo do permeado foi avaliada a filtração com promotor de turbulência, filtração assistido por ultrassom e a filtração com associação do promotor de turbulência com ultrassom. A alteração no fluxo volumétrico ao longo do tempo com a utilização dessas técnicas foi comparada com a da filtração convencional. Para a filtração com promotor, foi utilizado um promotor de turbulência que foi acoplado no módulo de filtração planar e utilizados na configuração tangencial. O promotor de turbulência foi produzido em impressora 3D (Sethi S2) utilizando filamento flexível da 3Dla (Figura 1B). Para a filtração com ultrassom, o módulo com a membrana foi inserido dentro do aparelho de ultrassom (Ultracleaner 1650 Unique, frequência de 40 KHz), e o mesmo foi ligado a partir do momento em que a filtração foi iniciada.

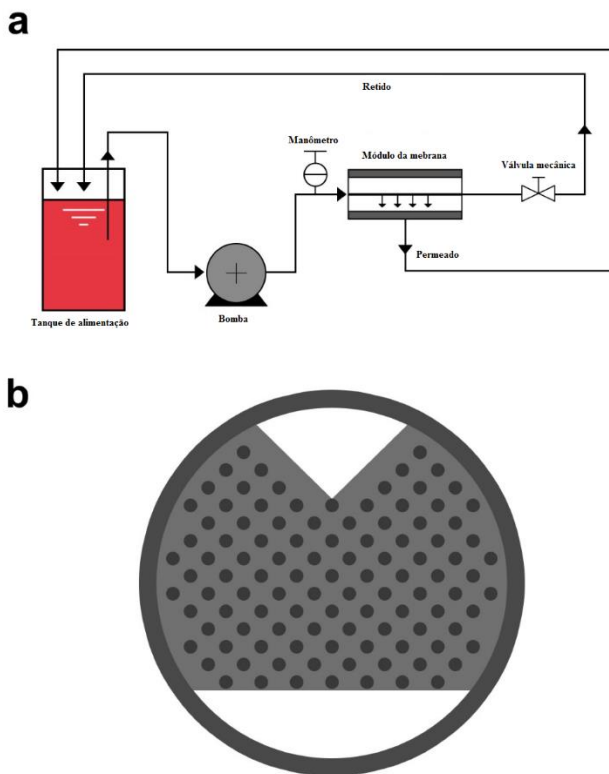


Figura 1- Módulo de filtração (A) e Promotor de Turbulência (B)

Modelagem Matemática

Para determinar o fenômeno de decaimento do fluxo do permeado durante as filtrações do tipo *cross-flow* com pressão constante foi utilizado o modelo matemático proposto por Field et al. (Field et al., 1995) (Eq. 2).

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

onde J é o fluxo do permeado ($\text{Kg h}^{-1} \text{m}^2$), J^* é o fluxo crítico estimado ($\text{Kg h}^{-1} \text{m}^2$), t é o tempo de filtração (h), K é o parâmetro ajustado e n é o expoente que indica o mecanismo de *fouling* que ocorre durante o processo de filtração por membrana (formação de torta $n=0$, bloqueio completo dos poros $n=2$, bloqueio intermediário dos poros $n=1$ e bloqueio interno dos poros $n=1,5$). Para cada valor de “ n ” a equação foi resolvida numericamente usando o método Levenberg-Marquardt no programa Fortran usando um passo de integração de 10^{-3} com uma precisão de 10^{-8} .

Os perfis de fluxo calculados foram comparados com os dados experimentais de

fluxo. Para verificar o principal mecanismo de incrustação durante a filtração do extrato de hibisco foram determinados os valores de R^2 entre os cálculos numéricos e os dados experimentais. Desta forma, foi possível identificar o mecanismo de incrustação em cada condição experimental avaliada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o fluxo do permeado em função do tempo durante as ultrafiltrações do extrato de hibisco através de uma membrana nanofiltração em 20 bar de pressão transmembrana. Um decaimento acentuado nos fluxos dos permeados foi observado nos primeiros 10 min, seguido de um período de estabilização. A tendência decrescente nos fluxos de permeado pode ser atribuída a fatores como diâmetros pequenos dos poros e resistências intrínsecas da membrana (Qin et al., 2015).

Em comparação com a filtração convencional, o uso de ultrassom, promotor e a associação de ultrassom e promotor, aumentaram o fluxo inicial em 21, 44 e 89%, respectivamente. O aumento significativo nos fluxos com o uso do processo associado do promotor de turbulência e ultrassom pode ser devido ao promotor de turbulência que quando aplicado na filtração através de membranas, ocorre um aumento na tensão de cisalhamento na superfície da membrana atenuando o fenômeno de *fouling* (Tsai et al., 2019b). Além disso, a aplicação de energia ultrassônica nos processos de filtração por membrana pode aumentar o fluxo ao quebrar a camada de torta na superfície da membrana devido à vibração causada pela frequência do ultrassom (Córdova et al., 2020).

Dados experimentais do fluxo da filtração *cross-flow* nas membranas de nanofiltração foram ajustados de acordo com o modelo de decaimento de fluxo proposto por (Field et al., 1995) para cada mecanismo de incrustação. Relacionando os dados de fluxos experimentais e calculados de acordo com o tempo de filtração (Figura 2A-2D), todos os mecanismos de incrustação contribuíram para o decaimento do fluxo nos estágios iniciais de filtração.

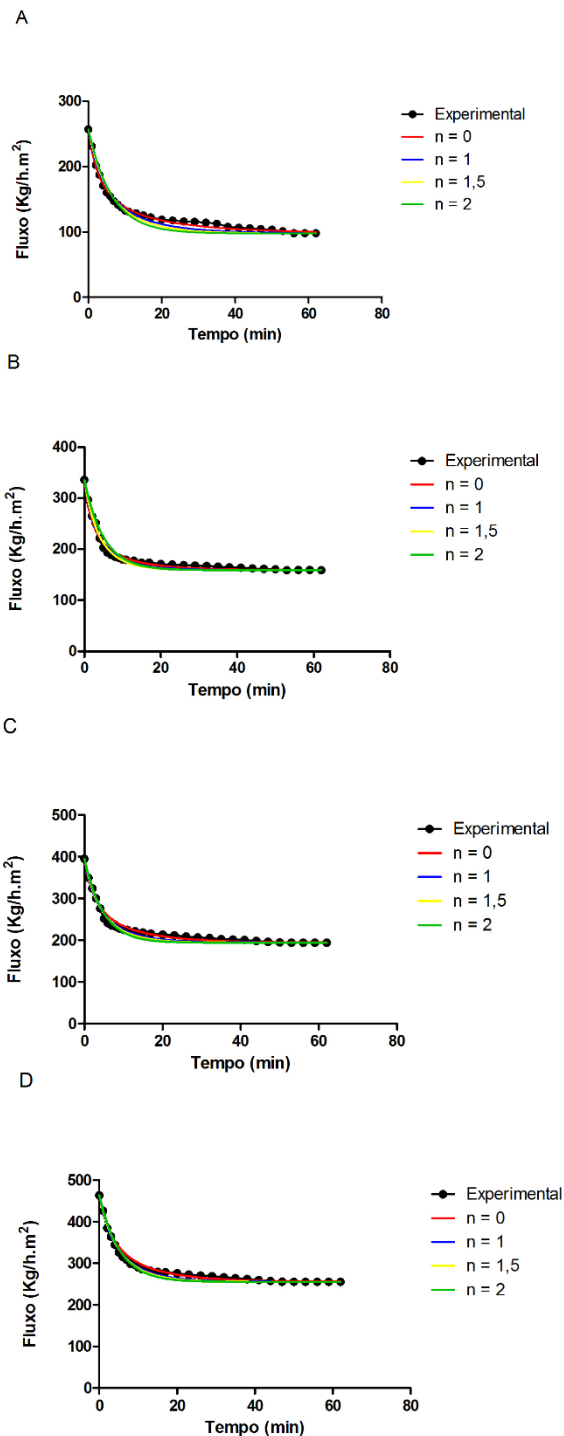


Figura 2: Dados de fluxo experimentais e calculados para extrato de hibisco por Field et al. (1995). Controle (A), Ultrassom (B), Promotor de turbulência (C) e Promotor de turbulência + ultrassom. Formação de bolo ($n = 0$), bloco de poro parcial ($n = 1$), bloco de poro interno ($n = 1,5$) e bloco de poro completo ($n = 2$).

Conforme é de praxe os modelos foram discutidos em função dos valores de R^2 (Tabela 1) assim o mecanismo de incrustação global

predominante para a filtração convencional foi formação de torta ($R^2=0,987$), para a filtração com ultrassom foi bloqueio parcial e interno dos poros ($R^2=0,972$), para a filtração com promotor foi bloqueio interno dos poros e formação de torta ($R^2=0,970$), e para a filtração com a combinação do promotor e ultrassom foi bloqueio parcial dos poros ($R^2=0,982$).

Tabela 1: Coeficiente de determinação (R^2) do ajuste experimental de fluxo e o fluxo proposto pelo modelo de Field et al. (1995).

Mecanismo	C	U	P	P + U
Fouling				
Formação de torta ($n = 0$)	0,987	0,964	0,970	0,977
Bloqueio parcial dos poros ($n = 1,0$)	0,971	0,972	0,970	0,982
Bloqueio interno dos poros ($n = 1,5$)	0,956	0,972	0,963	0,976
Bloqueio total dos poros ($n = 2,0$)	0,938	0,949	0,955	0,969

*C: Convencional; U: Ultrassom; P: Promotor; P+U: Promotor + Ultrassom

A Figura 3 mostra a aparência visual das membranas após as filtrações do extrato de hibisco.

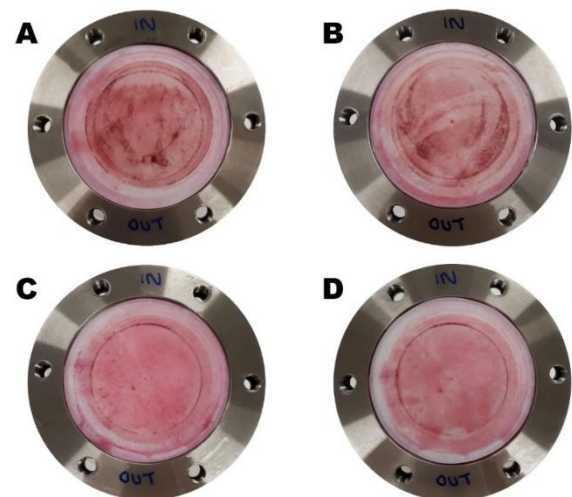


Figura 3: Aspecto visual das membranas após a filtração do extrato de hibisco. A) Convencional, B) Ultrassom, C) Promotor e D) Promotor + Ultrassom.

A filtração controle (Figura 3A) foi a que apresentou maior formação de torta, sendo que a superfície da membrana foi coberta por

uma camada contínua de partículas. A filtração com combinação de promotor e ultrassom (Figura 3D) foi a membrana que apresentou menor deposição de partículas, corroborando com os dados experimentais do fluxo do permeado (Figura 2), em que a esse tipo de filtração apresenta grande potencial para mitigar significativamente a incrustação da membrana e melhorar o fluxo de ultrafiltração em *cross-flow*.

CONCLUSÃO

A aplicação do ultrassom, promotor de turbulência e a associação desses dois métodos para a filtração por membrana resultou em maiores fluxos de permeado de extrato de hibisco.

A modelagem matemática de decaimento do fluxo durante as filtrações mostrou diferentes tipos de mecanismos para os processos avaliados (filtração convencional, com ultrassom e com promotor e promotor + ultrassom). Por fim, destaca-se como vantajoso o processo associado de ultrassom + promotor por apresentar o mecanismo de bloqueio parcial dos poros e maior fluxo de permeado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, Capes, Fundação Araucária e Fapemig pelo financiamento da pesquisa.

REFERÊNCIAS

- Bindes, M.M.M., Cardoso, V.L., Reis, M.H.M., Boffito, D.C., 2019. Maximisation of the polyphenols extraction yield from green tea leaves and sequential clarification. *J. Food Eng.* 241, 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.08.006>
- Cid-Ortega, S., Guerrero-Beltrán, J.A., 2015. Roselle calyces (*Hibiscus sabdariffa*), an alternative to the food and beverages industries: a review. *J. Food Sci. Technol.* 52, 6859–6869. <https://doi.org/10.1007/s13197-015-1800-9>
- Córdova, A., Astudillo-Castro, C., Ruby-Figueroa, R., Valencia, P., Soto, C., 2020. Recent advances and perspectives of ultrasound assisted membrane food processing. *Food Res. Int.* 133, 109163. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109163>
- Da-costa-rocha, I., Bonnlaender, B., Sievers, H., Pischel, I., Heinrich, M., 2014. *Hibiscus sabdariffa* L. – A phytochemical and pharmacological review. *Food Chem.* 165, 424–443. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.002>
- Field, R.W., Wu, D., Howell, J.A., Gupta, B.B., 1995. Critical flux concept for microfiltration fouling. *J. Memb. Sci.* 100, 259–272. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00265-Z](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00265-Z)
- Madrona, G.S., Terra, N.M., Filho, U.C., Santana, F. De, Cardoso, V.L., Reis, M.H.M., 2018. Purification of phenolic compounds from genipap (*Genipa americana* L.) extract by the ultrasound assisted ultrafiltration process. *Acta Sci.* 41, 1–10. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v41i1.35571>
- Magalhães, F. de S., Sá, M. de S.M., Cardoso, V.L., Reis, M.H.M., 2019. Recovery of phenolic compounds from pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) fruit extract by membrane filtrations: Comparison of direct and sequential processes. *J. Food Eng.* 257, 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.03.025>
- Paraíso, C.M., dos Santos, S.S., Correa, V.G., Magon, T., Peralta, R.M., Visentainer, J. V., Madrona, G.S., 2019. Ultrasound assisted extraction of hibiscus (*Hibiscus sabdariffa* L.) bioactive compounds for application as potential functional ingredient. *J. Food Sci. Technol.* 56, 4667–4677. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03919-y>
- Qin, G., Lü, X., Wei, W., Li, J., Cui, R., Hu, S., 2015. Microfiltration of kiwifruit juice and fouling mechanism using fly-ash-based ceramic membranes. *Food Bioprod. Process.* 96, 278–284.

- <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2015.09.006>
- Riaz, G., Chopra, R., 2018. A review on phytochemistry and therapeutic uses of *Hibiscus sabdariffa* L. *Biomed. Pharmacother.* 102, 575–586. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.03.023>
- Rodrigues, L.M., Romanini, E.B., Silva, E., Pilau, E.J., da Costa, S.C., Madrona, G.S., 2020. Camu-camu bioactive compounds extraction by ecofriendly sequential processes (ultrasound assisted extraction and reverse osmosis). *Ultrason. Sonochem.* 64, 105017. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105017>
- Rodrigues, L.M., Romanini, E.B., Silva, E., Pilau, E.J., Da Costa, S.C., Madrona, G.S., 2021. Uvaia (*Eugenia pyriformis* Cambess) residue as a source of antioxidants: An approach to ecofriendly extraction. *LWT* 138, 110785. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2020.110785>
- Sinela, A., Rawat, N., Mertz, C., Achir, N., Fulcrand, H., Dornier, M., 2017. Anthocyanins degradation during storage of *Hibiscus sabdariffa* extract and evolution of its degradation products. *Food Chem.* 214, 234–241. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.071>
- Sousa, L. dos S., Cabral, B.V., Madrona, G.S., Cardoso, V.L., Reis, M.H.M., 2016. Purification of polyphenols from green tea leaves by ultrasound assisted ultrafiltration process. *Sep. Purif. Technol.* 168, 188–198. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.05.029>
- Tsai, H.Y., Huang, A., Soesanto, J.F., Luo, Y.L., Hsu, T.Y., Chen, C.H., Hwang, K.J., Ho, C.D., Tung, K.L., 2019a. 3D printing design of turbulence promoters in a cross-flow microfiltration system for fine particles removal. *J. Memb. Sci.* 573, 647–656. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2018.11.081>
- Tsai, H.Y., Huang, A., Soesanto, J.F., Luo, Y.L., Hsu, T.Y., Chen, C.H., Hwang, K.J., Ho, C.D., Tung, K.L., 2019b. 3D printing design of turbulence promoters in a cross-flow microfiltration system for fine particles removal. *J. Memb. Sci.* 573, 647–656. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.081>