



COMBINAÇÃO DOS PROCESSOS DE EVAPORAÇÃO OSMÓTICA E
EVAPORAÇÃO POR CONTATO DIRETO PARA A CONCENTRAÇÃO DE SUCOS DE
FRUTAS

Ricardo Schmitz Ongaratto

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Cristiano Piaczek Borges
Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Rio de Janeiro
Junho de 2014

COMBINAÇÃO DOS PROCESSOS DE EVAPORAÇÃO OSMÓTICA E
EVAPORAÇÃO POR CONTATO DIRETO PARA A CONCENTRAÇÃO DE SUCOS DE
FRUTAS

Ricardo Schmitz Ongaratto

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

Prof. Paulo Laranjeira da Cunha Lage, D.Sc.

Prof. Helen Conceição Ferraz, D.Sc.

Prof. Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.

Prof. Lourdes Maria Corrêa Cabral, D.Sc.

Prof. José Vladimir de Oliveira, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2014

Ongaratto, Ricardo Schmitz

Combinação dos Processos de Evaporação Osmótica e Evaporação por Contato Direto para a Concentração de Sucos de Frutas/ Ricardo Schmitz Ongaratto. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XX, 239 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Cristiano Piaczek Borges

Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 146-161.

1. Evaporação osmótica. 2. Evaporação por contato direto. 3. Concentração de sucos. I. Borges, Cristiano Piaczek, *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

A todos que estiveram ao meu lado durante o desenvolvimento desse trabalho.

“O sonho é a satisfação de que o desejo se realize.”

[Sigmund Freud]

“Grandes realizações são possíveis quando se dá importância aos pequenos começos.”

[Lao-Tsé]

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força dada quando ela parecia estar acabando;

À minha mãe que praticamente todos os dias ao longo desse período me ligava para saber como estava o andamento dos experimentos no laboratório: gesto simples, mas fundamental;

Ao meu pai que, mesmo não demonstrando, sei que está do meu lado apoiando-me nas minhas escolhas;

Aos demais familiares que, mesmo distantes, mandaram e ainda mandam energias positivas;

Aos meus alunos de iniciação científica, Diego, Marselle e Leonardo, sem os quais não teria conseguido concluir esse trabalho: meus braços direito e esquerdo no laboratório;

Aos meus orientadores, Cristiano e Paulo, pelos ensinamentos e orientações prestadas e, principalmente, pela confiança depositada;

À Sandra, pela ajuda fundamental no laboratório, e demais pessoas que de alguma forma foram envolvidas (Beth, Mariana, Paula, Luciana, Bob);

À Cristina que sempre se mostrou prestativa em auxiliar na aquisição de material e solução de problemas no laboratório;

Ao Antônio, que, mesmo fazendo cara feia e às vezes reclamando, sempre foi extremamente prestativo e solícito a ajudar;

Aos membros da Banca, Professores Vladimir, Lourdes, Eduardo e Helen, pela atenção e correções que contribuíram no enriquecimento deste trabalho;

À EMBRAPA, pelas portas abertas a qualquer necessidade, em especial à Lourdes pelas sugestões e Luiz Fernando pela troca de informações sobre EO;

Ao PEQ e à COPPE, pela possibilidade de realização desse trabalho e pelos ensinamentos repassados;

Aos amigos feitos ao longo desses cinco anos, que fizeram e continuarão fazendo minha estadia no Rio de Janeiro uma experiência única, em especial ao Jadersson pela paciência e companheirismo;

Aos amigos sulistas, que fazem minhas idas a POA sempre agradáveis;

E a todos os demais que posso não ter mencionado, mas que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho,

meu MUITO OBRIGADO.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

COMBINAÇÃO DOS PROCESSOS DE EVAPORAÇÃO OSMÓTICA E
EVAPORAÇÃO POR CONTATO DIRETO PARA A CONCENTRAÇÃO DE SUCOS DE
FRUTAS

Ricardo Schmitz Ongaratto

Junho/2014

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Programa: Engenharia Química

Este trabalho teve como objetivo geral desenvolver um processo de concentração de suco de frutas combinando evaporação osmótica (EO) para concentração do suco e evaporação por contato direto (ECD) para regeneração da solução hipertônica. O efeito de condições de operação sobre o fluxo permeado, a perda de compostos voláteis, a estabilidade do ácido ascórbico e das propriedades físico-químicas do suco de laranja durante a concentração por EO utilizando pirofosfato de potássio foi estudado. Também foi avaliada a aplicação de diferentes velocidades superficiais de gás durante a ECD da solução osmótica. Por fim, uma análise aproximada da viabilidade energética do processo proposto foi realizada. Os resultados obtidos durante a EO mostraram efeito significativo da temperatura da alimentação, de modo que um gradiente de temperatura de 15°C entre a solução de alimentação e a solução extratora resultou nos melhores fluxos permeados. Não foi identificada a passagem de CO₂ para a solução de alimentação e nem a passagem de compostos voláteis para a solução hipertônica. Ao mesmo tempo, não houve diferença significativa entre as propriedades físico-químicas e na concentração de ácido ascórbico entre o suco *in natura* e o suco reconstituído obtido a partir do suco concentrado por EO. A regeneração da solução hipertônica por ECD se mostrou efetiva, obtendo-se taxas de evaporação compatíveis com os fluxos permeados obtidos durante a EO.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

COMBINATION OF THE OSMOTIC EVAPORATION AND DIRECT CONTACT EVAPORATION PROCESSES TO THE CONCENTRATION OF FRUIT JUICE

Ricardo Schmitz Ongaratto

June/2014

Advisors: Cristiano Piacsek Borges

Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Department: Chemical Engineering

This work had as main objective to develop a process to concentrate fruit juices by combining osmotic evaporation to concentrate the juice and direct contact evaporation to regenerate the hypertonic solution. The effect of operation conditions on the permeate flux, the loss of volatile compounds, the stability of ascorbic acid and the physicochemical properties of orange juice during the osmotic evaporation using potassium pyrophosphate solution was studied. The application of different superficial velocities of gas on the direct contact evaporation of this osmotic solution was also evaluated. Finally, an analysis of the energy viability of the proposed process was been performed. The results of osmotic evaporation showed a significant effect of the feed temperature. A temperature difference of 15°C between the feed and the extraction solutions resulted in the best permeate flow rate. The passage of CO₂ to the feed solution and the loss of volatile compounds to the hypertonic solution were not observed. At the same time, there was no significant difference of the physicochemical properties and the ascorbic acid concentration between the fresh juice and the reconstituted juice made from the juice concentrated by osmotic evaporation. The regeneration of the hypertonic solution by direct contact evaporation was effective, showing evaporations rates consistent with the permeate flows found during the osmotic evaporation.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1	CONTEXTO E MOTIVAÇÃO	1
1.2	OBJETIVOS	5
1.3	JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA.....	6
1.4	ORGANIZAÇÃO DO TEXTO.....	7
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS.....	9
2.1.1	Evaporação Osmótica	9
2.1.1.1	Variáveis do Processo.....	12
2.1.1.2	Estado da Arte.....	16
2.2	PROCESSOS MULTIFÁSICOS – COLUNAS DE BORBULHAMENTO.....	31
2.2.1	Variáveis do Processo.....	32
2.2.1.1	Retenção Gasosa.....	32
2.2.1.2	Regime de Escoamento	32
2.2.2	Evaporação por Contato Direto	33
2.2.3	Estado da Arte.....	36
2.2.3.1	Estudos de Comportamento.....	36
2.2.3.2	Processos de Concentração.....	38
2.2.3.3	Extração de Compostos Voláteis.....	39
3	MATERIAL E MÉTODOS	50
	MATERIAL.....	50
3.1	EQUIPAMENTOS	50
3.1.1	Unidade de Evaporação Osmótica	50
3.1.2	Unidade de Evaporação por Contato Direto	54
3.1.3	Soluções Utilizadas	57
3.1.3.1	Solução de Sacarose	57
3.1.3.2	Solução Sintética.....	58
3.1.3.3	Suco de Laranja in natura	58
	MÉTODOS	59
3.2	ANÁLISES REALIZADAS.....	59
3.2.1	Caracterização das Soluções de Sal e Sacarose	59
3.2.2	Análises Físico-Químicas do Suco	60
3.2.3	Cromatografia Gasosa	60
3.2.4	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	61
3.3	EVAPORAÇÃO OSMÓTICA	62
3.3.1	Escolha do Agente Osmótico	62

3.3.2	Avaliação dos Parâmetros de Operação	63
3.3.3	Análise da Aplicação de Gases de Combustão na Recuperação da Solução Hipertônica	64
3.3.3.1	Solubilidade do CO ₂ nas Soluções	65
3.3.3.2	Passagem do CO ₂ Através da Membrana	66
3.3.4	Perda de Aromas Através da Membrana.....	67
3.3.4.1	Perdas sem Ambientação	67
3.3.4.2	Ambientação da Membrana.....	68
3.3.4.3	Perdas com Ambientação	68
3.3.5	Estabilidade do Ácido Ascórbico	69
3.3.6	Evaporação Osmótica do Suco <i>in natura</i>	69
3.3.7	Limpeza da Unidade	70
3.3.7.1	Após Utilização com Solução Sintética.....	70
3.3.7.2	Após Utilização com <i>in natura</i>	71
3.4	EVAPORAÇÃO POR CONTATO DIRETO	72
3.4.1	Regeneração das Soluções Salinas	72
3.4.2	Limpeza da Coluna	73
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES OSMÓTICAS E DA SOLUÇÃO DE SACAROSE.....	74
4.1.1	Índice de Refração	74
4.1.2	Condutividade Elétrica.....	76
4.1.3	Atividade de Água	78
4.1.4	Densidade	81
4.1.5	Viscosidade.....	84
4.2	EVAPORAÇÃO OSMÓTICA	90
4.2.1	Escolha do agente osmótico.....	90
4.2.2	Avaliação dos parâmetros de operação	92
4.2.3	Passagem de CO ₂ através da membrana	96
4.2.4	Perda de aromas através da membrana.....	99
4.2.4.1	Sem ambientação da unidade experimental.....	100
4.2.4.2	Com ambientação da unidade experimental.....	105
4.2.5	Limpeza da unidade	111
4.2.6	Estabilidade do Ácido Ascórbico	112
4.2.7	Evaporação Osmótica do Suco <i>in natura</i>	113
4.2.7.1	Fluxo Permeado	113

4.2.7.2	Propriedades Físico-Químicas	115
4.3	EVAPORAÇÃO POR CONTATO DIRETO	117
4.3.1	Regeneração de soluções salinas	117
4.4	INTEGRAÇÃO DO PROCESSO	126
4.4.1	Correlações utilizadas	126
4.4.1.1	Calor específico.....	126
4.4.1.2	Entalpia de vaporização	126
4.4.1.3	Calor latente e sensível	127
4.4.2	Condição estudada	127
4.4.2.1	Evaporação térmica	129
4.4.2.2	Processo proposto	130
4.4.3	Análise energética.....	134
4.4.4	Área das Unidades de Concentração	137
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	140
5.1	CONCLUSÕES	140
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	143
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	146
	ANEXO 1: DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE USO DO AMOSTRADOR AUTOMÁTICO DA FASE VAPOR	162
	ANEXO 2: CURVAS DE CALIBRAÇÃO.....	168
	ANEXO 3: EXTRAÇÃO DE AROMAS	176
	ANEXO 4: PATENTES E A TECNOLOGIA DE SUCOS	219

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Representação gráfica da evaporação osmótica (RAGHAVARAO <i>et al.</i> , 2005).	10
Figura 2.2: Perfil de concentração de água nas fases: suco (fase I), membrana (fase M) e solução hipertônica (fase II).	11
Figura 2.3: Perfil de temperatura através das fases no processo de evaporação osmótica.	12
Figura 2.4: Variação da pressão osmótica em função da fração molar para alguns sais (MICHAELS e JOHNSON, 1998).	15
Figura 2.5: Representação gráfica de uma coluna de borbulhamento.	31
Figura 2.6: Regimes de escoamento em colunas de borbulhamento: homogêneo (a), slug (b) e heterogêneo (c).	33
Figura 2.7: Representação gráfica de um evaporador por contato direto.	34
Figura 3.1: Representação gráfica (em cm) do tanque de solução hipertônica: (1) ponto de descarga, (2) conexões ligadas ao sistema de refrigeração e (3) dreno.	51
Figura 3.2: Representação gráfica da primeira montagem da unidade de evaporação osmótica.	52
Figura 3.3: Primeira montagem da unidade experimental de evaporação osmótica: (1) tanque da solução hipertônica, (2) tanque da solução a ser concentrada, (3) módulo de membrana, (4) bombas, (5) banhos termostáticos, (6) condutivímetros.	53
Figura 3.4: Nova montagem da unidade experimental de evaporação osmótica: (1) tanque da solução hipertônica, (2) tanque da solução a ser concentrada, (3) módulos de membrana, (4) trocadores de calor, (5) termômetros.	54
Figura 3.5: Representação gráfica do sistema de evaporação por contato direto.	55
Figura 3.6: Fotografia do aparato experimental: (1) rotâmetros, (2) forno, (3) coluna, (4) condensadores, (5) banho termostático e (6) coleta de condensado.	57
Figura 3.7: Representação esquemática do sistema utilizado para determinação da solubilidade do CO ₂ : (a) Solução analisada, (b) sensor para quantificação de CO ₂ , (c) borbulhador de gás, (d) banho termostático, (e) transmissor, (f) alimentação de gás.	66
Figura 4.1: Índice de refração (n) das soluções salinas e de sacarose em função da fração molar de soluto (x_i) a 20°C.	74
Figura 4.2: Condutividade elétrica (mS/cm) das soluções salinas em função da fração molar (x_i) a 20°C.	77
Figura 4.3: Condutividade elétrica (μ S/cm) da solução de sacarose em função da fração molar a 20°C.	78

Figura 4.4: Atividade de água (a_w) das soluções salinas e de sacarose em função da fração molar de soluto (x_i) a 25°C.....	80
Figura 4.5: Valores experimentais e preditos para densidade das soluções avaliadas.	83
Figura 4.6: Viscosidade absoluta da solução de cloreto de sódio em função da fração molar e da temperatura.....	87
Figura 4.7: Viscosidade absoluta da solução de cloreto de cálcio em função da fração molar e da temperatura.....	88
Figura 4.8: Viscosidade absoluta da solução de pirofosfato de potássio em função da fração molar e da temperatura.....	88
Figura 4.9: Viscosidade absoluta da solução de sacarose em função da fração molar e da temperatura.	89
Figura 4.10: Fluxo permeado para os diferentes sais utilizados na concentração de saturação ($T_{alim}=T_{sal}=25^{\circ}\text{C}$, $v_{alim}=v_{\text{NaCl}}=v_{\text{CaCl}_2}=8,5\text{ cm/s}$, $v_{\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7}=6,5\text{ cm/s}$).	90
Figura 4.11: Diagrama de pareto para os parâmetros avaliados.	93
Figura 4.12: Fluxo permeado pontual da evaporação osmótica de solução de sacarose (160 g/L), utilizando solução saturada de $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, na condição definida pelo planejamento experimental ($T_{alim}=35^{\circ}\text{C}$, $T_{sal}=20^{\circ}\text{C}$, $v_{alim}=12,3\text{ cm/s}$, $v_{sal}=6,4\text{ cm/s}$).	95
Figura 4.13: Fluxo permeado acumulado da evaporação osmótica de solução de sacarose (160 g/L), utilizando solução saturada de $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, na condição definida pelo planejamento experimental ($T_{alim}=35^{\circ}\text{C}$, $T_{sal}=20^{\circ}\text{C}$, $v_{alim}=12,3\text{ cm/s}$, $v_{sal}=6,4\text{ cm/s}$).	96
Figura 4.14: Solubilidade de CO_2 em função da temperatura em água e nas soluções de sacarose e pirofosfato de potássio em alta e baixa concentração.....	97
Figura 4.15: Concentração de CO_2 na solução a ser concentrada durante processo de evaporação osmótica utilizando solução saturada de $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ e solução de sacarose (160 g/L) como alimentação e destilação com membranas com água a 20°C como solução extratora e água a 35°C como alimentação.	98
Figura 4.16: Perda dos compostos característicos do aroma durante a concentração térmica e o processo de evaporação osmótica de solução sintética utilizando solução saturada de NaCl e $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	100
Figura 4.17: Concentração de compostos característicos do aroma na solução de NaCl durante o processo de evaporação osmótica de solução sintética.....	102
Figura 4.18: Perda de acetato de etila, butirato de etila, hexanal e linalol durante o processo de concentração por evaporação térmica (65°C e 190 mmHg) e evaporação osmótica de solução sintética ($T_{alim}=T_{sal}=25^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{NaCl}}=12,3\text{ cm/s}$, $v_{\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7}=6,5\text{ cm/s}$)...	104

Figura 4.19: Concentração dos compostos característicos do aroma na solução de alimentação (solução sintética) durante ambientação da membrana.	105
Figura 4.20: Perda dos compostos característicos do aroma durante evaporação osmótica de solução sintética utilizando solução saturada de $K_4P_2O_7$, após ambientação da membrana ($T_{alim}=35^{\circ}C$, $T_{sal}=20^{\circ}C$, $v_{alim}=12,3$ cm/s, $v_{sal}=6,5$ cm/s)...	106
Figura 4.21: Efeito da ambientação sobre a perda de aromas na evaporação osmótica.	107
Figura 4.22: Perda dos compostos característicos do aroma no sistema de evaporação osmótica sem membrana utilizando solução sintética ($T=35^{\circ}C$ e $v=12,3$ cm/s).	108
Figura 4.23: Permeabilidade da membrana de evaporação osmótica ao N_2	112
Figura 4.24: Concentração parcial de ácido ascórbico na solução de alimentação (solução sintética) ao longo do processo de evaporação osmótica, utilizando solução saturada de $K_4P_2O_7$ ($T_{alim}=35^{\circ}C$, $T_{sal}=20^{\circ}C$, $v_{alim}=12,3$ cm/s, $v_{sal}=6,5$ cm/s).....	113
Figura 4.25: Concentração de sólidos solúveis ($^{\circ}Brix$) e do fluxo permeado ao longo da evaporação osmótica do suco de laranja, utilizando solução saturada de $K_4P_2O_7$ ($T_{alim}=30^{\circ}C$, $T_{sal}=20^{\circ}C$, $v_{alim}=8,5$ cm/s, $v_{sal}=4$ cm/s).....	114
Figura 4.26: Condutividade elétrica da salmoura e do suco ao longo da evaporação osmótica de suco de laranja utilizando solução saturada de $K_4P_2O_7$ ($T_{alim}=30^{\circ}C$, $T_{sal}=20^{\circ}C$, $v_{alim}=8,5$ cm/s, $v_{sal}=4$ cm/s).	115
Figura 4.27: Fotografias do sistema multifásico para (a) água – 2 cm/s, (b) pirofosfato de potássio – 2 cm/s e (c) água – 11,8 cm/s.	117
Figura 4.28: Taxa de vaporização para velocidade superficial de (a) 2 cm/s, (b) 7,5 cm/s e (c) 11,8 cm/s.....	118
Figura 4.29: Temperatura da fase líquida para velocidade superficial de: 2 cm/s (a), 7,5 cm/s (b) e 11,8 cm/s (c).	119
Figura 4.30: Altura da fase líquida (mm) para velocidade superficial do gás de: 2 cm/s (a), 7,5 cm/s (b) e 11,8 cm/s(c).	120
Figura 4.31: Concentração de sal presente na coluna durante a evaporação por contato direto para as velocidades superficiais de gás estudadas.	123
Figura 4.32: Etapas do processo de concentração de suco de laranja avaliadas por VIEIRA <i>et al.</i> (2010).	128
Figura 4.33: Condições gerais de concentração consideradas para análise energética dos diferentes processos de concentração.	129
Figura 4.34: Condições do processo de concentração por evaporação térmica.....	130
Figura 4.35: Concentrações e atividades de água das correntes que passam pela evaporação osmótica.....	131

Figura 4.36: Condições do processo de concentração por evaporação osmótica combinada com evaporação por contato direto.....	134
Figura 4.37: Arranjo entre as unidades de evaporação osmótica e evaporação por contato direto.....	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Estudos aplicando evaporação osmótica na tecnologia de sucos.	22
Tabela 2.2: Estado da técnica – Colunas de borbulhamento.	41
Tabela 3.1: Solubilidade dos sais avaliados.....	63
Tabela 3.2: Níveis das variáveis independentes avaliadas durante o processo de evaporação osmótica.....	63
Tabela 3.3: Matriz do planejamento fatorial fracionado (2^{4-1}) das condições operacionais do processo de evaporação osmótica.....	64
Tabela 3.4: Condições experimentais utilizadas para avaliação da passagem de CO_2 através da membrana.	67
Tabela 4.1: Coeficientes (margem de erro) da equação (4.1) para índice de refração das soluções estudadas.	75
Tabela 4.2: Coeficientes (margem de erro) da equação (4.2) para condutividade elétrica das soluções estudadas.	77
Tabela 4.3: Coeficientes (margem de erro) da equação (4.5) para atividade de água das soluções estudadas.	81
Tabela 4.4: Densidade (kg/m^3) das soluções salinas e de sacarose em função da concentração e temperatura.	82
Tabela 4.5: Coeficientes (margem de erro) da equação (4.6) para as soluções estudadas.	83
Tabela 4.6: Viscosidade absoluta (mPa.s) das soluções salinas e de sacarose em função da concentração e temperatura.....	85
Tabela 4.7: Valores dos parâmetros a_0 , a_1 , a_2 , b_0 , b_1 e b_2 para viscosidade (mPa.s) das soluções estudadas.....	86
Tabela 4.8: Condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$) da solução de alimentação no início e final da evaporação osmótica.....	91
Tabela 4.9: Fluxo permeado obtido durante avaliação do efeito principal dos parâmetros de operação, após 4 horas de processamento, utilizando solução saturada de $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ e solução de sacarose (160 g/L) como solução hipertônica e de alimentação, respectivamente.	92
Tabela 4.10: Concentração de CO_2 (mg/L) na solução de alimentação antes e depois do processo de concentração.	98
Tabela 4.11: Perda (%) dos compostos característicos do aroma durante a concentração térmica e o processo de evaporação osmótica de solução sintética utilizando solução saturada de NaCl e $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	101

Tabela 4.12: Valores de solubilidade e pressão de vapor a 25°C para os compostos utilizados na solução sintética.....	101
Tabela 4.13: Concentração e perda real dos compostos característicos do aroma na solução de alimentação (solução sintética) durante evaporação osmótica utilizando solução saturada de $K_4P_2O_7$	109
Tabela 4.14: Propriedades físico-químicas do suco <i>in natura</i> , concentrado a 30°Brix por evaporação osmótica e reconstituído.....	116
Tabela 4.15: Taxa de vaporização (g/h), temperaturas da fase contínua (T_L) e dispersa (T_G) obtidas no processo de evaporação por contato direto para a água e para as soluções salinas.	122
Tabela 4.16: Elevação ebulioscópica da solução de pirofosfato de potássio.	124
Tabela 4.17: Energia e custo envolvidos nas etapas da evaporação térmica.	136
Tabela 4.18: Energia e custo envolvidos nas etapas do processo proposto.	136
Tabela 4.19: Dados das etapas de evaporação do processo ora proposto.	138

LISTA DE SÍMBOLOS

\dot{Q}	Taxa de calor
$A, a, a_0, a_1, a_2,$ $b, b_0, b_1, b_2, n,$ n_1, n_2, μ_0	Parâmetros de equação
A_i	Área interfacial
a_w	Atividade de água
B	Fator geométrico
C	Concentração no tempo t
C_0	Concentração no tempo $t=0$
C_p	Calor específico
CPI	Poder calorífico inferior
C_s	Concentração de sólidos
C_{ss}	Fração de sólidos solúveis
D	Diâmetro
d_B	Diâmetro médio das bolhas
d_e	Diâmetro de bolha
D_i	Diâmetro interno
d_p	Diâmetro de partícula
EC	Condutividade elétrica
F	Função distribuição de tamanho normalizada das bolhas no interior da coluna
f	Fugacidade
h	Coefficiente de troca térmica
H_L	Altura de líquido na coluna de borbulhamento
H_v	Entalpia do vapor saturado
I	Fator de van't Hoff
J	Fluxo permeado
k_e	Constante ebulioscópica
k_L	Coefficiente de transferência de massa
k_{La}	Coefficiente volumétrico de transferência de massa
m	Molalidade
\dot{m}	Vazão mássica
M^{ev}	Taxa de evaporação
N_T	Número total de bolhas
P	Pressão

P^{vap}	Pressão de vapor
r	Raio
R	Constante dos gases
Re	Número de Reynolds
T	Temperatura
t	Tempo
u_g	Velocidade superficial do gás
v	Velocidade de escoamento
V_T	Volume da mistura bifásica
x_i	Fração molar do componente i
ΔH_w	Entalpia de vaporização
ΔT_e	Elevação ebulioscópica
ε	Retenção gasosa
γ	Tensão superficial
η	Índice de refração
μ	Viscosidade absoluta
μ_k	Potencial químico
θ	Ângulo de molhamento
ρ	Densidade

Subscritos

o	Substância pura
$alim$	Alimentação
$comb$	Combustível
f	Final
G, g	Gás
i	Início
L, l	Líquido
$máx$	Máximo
sal	Salmoura
sc	Suco concentrado
sf	Suco fresco
ss	Sólidos solúveis
TM	Transmembrana
V, v	Vapor
w	Água

Sobrescritos

<i>aq</i>	Aquecimento
<i>in</i>	Entrada
<i>out</i>	Saída
<i>rf</i>	Resfriamento

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 CONTEXTO E MOTIVAÇÃO

Em sucos, assim como na maioria dos alimentos, a água é o ingrediente predominante. Assim, a utilização da prática de concentração, como técnica de conservação de alimentos, justifica-se, seja pela maior estabilidade à deterioração microbiana alcançada pela redução da atividade de água, seja pela diminuição de custo de elaboração, armazenamento e transporte decorrentes da grande redução de volume. O objetivo desta tecnologia é conseguir um produto concentrado, inalterado tanto na qualidade como em valor nutritivo e que possa ser reconstituído simplesmente com a adição de água. Porém, raramente esse objetivo é alcançado, pois a remoção de água é acompanhada de modificações que não são totalmente reversíveis, como a remoção de compostos voláteis e a ocorrência de mudanças químicas no concentrado. Essas perdas e modificações, por sua vez, acarretam na queda da qualidade sensorial e nutricional do produto final.

A evaporação térmica é uma das operações unitárias básicas na produção de alimentos líquidos. Corresponde ao aumento da concentração de uma solução através da remoção do solvente, geralmente água, pela vaporização na sua temperatura de ebulição, ocorrendo quando energia suficiente é fornecida a uma solução, permitindo que as moléculas do solvente vençam as forças de atração intermoleculares. É importante salientar, também, que nessa operação apenas parte do solvente é removida, obtendo-se soluções concentradas ou produtos semissólidos com teores de umidade superiores a 20% (LEONHARDT *et al.*, 1997).

A concentração, como procedimento de remoção da água por ebulição, necessita de um meio de aquecimento que transmita calor requerido para a mudança de estado (calor sensível e calor latente de evaporação). Na indústria de alimentos, normalmente, utiliza-se como fluido calefator vapor de água saturado (vapor primário), que se condensa cedendo seu calor latente ao produto que se evapora. Trata-se, portanto, de um intercâmbio de calores latentes (de condensação e de evaporação) (ORDÓÑEZ, 2005).

Industrialmente, a concentração de sucos de frutas normalmente envolve evaporação a vácuo, com os seguintes componentes: uso de evaporador a vácuo com produto aquecido, meios de separação do vapor e do suco concentrado, condensador do vapor e meios de produção de vácuo e remoção do condensado.

Apesar de ser considerado o método de concentração mais favorável economicamente e o que se encontra mais desenvolvido do ponto de vista tecnológico, a evaporação tradicional (evaporação térmica) apresenta algumas desvantagens para o tratamento de sucos de frutas. Mesmo com o emprego de vácuo, as temperaturas de operação são suficientemente altas para promover alterações químicas de certos componentes do suco, as quais levam a alterações indesejáveis de cor e sabor, podendo-se citar, por exemplo, a oxidação dos lipídios e a ocorrência das reações de Maillard entre os açúcares e os aminoácidos (KÖSEGLU *et al.*, 1990). Nas paredes de troca térmica, onde as temperaturas são ainda maiores, a formação de incrustações é severa, sendo necessária a frequente limpeza dos equipamentos. A perda de aroma também deve ser mencionada, uma vez que os componentes responsáveis pelo aroma e, em alguns casos, pelo sabor de muitos alimentos líquidos, como sucos de frutas, são mais voláteis que a água. Quando a água é evaporada, esses componentes podem ser removidos juntamente com o vapor e o concentrado obtido é total ou parcialmente desaromatizado, causando uma perda de qualidade (ORDÓÑEZ, 2005, MAIA *et al.*, 2007).

Na tentativa de se contornar as desvantagens concernentes à evaporação tradicional, o desenvolvimento de técnicas alternativas para a concentração de sucos se tornou o objetivo de intensa investigação. Dentre os processos alternativos para concentração de sucos de frutas, os mais significativos estão relacionados ao processo de concentração por congelamento e os processos de separação por membranas (PSM). Dentre os PSM que podem ser citados para concentração de sucos de frutas estão a evaporação osmótica, a osmose inversa, a destilação por membrana e a osmose direta, destacando-se os dois primeiros métodos.

Na concentração por congelamento, também conhecida como crioconcentração, a água é removida no estado sólido sob a forma de cristais de gelo. Do ponto de vista da qualidade do concentrado obtido, o processo é superior à evaporação, uma vez que ocorre em temperatura mais baixa, não havendo degradação dos compostos termolábeis e nem perda apreciável dos aromas. Todavia, a aplicação industrial dessa técnica é limitada por outros aspectos. Tanto o investimento inicial quanto os custos de operação são muito maiores que os alusivos à evaporação (MANNHEIM e PASSY, 1975). Além disto, a crioconcentração possui a desvantagem de atingir baixo grau de concentração final, o qual não passa de 30 a 50% em razão da dificuldade na separação dos cristais de gelo (JARIEL *et al.*, 1996).

Na concentração por osmose inversa, a extração da água do suco ocorre através de uma membrana seletiva por meio de um gradiente de pressão, sendo que as pressões utilizadas variam de 24 a 100 bar (ZHANG *et al.*, 1991). As vantagens sobre a evaporação tradicional estão no baixo dano térmico ao produto, redução no consumo de energia e baixo investimento de capital (JIAO *et al.*, 2004). Além disso, a menor perda de compostos relacionados ao aroma do suco também é uma vantagem desse processo. Por outro lado, a deposição de materiais na superfície da membrana, com conseqüente diminuição do fluxo, constitui um problema frequente (GOSTOLI *et al.*, 1999, RAMTEKE *et al.*, 1993). A principal desvantagem, contudo, reside no fato de a concentração máxima de sólidos possível de ser obtida com a osmose inversa não ultrapassar o valor de 30%, em virtude do rápido crescimento da pressão osmótica dos sucos com a concentração (DAS GUPTA e JAYARAMA, 1996, MEDINA e GARCIA, 1988).

A destilação por membrana é caracterizada por duas soluções aquosas em diferentes temperaturas que estão separadas por uma membrana hidrofóbica microporosa. Nestas condições, estabelece-se um fluxo de vapor de água através da membrana da maior para a menor temperatura. O processo ocorre na pressão atmosférica e a temperatura empregada pode ser muito menor do que a temperatura normal de ebulição das soluções. A força motriz é a diferença de fugacidade da água entre as duas interfaces da membrana, devido ao gradiente de temperatura (SHENG *et al.*, 1991).

A osmose direta é outro processo com membrana com a capacidade de concentrar sucos de frutas em baixas temperaturas e pressões, mantendo o sabor e o aroma originais do suco natural, bem como sua cor. O processo utiliza uma solução com um agente osmótico para criar um gradiente de pressão osmótica através da membrana e, então, remover água do suco da fruta (JIAO *et al.*, 2004). Uma desvantagem é a difusão de sal através das membranas quando se emprega solução saturada (POPPER *et al.*, 1966).

A evaporação osmótica, por sua vez, é um tipo de osmose direta, na qual a água é removida da alimentação por uma solução hipertônica (geralmente salina), porém, utiliza-se uma membrana microporosa e hidrofóbica. Em relação à osmose direta, a evaporação osmótica tem a vantagem de garantir que não haverá passagem de sal da solução hipertônica para a solução a ser concentrada, desde que seja fixada uma baixa diferença de pressão através da membrana. Diferentemente da osmose inversa, essa técnica não sofre limitações de pressão osmótica, podendo obter níveis

de concentração compatíveis com os valores do processamento convencional por evaporação (GOSTOLI, 1999). É um processo semelhante à destilação por membrana, com a vantagem de poder operar à temperatura ambiente. A força motriz é o gradiente de potencial químico, provocado pela diferença de concentração das soluções empregadas. Com o intuito de melhorar o desempenho do processo, ou seja, obter melhores fluxos permeados, a evaporação osmótica pode ser combinada com a destilação por membrana, ou seja, aplicar um gradiente de temperatura, além do gradiente de pressão osmótica já existente em virtude das características das soluções (HONGVALEERAT *et al.*, 2008, ONSEKIZOGLU *et al.*, 2010a, THANEDGUNBAWORN *et al.*, 2007). A evaporação osmótica tem encontrado aplicação em uma diversidade de setores técnicos, principalmente na concentração de alimentos líquidos, dessalinização de água do mar, tratamento de água, aplicação em biorreatores e indústria farmacêutica (ZHAO *et al.*, 2012). No processo de evaporação osmótica, os principais sais utilizados como agentes osmóticos são cloreto de sódio e cloreto de cálcio. O primeiro tem a vantagem de ser mais barato e viável para aplicação na indústria de alimentos, o segundo, por sua vez, resulta em soluções com maior pressão osmótica e, conseqüentemente, em fluxos permeados mais altos.

A principal desvantagem da evaporação osmótica é representada pela dificuldade de lidar com as salmouras diluídas. A corrosão e a necessidade de uma quantidade relativamente grande tornam a regeneração dos sais diluídos bastante cara, sendo realizada através de evaporadores convencionais. Técnicas alternativas de concentração como a evaporação solar podem ser também propostas (SHENG, 1994). Uma técnica viável de recuperação dessa solução é a evaporação por contato direto, que pode ser feita com gases de combustão e que consiste no borbulhamento de gases quentes na solução a ser concentrada. Porém, no caso de aplicação de gases de combustão, que seria economicamente mais viável para a indústria, o uso de cloreto de cálcio como agente osmótico não é indicado, devido à formação de precipitado de carbonato de cálcio uma vez que gases de combustão são ricos em gás carbônico.

No Programa de Engenharia Química (PEQ) da COPPE já foram desenvolvidos dois trabalhos envolvendo a concentração de sucos de frutas. O primeiro foi desenvolvido no Laboratório de Termofluidodinâmica (LTFD) em conjunto com o Laboratório de Processos com Membranas (PAM) por RIBEIRO (2005). Nesse trabalho foi desenvolvido um processo combinado de evaporação por contato direto para concentração do suco e permeação de vapor para recuperação dos compostos

responsáveis pelo aroma característico dos sucos de frutas. O processo proposto se mostrou eficiente, resultando em uma patente de invenção (PI0501787-4) concedida em 05/03/2014. Além disso, também no Laboratório de Processos com Membranas (PAM), MARTINS (2006) estudou a evaporação osmótica para concentração de soluções de sacarose contendo aroma de frutas tropicais. Nesse estudo, foi avaliado o desempenho do processo de evaporação osmótica na concentração de suco de laranja, representado através de soluções com sacarose e acetato de etila. Porém, nenhum estudo para a recuperação da solução salina foi proposto, de modo que a diluição da solução hipertônica passou a ser limitante para o processo de concentração, à medida que a mesma diluía-se.

1.2 OBJETIVOS

Frente ao estado da arte observado na literatura relacionado ao processo de evaporação osmótica de sucos de frutas, esse trabalho teve como objetivo geral propor um processo de concentração de suco de frutas combinando evaporação osmótica para concentração do suco e evaporação por contato direto para regeneração da solução hipertônica.

A fim de atingir o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos tiveram que ser alcançados:

- Estudo das propriedades físicas das soluções osmóticas e de sacarose em função da concentração e temperatura das mesmas;
- Avaliação do efeito da aplicação de soluções hipertônicas de cloreto de cálcio, cloreto de sódio e pirofosfato de potássio sobre o fluxo permeado no processo de evaporação osmótica;
- Avaliação da taxa de evaporação no processo de evaporação por contato direto das soluções hipertônicas, estudando a aplicação de diferentes condições operacionais: vazão de ar e temperatura do ar de entrada;
- Análise do efeito das variáveis de processo temperatura e condições hidrodinâmicas das soluções sobre o fluxo permeado durante o processo de evaporação osmótica;

- Acompanhamento da passagem de CO₂ através da membrana durante o processo de evaporação osmótica utilizando solução extratora saturada com esse gás;
- Acompanhamento da perda de aromas e de ácido ascórbico da solução de alimentação durante o processo de evaporação osmótica;
- Estudo das características físico-químicas do suco de laranja em função do processo de evaporação osmótica utilizando pirofosfato de potássio como agente osmótico;
- Análise da viabilidade energética do processo proposto.

1.3 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

O Brasil é o maior produtor de laranja do mundo e o principal exportador do suco de laranja concentrado (AGROANALYSIS, 2009). Apesar do foco que existe no mercado de suco de laranja concentrado, o Brasil tem grande potencial na produção de sucos de outras frutas, em virtude da grande gama de frutas tropicais cultivadas no país.

Durante a concentração de sucos de frutas por evaporação, seja esta conduzida nos evaporadores tradicionais ou em unidades de contato direto, os compostos denominados aromas, responsáveis pelo odor e sabor característicos do suco, são parcial ou completamente transferidos para a fase vapor em virtude de sua elevada volatilidade em solução aquosa. Tendo em vista o fato de o sabor constituir o principal fator determinante para a aceitação de um produto alimentício por parte dos consumidores (MANNHEIM e PASSY, 1975), a recuperação desses aromas para posterior reconstituição do suco torna-se uma etapa crucial do processo.

O desenvolvimento de um processo de concentração de sucos capaz de superar as desvantagens da evaporação térmica e, paralelamente, fornecer o mesmo grau de concentração desta a custos comparáveis ou, preferencialmente, inferiores, representaria um grande avanço para a indústria nacional de sucos. A minimização das alterações de sabor representaria um diferencial de qualidade para o suco, aumentando sua competitividade no mercado externo e, provavelmente, elevando sua procura. Além disso, a melhora na qualidade do produto possibilitaria a abertura do mercado interno para o suco concentrado, o qual não é bem aceito pelo consumidor brasileiro, habituado ao consumo do suco fresco, com características organolépticas superiores.

A evaporação osmótica é uma técnica de concentração que, além de não agredir termicamente o produto a ser concentrado, também retém uma fração dos compostos voláteis muito mais significativa quando comparada com a evaporação térmica a vácuo. Porém, ao mesmo tempo em que o processo de evaporação osmótica traz benefícios em relação à qualidade do produto final, a manipulação da solução osmótica diluída se torna um problema que acaba dificultando a difusão desse processo em escala industrial. Uma vez que a simples troca da solução e descarte daquela diluída é inviável em um processo em escala maior, a regeneração dessa solução se faz necessária.

A regeneração da solução salina depende da retirada de água que foi adquirida pela solução durante a evaporação osmótica, ou seja, ela depende de uma etapa de concentração. No entanto, o alto poder incrustante e corrosivo dessas soluções, inviabiliza a aplicação de técnicas convencionais de concentração. Dentre as possibilidades, a evaporação por contato direto parece ser uma das mais viáveis, uma vez que esse processo é, justamente, indicado e aplicado para concentração de soluções com elevado poder incrustante e/ou corrosivo.

1.4 ORGANIZAÇÃO DO TEXTO

Esta tese está dividida em 6 capítulos e 4 anexos, sendo o primeiro capítulo introdutório ao tema referente a este trabalho. O capítulo 2 é dedicado à revisão bibliográfica, que está dividida em dois grupos principais: processos de separação com membranas envolvendo evaporação osmótica e processos multifásicos, mais especificamente, colunas de borbulhamento. São discutidas as variáveis de cada processo, assim como é apresentado o estado da arte de cada tecnologia.

O capítulo 3 aborda a metodologia experimental utilizada no que diz respeito às análises realizadas, sendo elas: análises físico-químicas do suco e das salmouras, cromatografia gasosa, espectrometria de massa e cromatografia líquida de alta eficiência. Além disso, esse capítulo descreve todo o procedimento experimental adotado na utilização da evaporação osmótica, assim como na aplicação da coluna de borbulhamento para a regeneração da solução salina. A descrição detalhada das unidades utilizadas em cada etapa também se faz presente.

O capítulo 4 refere-se aos resultados e discussão do que foi observado. Nesse capítulo está presente a caracterização das soluções osmóticas estudadas, assim como a escolha do agente osmótico, a perda de aromas e passagem de gás carbônico

através da membrana, a influência de alguns parâmetros de operação da evaporação osmótica, a regeneração das diferentes soluções salinas e a viabilidade econômica do processo sugerido.

O capítulo 5 apresenta as conclusões finais e sugestões para trabalhos futuros. Para finalizar, o Capítulo 6 elenca as referências bibliográficas citadas ao longo da tese.

Em relação aos anexos, no primeiro está descrito o procedimento adotado e os resultados que levaram à escolha das condições de utilização do amostrador automático da fase vapor utilizado durante as análises de cromatografia gasosa e espectrometria de massa. No Anexo 2 estão todas as curvas de calibração utilizadas.

O Anexo 3 está dividido em duas partes e faz menção ao processo de extração de aromas utilizando a coluna de borbulhamento e posterior recuperação por permeação de vapor. Sendo assim, a primeira parte revela uma revisão bibliográfica sobre a permeação de vapor, com as variáveis do processo e estudos aplicando essa tecnologia para recuperação de compostos orgânicos. A segunda parte é um artigo submetido à revista *Journal of Food Engineering*, no qual estão presentes os resultados obtidos utilizando a coluna de borbulhamento para extração dos aromas do suco *in natura*. A influência do borbulhamento na extração dos aromas, nas propriedades físico-químicas e na estabilidade do ácido ascórbico está presente, assim como o efeito da aplicação de um antiespumante comercial sobre a espuma formada durante o borbulhamento.

Para finalizar, o Anexo 4 contém um levantamento de dados patentários brasileiros ligados à tecnologia de sucos, no que diz respeito a processamentos e desenvolvimento de novos produtos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

Uma membrana pode ser definida como uma barreira seletiva entre duas fases, através da qual são transportadas espécies diferentes a velocidades distintas. Em qualquer PSM, a corrente fluida de alimentação, que entra em contato com a membrana, é dividida em duas novas correntes: o permeado rico nos componentes da alimentação que passam preferencialmente pela membrana; e o retido ou concentrado, no qual os componentes rejeitados pela membrana, preferencialmente, encontram-se em maior concentração.

As membranas podem ser preparadas de diversos materiais, tais como polímeros, cerâmicas ou metais. Os polímeros são os mais utilizados, devido à facilidade de formação de filmes, baixo preço e variedade de materiais e propriedades. Quanto à forma, as membranas podem ser planas ou tubulares. Dentre as tubulares, as fibras ocas apresentam geometria que confere maior área superficial por volume ocupado, permitindo a confecção de módulos com elevada densidade de empacotamento (área superficial da membrana/volume interno do módulo).

Tendo em vista que a resistência ao transporte difusivo na membrana é inversamente proporcional à espessura desta, deve-se minimizar essa espessura, mantendo-se, contudo, a seletividade e a estabilidade mecânica. Essas considerações levaram ao desenvolvimento das membranas assimétricas ou anisotrópicas, presentes na maioria absoluta das aplicações em nível industrial. Nestas, a região densa, responsável pela separação, restringe-se a uma diminuta camada, com espessura geralmente inferior a 10 μm (KARLSSON e TRAGARDH, 1996), denominada pele, a qual é suportada por uma região porosa denominada substrato, responsável pela resistência mecânica da estrutura. Quando pele e substrato são constituídos pelo mesmo material, a membrana é denominada anisotrópica integral, ao passo que, empregando-se materiais distintos no preparo de cada região, obtém-se uma membrana anisotrópica composta.

2.1.1 Evaporação Osmótica

Na evaporação osmótica a solução a ser concentrada (alimentação) e uma solução hipertônica são colocadas lado a lado, separadas por uma membrana polimérica microporosa, com características hidrofóbicas (Figura 2.1). Como a

atividade da água na alimentação é maior que sua atividade na solução hipertônica, a água tende a migrar para esta última, buscando a igualdade de potencial químico. A membrana sendo hidrofóbica, não permite que a água permeie através de seus poros no estado líquido. No entanto, a água pode permear pelos poros da membrana no estado vapor.

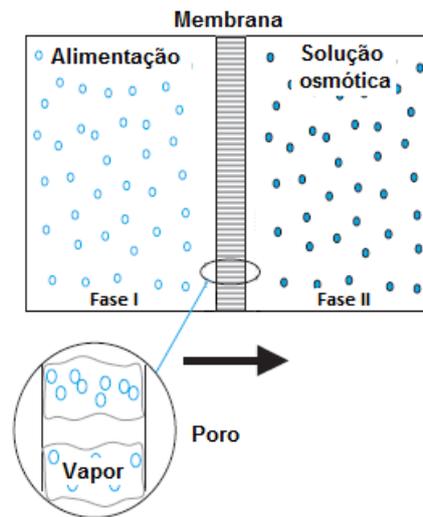


Figura 2.1: Representação gráfica da evaporação osmótica (RAGHAVARAO *et al.*, 2005).

Admitindo-se um equilíbrio termodinâmico entre as fases líquidas em contato com a membrana e a fase vapor no interior dos poros da mesma, como o potencial químico da água na fase I, na interface, é maior que o potencial químico da água na fase II, na interface, a pressão de vapor de água no interior do poro, no lado da fase I, será maior do que a pressão de vapor da água no interior do poro, na fase II. Mantidas estas condições, o gradiente de pressão de vapor no interior dos poros atua como força motriz para o transporte de água na fase vapor, através dos poros da membrana. Em termos práticos, a água evapora na fase I, na interface com a membrana e condensa na fase II, na outra interface.

O transporte de água encontra resistência na membrana, mas além desta resistência existe aquela oferecida pelo aumento da concentração de solutos na interface da alimentação com a membrana, devido à evaporação da água, bem como aquela oferecida pela diminuição da concentração da solução hipertônica na outra interface com a membrana, devido à condensação da água nesta região. A este fenômeno dá-se o nome de polarização da concentração (Figura 2.2). Como a pressão

de vapor da água diminui com o aumento da concentração de solutos na alimentação e aumenta com a diluição da solução hipertônica, haverá uma queda na força motriz do processo, com conseqüente queda no fluxo permeado. Este efeito pode ser minimizado através da melhoria das condições hidrodinâmicas de escoamento das soluções de alimentação e hipertônica.

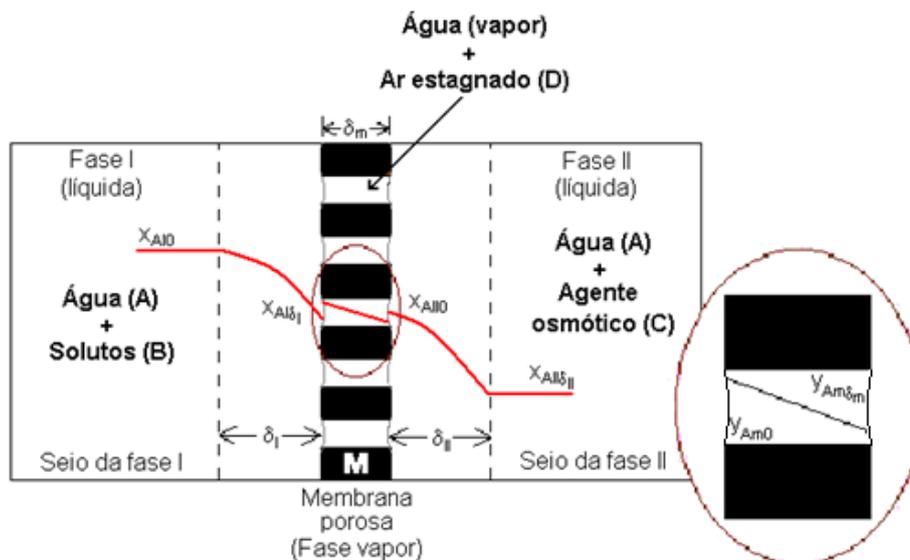


Figura 2.2: Perfil de concentração de água nas fases: suco (fase I), membrana (fase M) e solução hipertônica (fase II).

Devido à evaporação da água na fase I, ocorre um resfriamento da solução na região próxima à membrana. Já na fase II existe condensação do vapor de água, o que gera um aquecimento na região. Este fenômeno chama-se polarização de temperatura (Figura 2.3) e o gradiente de temperatura formado é contrário ao gradiente de concentração. As membranas utilizadas devem ser tão finas e tão condutivas ao calor quanto possível, para que seja atingido rapidamente o equilíbrio de temperatura próximo à membrana (LEFEBVRE, 1992). Mesmo pequenas diferenças de temperatura podem contrabalançar consideravelmente diferenças de potencial químico, e devem então ser minimizadas (KUNZ *et al.*, 1996).

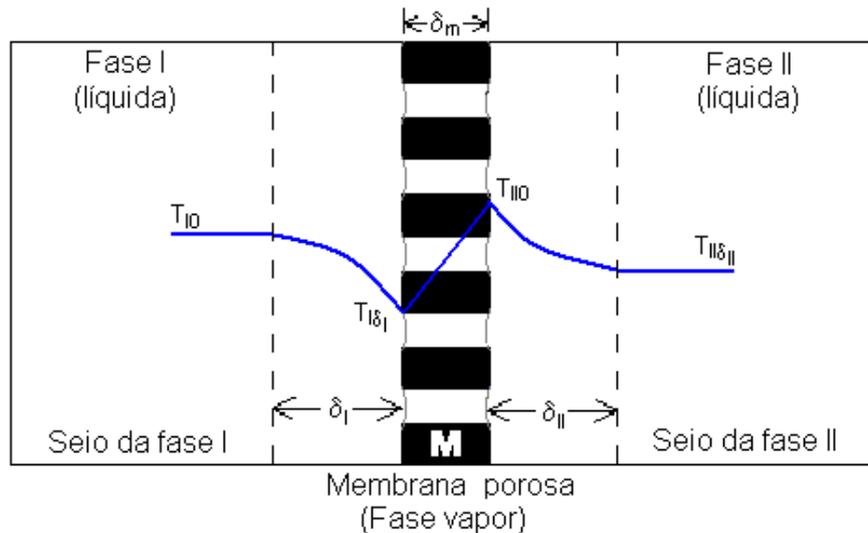


Figura 2.3: Perfil de temperatura através das fases no processo de evaporação osmótica.

BUI *et al.* (2005), caracterizaram as polarizações durante o processo de evaporação osmótica de soluções de glicose. Para os experimentos foram utilizadas soluções de glicose com diferentes concentrações, solução hipertônica de CaCl_2 , membranas de poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, com tamanho médio de poro de $0,2 \mu\text{m}$ em módulo do tipo fibra oca. Os resultados mostraram que a polarização da concentração no lado da solução hipertônica foi mais severa do que no lado da alimentação com diferenças de concentração de 3,17% e 1,43%, respectivamente, enquanto que a polarização de temperatura se mostrou menos dependente das condições operacionais. Além disso, as polarizações da concentração e temperatura foram responsáveis por até 18% da redução do fluxo permeado com o tempo. Esse valor depende da temperatura da fase *bulk* e das condições de escoamento.

2.1.1.1 Variáveis do Processo

Membranas

As membranas a serem utilizadas na evaporação osmótica devem ser microporosas, constituídas de polímero hidrofóbico. Deve ser observada sua distribuição de diâmetro de poros bem como a porosidade e espessura.

A hidrofobicidade do polímero é desejada para não permitir a entrada de líquido na membrana nas condições de operação necessárias – mínima diferença de pressão

entre os dois lados da membrana. Se esta diferença de pressão for tal que permita a intrusão de líquidos nos poros, haverá passagem da alimentação ou da solução hipertônica pela membrana e não haverá mais separação. A condição de intrusão nos poros é descrita pela equação de Young-Laplace (2.1) e está relacionada ao tamanho destes, à tensão superficial dos líquidos e à afinidade pelo material que compõe a membrana. Esta última característica pode ser relacionada ao molhamento da membrana pelos líquidos em questão. A caracterização da molhabilidade de uma membrana de evaporação osmótica é, portanto, apontada como uma questão importante (COUREL *et al.*, 2001).

$$\Delta P_{lv} = \frac{2B\gamma_{lv} \cos \theta}{r_{m\acute{a}x}} \quad (2.1)$$

onde ΔP_{lv} é a diferença de pressão na interface líquido-vapor, $r_{m\acute{a}x}$ é o raio máximo de poro da distribuição de tamanho de poros da membrana, γ_{lv} é a tensão superficial líquido-vapor, θ é o ângulo de molhamento e B é um fator geométrico, sendo unitário para a forma cilíndrica.

Quanto maior o diâmetro dos poros da membrana, maior será o fluxo de água. Entretanto, se os poros forem grandes demais, o líquido em contato com a membrana poderá penetrá-los, mesmo a baixas pressões. A porosidade é outra variável que também tem relação direta com o fluxo. Já a espessura, quanto menor esta for, menor será o caminho a ser percorrido pelas moléculas de vapor de água e maior o fluxo permeado.

As membranas fabricadas comercialmente são preparadas com polímeros não polares, como PVDF, poli(propileno) – PP e poli(tetrafluoretileno) – PTFE. O diâmetro dos poros das membranas pode variar de 0,2 a 1,0 μm , a porosidade global de 60 a 80% e a espessura de 80 a 250 μm (PETROTOS e LAZARIDES, 2001).

Hidrodinâmica das Soluções

As condições hidrodinâmicas nas proximidades da superfície da membrana têm um papel importante no fluxo de água através da mesma. As melhores condições hidrodinâmicas estão associadas com maiores valores de Reynolds (Re), que são obtidos com velocidades de escoamento mais altas. Além disso, a utilização de promotores de turbulência também favorece as condições hidrodinâmicas.

A camada de polarização da concentração de solutos na interface suco/membrana é diminuída com o aumento da velocidade de escoamento da solução, resultando em um melhor desempenho para o processo. Similarmente, aumentando-se a velocidade de escoamento do lado da solução hipertônica, reduz-se a espessura da camada limite próxima à interface com a membrana, proporcionando que se estabeleça uma maior diferença de potencial químico entre as faces da membrana.

Temperatura

Apesar de o processo de evaporação osmótica poder ser conduzido isotermicamente, ou seja, mesma temperatura no seio das duas soluções, a temperatura é uma variável importante, pois quando se impõe um gradiente entre os dois lados da membrana, as condições de equilíbrio líquido-vapor são afetadas. Além disso, mesmo considerando que os coeficientes de atividade são pouco afetados pela temperatura, esta afeta fortemente a agitação das moléculas, ou seja, a difusividade do vapor de água nos poros. Desta forma, espera-se que um aumento da temperatura de operação aumente o fluxo permeado.

A temperatura desejável de operação é aquela que garanta o fluxo de água elevado, sem que os componentes envolvidos sejam deteriorados. Especialmente para as soluções que contém aromas, é importante que seja aplicada uma temperatura que minimize a perda de compostos voláteis da solução que se deseja concentrar.

Tipo de Agente Osmótico na Solução Hipertônica

A solução hipertônica utilizada é, geralmente, uma solução salina. Para isto, deve-se ter critério na escolha do sal. Segundo MICHAELS e JOHNSON (1998), o sal escolhido deve:

- diminuir a pressão de vapor da solução para que proporcione elevada diferença de potencial químico para a separação;
- ser quimicamente estável na solução em todas as temperaturas a que será exposto;
- não ser destrutivo à membrana nas concentrações acima da saturação;
- ser não volátil em todas as temperaturas as quais a solução será sujeita;
- não ser tóxico nas concentrações utilizadas na solução;

- não ter gosto ou cheiro detectável nas concentrações utilizadas;
- ser incapaz de reagir com as substâncias voláteis da solução de alimentação;
- não ser corrosivo ao material que compõem o sistema;
- possuir uma faixa ampla de solubilidade em função da temperatura;
- ser comercialmente viável em grandes quantidades, bem como possuir baixo custo.

Maiores diferenças de potencial químico podem ser atingidas com eletrólitos saturados, tais como $MgCl_2$ e $MgSO_4$ ou com misturas de diferentes sais (KUNZ *et al.*, 1996). A Figura 2.4 apresenta curvas de pressão osmótica em função da fração molar para alguns sais.

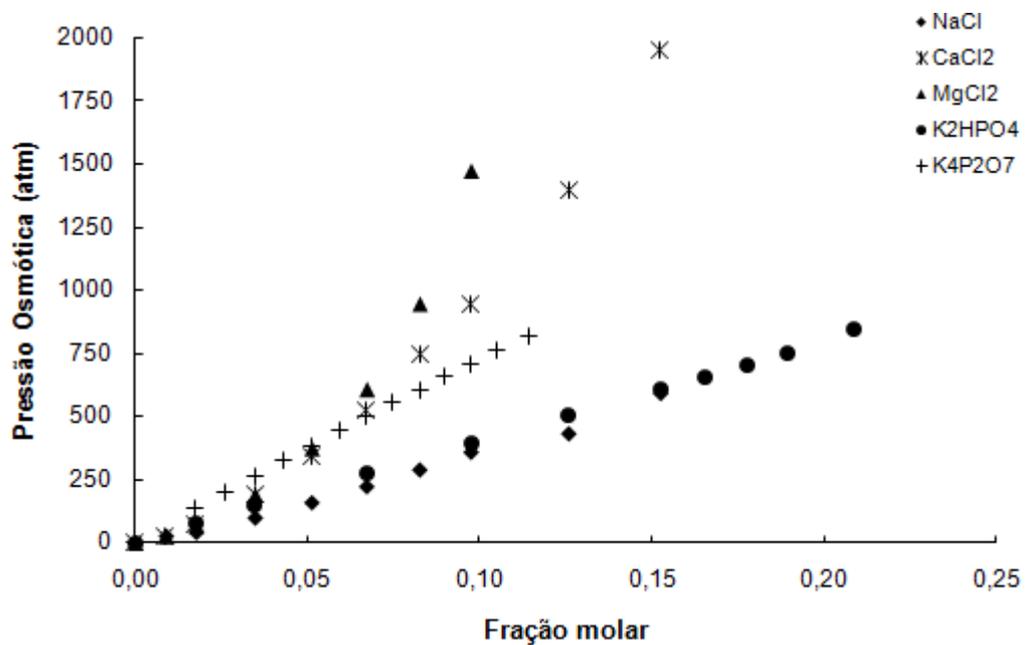


Figura 2.4: Variação da pressão osmótica em função da fração molar para alguns sais (MICHAELS e JOHNSON, 1998).

Concentração de Solutos

A concentração de solutos na alimentação é uma variável de suma importância. À medida que o suco vai sendo concentrado, o teor de sólidos aumenta e com isso aumenta, também, a viscosidade da solução. Devido ao aumento do teor de sólidos, percebe-se uma diminuição no fluxo permeado de vapor de água. Diferente do que acontece com a salmoura, a atividade de água no suco não é muito afetada na faixa usual de concentração (10 a 70 °Brix) e, portanto, não afeta significativamente o

fluxo permeado. Entretanto, o aumento do teor de solutos promove efeitos contrários sobre a viscosidade, que aumenta, e sobre o coeficiente de difusão, que decresce (COUREL *et al.*, 2000).

A concentração da solução hipertônica possui um papel importante no processo, pois a pressão osmótica depende da concentração de soluto presente na solução. A força motriz, que é a diferença de potencial químico, estabelecida por uma diferença de pressão de vapor entre os dois lados da membrana, aumenta com a diminuição da atividade de água da salmoura, que possui forte dependência com o teor de sal. Desta forma, quanto menor a concentração da solução hipertônica, maior a atividade de água e menores serão os fluxos obtidos. Segundo COUREL *et al.* (2000), este efeito da atividade é muito mais forte do que o aumento de fluxo que poderia ser esperado devido a melhorias das propriedades de transporte: quando há a diluição da salmoura, a densidade e viscosidade tendem a decrescer, enquanto o coeficiente de difusão aumenta, mas esse efeito da atividade de água é mais pronunciado para a salmoura.

2.1.1.2 Estado da Arte

Em virtude dos efeitos causados pelo processo tradicional de concentração sobre soluções que contém compostos termolábeis, principalmente na área de tecnologia de alimentos, diversos estudos já foram desenvolvidos e ainda são realizados aplicando o processo de evaporação osmótica como alternativa para a concentração de tais soluções. As principais aplicações estão focadas na tecnologia de sucos, uma vez que as temperaturas de processamento estão próximas da temperatura ambiente, de forma que essa tecnologia preserva as características sensoriais dos sucos de forma mais significativa. A Tabela 2.1 (presente no final desse tópico) apresenta, resumidamente, alguns dos estudos já realizados aplicando a evaporação osmótica no processamento de sucos, apontando as principais variáveis de processo, assim como os resultados referentes aos fluxos permeados obtidos.

A aplicação da evaporação osmótica já foi estudada para uma diversidade de sucos de frutas, podendo ser observado um interesse na aplicação com sucos de frutas mais tradicionais, tais como laranja (ALVES e COELHO, 2006, BADU *et al.*, 2006, CASSANO *et al.*, 2003, CISSÉ *et al.*, 2005, DESTANI *et al.*, 2013, GALAVERNA *et al.*, 2008, MARTINS, 2006), uva (BAILEY *et al.*, 2000, CISSÉ *et al.*, 2011, KUJAWSKI *et al.*, 2013, REKTOR *et al.*, 2006, THANEDGUBAWORN *et al.*, 2007) e maçã (BÉLAFI-BAKÓ e KOROKNAI, 2006, CISSÉ *et al.*, 2011, ONSEKIZOGLU *et al.*,

2010a, ONSEKIZOGLU *et al.*, 2010b), em função do maior volume de produção, visto que estão à frente no mercado de sucos. Por outro lado, uma vez que a evaporação osmótica está associada à obtenção de sucos com melhor qualidade sensorial, esse processo vem se mostrando atrativo para o desenvolvimento de sucos de frutas com menor tradição no mercado, mas que cada vez mais vêm chamando a atenção do mercado consumidor. Isso justifica o estudo com suco de romã (ONSEKIZOGLU, 2013), noni (VALDÉS *et al.*, 2009), kiwi (CASSANO e DRIOLI, 2007), lima (NAGARAJ *et al.*, 2006), melão (VAILLANT *et al.*, 2005), camu-camu (RODRIGUES *et al.*, 2004, SOUZA *et al.*, 2013), maracujá (VAILLANT *et al.*, 2001), entre outros.

Em relação às membranas aplicadas, podem ser encontrados trabalhos com diversas configurações (fibra oca, tubular e plana), sendo que as membranas do tipo fibra oca e tubular são mais indicadas para aplicações industriais, uma vez que apresentam maior relação área/volume. Os polímeros utilizados nessas membranas normalmente são PP, PVDF ou PTFE e o diâmetro de poro em torno de 0,2 μm . Aplicações de outros polímeros, como, por exemplo, poliamidas aromáticas, já foram estudadas na concentração de solução de sacarose (DOVA *et al.*, 2007) e suco de tomate (PETROTOS *et al.*, 1998).

Dentre os estudos presentes no estado da arte pode ser observada a aplicação principal do cloreto de sódio e do cloreto de cálcio como agentes osmóticos, que se justifica pelo baixo preço e baixa toxicidade desses, facilitando a aplicação no processamento de alimentos. Existem alguns estudos aplicando outros agentes osmóticos, tais como propileno glicol, glicerol e solução de glicerol/cloreto de sódio (CELERE e GOSTOLI, 2004), cloreto de magnésio (GOSTOLI, 1999) e glicose, sacarose e poli(etileno glicol) (PETROTOS *et al.*, 1998).

Existem trabalhos aplicando soluções de sais de amônia (bicarbonato de amônia), hidróxido de amônia e gás carbônico como solução osmótica para dessalinização de água utilizando osmose direta (McCUTCHEON *et al.*, 2006). Essas misturas resultam em elevadas pressões osmóticas, tornando o processo eficiente, porém, para o processo proposto nesse trabalho, essa não era uma alternativa viável, em função da etapa de evaporação por contato direto. O bicarbonato de amônia é um sal quimicamente instável que se decompõem em amônia, dióxido de carbono e água em temperaturas próximas de 60°C na pressão atmosférica, sendo facilmente eliminados da solução osmótica (TRYPUC e KIELKOWSKA, 1998). Além disso, a pressão de vapor da amônia é superior à da água, de forma que durante o processo de evaporação por contato direto haverá passagem preferencial de amônia para o

interior das bolhas, ocasionando perda significativa do agente osmótico, o que encarece o processo. Existe a possibilidade de reaproveitamento da amônia perdida, porém isso tornaria o processo de concentração mais complexo, o que não foi o objetivo desse trabalho.

STONE *et al.* (2013), desenvolveram um estudo aplicando sais derivados de fosfazeno, que são substâncias híbridas orgânico-inorgânicas, obtidas a partir da molécula de hexaclorociclotrifosfazeno. Os autores avaliaram a aplicação desses sais como agentes osmóticos em experimentos aplicando membrana de acetato de celulose, temperatura de processo entre 30°C e 50°C, vazão de escoamento de 0,4 L/min e alimentação de água. Foram obtidos fluxos permeado entre 5 e 8,5 kg/m²h.

A evaporação osmótica também se torna atrativa tendo em vista a menor perda de compostos voláteis responsáveis pelo aroma dos sucos, quando comparada com a evaporação térmica, uma vez que o processo tradicional resulta na perda quase que completa desses compostos, prejudicando consideravelmente a qualidade do suco final (PETROTOS e LAZARIDES, 2001, RAGHAVARAO *et al.*, 2005). HASANOGLU *et al.* (2012) avaliaram um processo combinando evaporação osmótica para concentração de sucos e pervaporação da salmoura para recuperação dos aromas. A alimentação do sistema consistia de solução aquosa de etanol, acetato de atila, butanol e acetaldeído, sendo que foram observadas perdas de até 85%, 70%, 77% e 68% desses compostos, respectivamente, durante a etapa de concentração da solução. MARTINS (2006) estudou a perda de acetato de etila durante a evaporação osmótica, observando perda de 20% do composto aplicando membrana plana de PTFE e de 56% no caso de membrana tipo fibra oca de PP. ALI *et al.* (2003) avaliaram a perda de aromas no processo de evaporação osmótica de uma solução sintética de sacarose contendo 4 compostos voláteis utilizando membrana de fibra oca de PP com diâmetro de poro de 0,2 µm. Os resultados apresentaram perdas entre 37 e 73% de acetato de hexila, entre 43 e 77% de butirato de etila, entre 36 e 52% de benzaldeído e entre 25 e 38% de hexanol, dependendo das condições de operação. SHAW *et al.* (2001) avaliaram a perda de diversos compostos voláteis do suco de laranja e suco de maracujá após concentração por evaporação osmótica e os resultados apontaram perda de aproximadamente 32% e 39% dos compostos voláteis para o suco de laranja e maracujá, respectivamente.

BADU *et al.* (2006) estudaram o efeito da aplicação de diferentes combinações de soluções de sacarose e cloreto de sódio compondo a solução osmótica utilizada no processo de concentração de suco de abacaxi. O painel sensorial foi desenvolvido

avaliando os atributos de doçura, salinidade, aroma e qualidade geral do suco. Os autores observaram que misturas contendo maior quantidade de sacarose e menores quantidades de sal resultaram em amostras com maior aceitação por parte dos provadores, uma vez que nesses casos observou-se menor migração de sal para a alimentação, fator diretamente relacionado à qualidade final do produto. Além disso, os autores perceberam que não houve perda de ácido ascórbico ao longo do processo de concentração. Da mesma forma que outros parâmetros (pH, acidez titulável, cor, densidade e viscosidade) também não diferiram quando comparado o suco reconstituído (suco concentrado por evaporação osmótica e novamente diluído) com o suco fresco. AGUIAR *et al.* (2012) avaliaram sensorialmente suco de maçã obtido do processo combinado de microfiltração, osmose inversa e evaporação osmótica. Os resultados indicaram uma aceitação de 55% do suco reconstituído. Além disso, foi observada perda de 18% dos compostos fenólicos do suco em virtude do processamento.

Em contrapartida, WROLSTAD *et al.* (1993) avaliaram sensorialmente suco de framboesa concentrado obtido pelo processo de evaporação osmótica e pelo processo de concentração térmica a vácuo ($-0,82 \text{ kg/cm}^3$ e 86°C). Além disso, os autores aplicaram nove marcas comerciais de suco de framboesa ao painel sensorial. Os resultados indicaram que não houve diferença significativa nos tributos avaliados dos sucos obtidos pelo processo de evaporação osmótica, concentração térmica e de três marcas comerciais.

A evaporação osmótica resulta em baixos fluxos permeados, normalmente, entre $0,5$ e $2 \text{ kg/m}^2\text{h}$, conforme pode ser observado na Tabela 2.1. Logo, uma planta industrial necessitaria de área de membrana muito elevada ou, então, tempo de processamento elevado, o que pode causar perda das qualidades sensoriais do produto final. Uma alternativa para reduzir esse problema é utilizar um pré-processamento da matéria-prima, de forma a pré-concentrar o suco e utilizar a evaporação osmótica como fase final da concentração. Normalmente, os estudos utilizam osmose inversa para pré-concentrar o suco até valores próximos a 30°Brix e, após, aplicam a evaporação osmótica (JIAO *et al.*, 2004).

GALAVERNA *et al.* (2008) avaliaram a aplicação de um processo integrando as etapas de ultrafiltração, osmose inversa e evaporação osmótica para concentração de suco de laranja. A ultrafiltração foi utilizada apenas para clarificar o suco que, então, foi pré-concentrado por osmose inversa até concentrações entre 25 e 30°Brix . Em seguida, aplicando evaporação osmótica conseguiram concentrar esse suco até 60

°Brix. Da mesma forma, CASSANO *et al.* (2003) avaliaram o mesmo processo para suco de laranja e suco de cenoura, sendo que os autores obtiveram concentração final do suco de laranja de 22 e 60 °Brix e concentração final do suco de cenoura de 13,6 e 63 °Brix na osmose inversa e evaporação osmótica, respectivamente. O uso de osmose inversa para pré-concentração também foi aplicado para suco de camu-camu, resultando em concentração final do suco de 25,5 °Brix e consecutivamente realizada a evaporação osmótica, resultando em suco final com 64 °Brix (SOUZA *et al.*, 2013, RODRIGUES *et al.*, 2004). Da mesma forma para suco de maçã, foi possível concentrar o suco até 23 °Brix com osmose inversa e até 62 °Brix com evaporação osmótica (KOZÁK *et al.*, 2006). AGUIAR *et al.* (2012) combinaram os processos de microfiltração, osmose inversa e evaporação osmótica para concentração de suco de maçã, com concentração inicial de 8,7 °Brix até 51,2 °Brix.

Apesar de a maioria das aplicações da evaporação osmótica na indústria de alimentos estar voltada para a tecnologia de sucos, observa-se o aparecimento de estudos aplicando a evaporação osmótica em outras tecnologias. Dentre essas aplicações pode-se citar desalcoolização de vinho, na qual, VARAVUTH *et al.* (2009), utilizando uma membrana do tipo fibra oca de PVDF, com diâmetro de poro de 0,2 µm e glicerol e cloreto de cálcio dihidratado como solução osmótica, obtiveram fluxos entre 0,78 e 1,01 kg/m²h. FRANCESCO *et al.* (2014) estudaram a evaporação osmótica para produzir cerveja com teor reduzido de álcool. Esses autores conseguiram reduzir de 5% para até 0,6% (v/v) o teor de álcool. A evaporação osmótica também já foi estudada na desidratação de álcool utilizando trietilenglicol (99,8%) como solução osmótica e membrana plana de PVDF com poros de diâmetro de 0,22 µm, resultando em fluxo máximo de 0,21 kg/m²h (MADAENI e KHODABAKHSHI, 2008). VERSARI *et al.* (2004) aplicaram a evaporação osmótica para pré-concentrar suco de uva que seria utilizado para produção de vinho, de modo a aumentar a qualidade sensorial do mesmo.

A evaporação osmótica também está presente na concentração de corantes e extratos naturais. BADU *et al.* (2006) concentraram ficocianina (pigmento azul encontrado em algas) proveniente da alga *Spirulina platensis*. Os autores utilizaram membrana plana de PP com diâmetro de poro de 0,2 µm e avaliaram o uso de cloreto de sódio e cloreto de cálcio, como agente osmótico, em diferentes concentrações e vazões, de forma que obtiveram fluxos de até 2,5 kg/m²h. PATIL e RAGHAVARAO (2007) utilizaram membrana plana de PP com diâmetro de poro 0,2 µm e soluções osmóticas de cloreto de cálcio dihidratado e fosfato de potássio, ambas com 14 mol/L,

para concentração de solução aquosa de antocianina. Os resultados apontaram fluxos de permeado mais elevados utilizando-se cloreto de cálcio quando comparados com aqueles obtidos com fosfato de potássio. CISSÉ *et al.* (2011) concentraram extrato de flor de Jamaica, obtendo fluxo de 1,48 kg/m²h, aplicando membrana do tipo fibra oca de PP e diâmetro de poro de 0,2 µm e solução osmótica de cloreto de cálcio (5,6 mol/L).

Tabela 2.1: Estudos aplicando evaporação osmótica na tecnologia de sucos.

SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO	SOLUÇÃO EXTRATORA	MEMBRANA	CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	FLUXO (kg/m ² h)	AUTORES
Cerveja (3,5 a 5% de álcool)	Água Água carbonatada	Fibra oca de PP 0,54 m ²	T _{alim} (10 a 20°C) T _{extratora} (10°C) Vazão _{alim} (30 a 60 L/h) Vazão _{salmoura} (30 L/h)	20,37* a 20,54*	FRANCESCO <i>et al.</i> (2014)
Suco de laranja (10,5 a 61 °Brix)	CaCl ₂ .2H ₂ O (11,2 mol/L)	Fibra oca de PP 0,03 µm 1,4 m ²	T _{alim} e T _{salmoura} (25°C) Vazão _{alim} (28,7 L/h) Vazão _{salmoura} (30,3 L/h) ΔP _{TM} (0,375 bar) Alimentação na carcaça e salmoura nas fibras	1,26	DESTANI <i>et al.</i> (2013)
Suco de uva (5 a 20 °Brix)	CaCl ₂ (50%)	Plana de PTFE 0,2 a 1,2 µm 1,25x10 ⁻³ m ²	T _{alim} e T _{salmoura} (35°C)	4 a 7	KUJAWSKI <i>et al.</i> (2013)
Suco de romã (17 a 58 °Brix)	CaCl ₂ .2H ₂ O (65%)	Fibra oca de PP 0,2 µm 0,1 m ²	T _{alim} (20 a 30°C) T _{salmoura} (10 a 20°C) Vazão _{alim} e Vazão _{salmoura} (30 L/h) Alimentação na carcaça e salmoura nas fibras	0,53 a 1,47	ONSEKIZOGLU (2013)
Suco de camu-camu (28,5 a 53 °Brix)	CaCl ₂ (5,5 mol/L)	Plana de PTFE 0,2 µm 0,032 m ²	T _{alim} (35°C) T _{salmoura} (20°C) Vazão _{alim} e Vazão _{salmoura} (80 kg/h) ΔP _{TM} (0,2 bar)	0,2 a 3,0	SOUZA <i>et al.</i> (2013)

Continuação Tabela 2.1

Suco de maçã (28 a 51 °Brix)	CaCl ₂ (5,5 mol/L)	Plana de PTFE 0,2 μm 0,032 m ²	T _{alim} (30°C) T _{salmoura} (15°C) ΔP _{TM} (0,05 bar)	0,01 a 1,55	AGUIAR <i>et al.</i> (2012)
Água	CaCl ₂ (40%)	Fibra oca de PP 0,2 μm 0,58 m ²	T _{alim} e T _{salmoura} (25°C) Vazão _{alim} (72 a 120 L/h) Vazão _{salmoura} (120 L/h) Alimentação na carcaça e salmoura nas fibras	0,3 a 0,5	HASANOGLU <i>et al.</i> (2012)
Suco de uva (15,7 a 66 °Brix) Suco de maçã (11 a 57 °Brix)	CaCl ₂ (5,6 mol/L)	Tubular de PP 0,2 μm 10,2 m ²	T _{alim} (35°C) T _{salmoura} (37°C)	1,17 (ambos os sucos)	CISSÉ <i>et al.</i> (2011)
Suco de maçã (12 a 44 °Brix)	CaCl ₂ .2H ₂ O (0 a 65%)	Fibra oca de PP 0,2 μm 0,1 m ²	ΔT entre alimentação e salmoura (10 a 30°C) Vazão _{alim} e Vazão _{salmoura} (10 a 30 L/h)	0,064 a 1,462	ONSEKIZOGLU <i>et al.</i> (2010a)
Suco de maçã (12 a 65 °Brix)	CaCl ₂ .2H ₂ O (65%)	Fibra oca de PP 0,2 μm 0,1 m ²	T _{alim} (25 a 30°C) T _{salmoura} (10 a 25°C) Vazão _{alim} e Vazão _{salmoura} (30 L/h) Alimentação nas fibras e salmoura na carcaça	Não mencionado	ONSEKIZOGLU <i>et al.</i> (2010b)

Continuação Tabela 2.1

Água Suco de noni (8 a 32 °Brix)	CaCl ₂ (2 a 6 mol/L)	Fibra oca de PP 0,3 µm 0,58 m ²	T _{alim} e T _{salmoura} (30°C) Vazão _{alim} e Vazão _{salmoura} (6 a 60L/h) Alimentação na carcaça e salmoura nas fibras	0,118 a 0,390 (Água) 0,058 a 0,374 (Suco)	VALDÉS <i>et al.</i> (2009)
Suco de abacaxi (12,6 a 62 °Brix)	CaCl ₂ .2H ₂ O (2 a 10 mol/L)	Plana de PP 0,2 µm 0,01 m ²	T _{alim} e T _{salmoura} (25°C) Vazão _{alim} e Vazão _{salmoura} (1,5 a 6 L/h) Velocidade _{alim} (0,94x10 ⁻³ a 3,75x10 ⁻³ m/s) Velocidade _{salmoura} (1,12x10 ⁻² a 4,5x10 ⁻³ m/s)	0,36 a 2,12	BADU <i>et al.</i> (2008)
Suco de laranja (30 a 60 °Brix)	CaCl ₂ .2H ₂ O (60%)	Fibra oca de PP 1,4 m ²	T _{alim} e T _{salmoura} (25°C) Vazão _{alim} (28,7 L/h) Vazão _{salmoura} (30,3 L/h) ΔP _{TM} (0,28 bar) Alimentação na carcaça e salmoura nas fibras	Não mencionado	GALAVERNA <i>et al.</i> (2008)
Suco de abacaxi (12 a 60 °Brix)	CaCl ₂ (5,5 a 6 mol/L – a _w 0,435 a 0,329)	Plana de PTFE 0,2 µm 5x10 ⁻³ m ²	T _{alim} (20 e 35°C) T _{salmoura} (20°C) Velocidade _{alim} (1,25 m/s) Velocidade _{salmoura} (2 e 3 m/s – Re de 1897 e 2924) ΔP _{TM} (0,05 bar)	2 a 13	HONGVALEE- RAT, <i>et al.</i> (2008)
Suco de kiwi (9,4 a 66,6 °Brix)	CaCl ₂ .2H ₂ O (60%)	Fibra oca de PP 1,4 m ²	T _{alim} e T _{salmoura} (25°C) Vazão – velocidade _{alim} (24 L/h – 2,71x10 ⁻³ m/s) Vazão – velocidade _{salmoura} (31 L/h – 2,44x10 ⁻² m/s) ΔP _{TM} (0,415 bar)	1,3	CASSANO e DRIOLI (2007)

Continuação Tabela 2.1

Água Solução de glicose (3 a 18 °Brix) Solução de sacarose (3 a 18 °Brix)	NaCl (10 a 23%)	Plana de poliamida aromática 0,08 m ²	T _{alim} (22°C) T _{salmoura} (31°C) Vazão _{alim} (630 L/h) Vazão _{salmoura} (115 L/h) ΔP _{TM} (0,7 bar)	0,1 a 4,5 (Água) 0,4 a 2 (Sacarose) 0,1 a 1,7 (Glicose)	DOVA <i>et al.</i> (2007)
Solução de frutose (35 a 55 °Brix) Suco de uva (35 a 55 °Brix)	CaCl ₂ .2H ₂ O (43%)	Fibra oca de PVDF 0,2 μm 0,013m ²	T _{alim} (25 a 55°C) T _{salmoura} (25 a 55°C) Velocidade _{alim} (0,1 a 0,5 m/s – Re de 12 a 116) Velocidade _{salmoura} (0,1 a 0,5 m/s – Re de 7 a 54)	0,58 a 2,02 (Solução e suco)	THANEDGUN- BAWORN <i>et al.</i> (2007)
Solução de sacarose (30 a 60 °Brix)	CaCl ₂ (50%) NaCl (24,6%)	Plana de PTFE 0,45 μm 1,25x10 ⁻³ m ²	T _{alim} e T _{salmoura} (35°C) Agitação do suco e salmoura (400 rpm)	0,7 a 5,0	WARCZOK <i>et al.</i> (2007)
Solução de sacarose (12 a 62 °Brix) Suco de laranja (11 a 62 °Brix)	CaCl ₂ (4,9 mol/L)	Fibra oca de PP 0,2 μm 0,16 m ²	T _{alim} e T _{salmoura} (25°C) Re _{alim} (45,3) Re _{salmoura} (19) Alimentação na carcaça e salmoura nas fibras	0,72 (Solução de sacarose) 0,36 (Suco de laranja)	ALVES e COELHO (2006)

Continuação Tabela 2.1

Suco de laranja (5 a 55 °Brix)	CaCl ₂ .2H ₂ O (2 a 10 mol/L) NaCl (2 a 6 mol/L)	Plana de PP 0,2 μm 0,012 m ²	T _{alim} e T _{salmoura} (25°C) Vazão _{alim} e Vazão _{salmoura} (1,5 a 6 L/h) Velocidade _{alim} (0,94x10 ⁻³ a 3,75x10 ⁻³ m/s) Velocidade _{salmoura} (1,12x10 ⁻³ a 4,5x10 ⁻³ m/s)	0,18 a 1,55	BADU <i>et al.</i> (2006)
Solução de sacarose (20 a 65 °Brix) Suco de maçã (20 a 62 °Brix)	CaCl ₂ .2H ₂ O (3,5 e 6 mol/L)	Tubular de PP 0,2 μm 0,036 m ²	T _{alim} (35, 40 e 45°C) T _{salmoura} (25°C) Vazão _{alim} (10 e 100 mL/min) Vazão _{salmoura} (20 mL/min) Alimentação na carcaça e salmoura nas fibras	0,06 a 0,40 (Solução de sacarose) 0,40 (Suco)	BÉLAFI-BAKÓ e KOROKNAI (2006)
Suco de laranja (11,8 a 33 °Brix)	NaCl (20%)	Fibra oca de PP 0,2 μm 0,02 m ²	T _{alim} (30°C) T _{salmoura} (14°C) Alimentação nas fibras e salmoura na carcaça	0,51 a 0,77	MARTINS (2006)
Solução de sacarose (10 a 60 °Brix)	NaCl (12 a 20%)	Plana de PTFE 0,45 μm 2,06x10 ⁻³ m ²	T ambiente Agitação _{alim} (0 a 200 rpm) Agitação _{salmoura} (0 a 150 rpm)	0 a 0,49	MARTINS (2006)
Solução de sacarose (10 a 60 °Brix)	NaCl (10 a 35%)	Fibra oca de PP 0,2 μm 0,02 m ²	T _{alim} (24 a 44°C) T _{salmoura} (15°C) Vazão _{fibras} – Velocidade _{fibras} (22 a 89 L/h – 0,15 a 0,61 m/s) Vazão _{carcaça} – Velocidade _{carcaça} (21 a 39,5 L/h – 0,05 a 0,1 m/s) Alimentação e salmoura nas fibras e carcaça	0,07 a 1,64	MARTINS (2006)

Continuação Tabela 2.1

Suco de abacaxi Suco de lima	NaCl (2 a 6 mol/L) CaCl ₂ .2H ₂ O (2 a 14 mol/L)	Plana de PP 0,05 e 0,2 μm 0,0116 m ²	T _{alim} (28 a 38°C) T _{salmoura} (28°C) Vazão _{alim} e Vazão _{salmoura} (25 a 100 mL/min)	0,2 a 2,7 (Ambos os sucos)	NAGARAJ <i>et al.</i> (2006)
Solução de sacarose (10 a 54 °Brix) Suco de uva (10 a 34 °Brix)	CaCl ₂ .2H ₂ O (60%)	Tubular de PP 0,2 μm 0,1 m ²	T _{alim} e T _{salmoura} (21°C) Vazão _{alim} e Vazão _{salmoura} (45 L/h – Re 283,2)	0,3 a 0,6 (Solução de sacarose) 0,3 (Suco)	REKTOR <i>et al.</i> (2006)
Suco de laranja	CaCl ₂ (5,5 mol/L)	Fibra oca de PP 0,2 μm 10,2 m ²	T _{alim} (26°C) T _{salmoura} (30 a 33°C) Velocidade _{alim} (0,2 m/s) Velocidade _{salmoura} (0,02 m/s) Alimentação nas fibras e salmoura na carcaça	0,70 a 0,59	CISSÉ <i>et al.</i> (2005)
Suco de melão (7 a 55 °Brix)	CaCl ₂ (5,3 a 5,6 mol/L)	Fibra oca de PP 0,2 μm 10 m ²	T _{alim} (26°C) T _{salmoura} (31°C) Velocidade _{alim} (0,2 m/s) Velocidade _{salmoura} (0,02 m/s)	0,57	VAILLANT <i>et al.</i> (2005)
Água Solução de sacarose (12 a 60 °Brix)	CaCl ₂ .2H ₂ O (2,8 a 6 mol/L)	Fibra oca de PP 0,2 μm 0,16 m ² Tubular de PP 0,2 μm 0,036 m ²	T _{alim} e T _{salmoura} (25 e 30°C) Re _{alim} (0,3 a 9) Re _{salmoura} (5 a 57) Alimentação na carcaça e salmoura nas fibras	0,06 a 0,21 (Água) 0,10 a 0,54 (Sacarose)	ALVES <i>et al.</i> (2004)

Continuação Tabela 2.1

Água	Propileno glicol (35 a 75%) Glicerol (30 a 70%) Glicerol-NaCl (razão NaCl/glicerol de 0,34) CaCl ₂ (15 a 35%)	Fibra oca de PP 0,2 µm 0,04 m ²	T _{alim} e T _{salmoura} (25°C) Vazão _{alim} (50 L/h) Vazão _{salmoura} (10 a 100 L/h) Alimentação e salmoura nas fibras e na carcaça	0,35 a 1,7	CELERE e GOSTOLI (2004)
Suco de camu-camu (6,6 a 64 °Brix)	CaCl ₂ (4 a 5,2 mol/L)	Plana de PTFE 0,2 µm 0,004 m ²	T _{alim} (35°C) T _{salmoura} (20°C)	6 a 11	RODRIGUES <i>et al.</i> (2004)
Suco de uva (16,5 a 20 °Brix)	Glicerol (65 a 75%)	Plana de PTFE 0,2 µm 12,4 m ²	T _{alim} e T _{salmoura} (9 a 15 °C) Vazão _{alim} (9000 L/h) Vazão _{salmoura} (2000 L/h)	0,8 a 1,0	VERSARI <i>et al.</i> (2004)
Solução de sacarose (18 a 34 °Brix)	CaCl ₂ (3,5 a 5,1 mol/L)	Fibra oca de PP 0,2 µm 10,2 m ²	T _{alim} e T _{salmoura} (20 a 35°C) Velocidade _{alim} (0,05 a 0,1 m/s) Velocidade _{salmoura} (4,2x10 ⁻³ m/s) Alimentação nas fibras e salmoura na carcaça	0,31 a 0,78	ALI <i>et al.</i> (2003)

Continuação Tabela 2.1

Suco de laranja (22 a 60 °Brix) Suco de cenoura (13 a 63 °Brix)	CaCl ₂ (4,1 a 4,5 mol/L)	Fibra oca de PP 0,03 μm 1,4 m ²	T _{alim} e T _{salmoura} (26°C) Vazão _{alim} (28 L/h) Vazão _{salmoura} (69 L/h) ΔP _{TM} (0,13 bar) Alimentação na carcaça e salmoura nas fibras	0,48 (Suco de laranja) 0,1 (Suco de cenoura)	CASSANO <i>et al.</i> (2003)
Água	Solução salina não informada (0 a 5 mol/L)	Fibra oca de PP 0,3 μm 0,032 m ²	T _{alim} (25 a 45°C) T _{salmoura} (20 a 40°C) Vazão _{alim} (35 L/h) Vazão _{salmoura} (50 L/h) Alimentação nas fibras e salmoura na carcaça	0,5 a 4,0	WANG <i>et al.</i> (2001)
Água Suco de maracujá (14 a 60 °Brix)	CaCl ₂ (5,3 mol/L)	Fibra oca de PP 0,2 μm 10 m ²	T _{alim} e T _{salmoura} (30°C) Velocidade _{alim} (0,24 m/s) Velocidade _{salmoura} (1,8x10 ⁻³ m/s) ΔP _{TM} (0,1 bar) Alimentação nas fibras e salmoura na carcaça	0,75 (Água) 0,50 (Suco)	VAILLANT <i>et al.</i> (2001)
Suco de uva (20 a 72 °Brix)	CaCl ₂ (40%)	Fibra oca 0,1 m ²	T _{alim} e T _{salmoura} (20°C) Vazão _{alim} (40,8 L/h) Vazão _{salmoura} (48,6 L/h) Alimentação na carcaça e salmoura nas fibras	0,3 a 0,5	BAILEY <i>et al.</i> (2000)
Solução de sacarose (0 a 65 °Brix)	CaCl ₂ (45,5%)	Plana de PTFE 0,2 μm	T _{alim} e T _{salmoura} (20 a 35°C) Velocidade _{alim} (0,1 a 2,7 m/s) Velocidade _{salmoura} (0,2 a 2,2 m/s – Re de 154 a 1540)	0,5 a 23	COUREL <i>et al.</i> (2000)

Continuação Tabela 2.1

Água	NaCl (25%) MgCl ₂ (30%)	Fibra oca de PP 0,2 μm 0,1 m ² e 0,04 m ²	T _{alim} (35 a 50°C) T _{salmoura} (25 a 50°C) Vazão _{alim} (30 L/h) Vazão _{salmoura} (93 L/h) Alimentação nas fibras e salmoura na carcaça	0,3 a 2,2	GOSTOLI (1999)
Suco de tomate	NaCl (22,24%) CaCl ₂ (29,07%) Ca(NO ₃) ₂ (29,00%) Glicose (62,86%) Sacarose (58,25%) Polietileno Glicol (49,97%)	Tubular de poliamida aromática 0,1 m ²	T _{alim} (25 a 58°C) T _{salmoura} (25°C) Vazão _{alim} (109 a 502 L/h) Vazão _{salmoura} (560 L/h)	0,446 a 3,10 (para solução de NaCl)	PETROTOS <i>et al.</i> (1998)
Suco de framboesa (10 a 45 °Brix)	Xarope de frutose (61 a 70 °Brix)	Não mencionada	T _{alim} (8 e 26°C) T _{salmoura} (17 e 27°C)	0,9 a 1,4	WROLSTAD <i>et al.</i> (1993)

* mL de etanol/m²h

2.2 PROCESSOS MULTIFÁSICOS – COLUNAS DE BORBULHAMENTO

Uma coluna de borbulhamento é um equipamento de simples construção (Figura 2.5), constituído basicamente por uma coluna de líquido (fase contínua) através da qual se borbulha um gás (fase dispersa). Na base da coluna encontra-se o chamado distribuidor, no qual são formadas as bolhas. Tubos perfurados e placas metálicas, perfuradas ou porosas, constituem os distribuidores normalmente empregados.

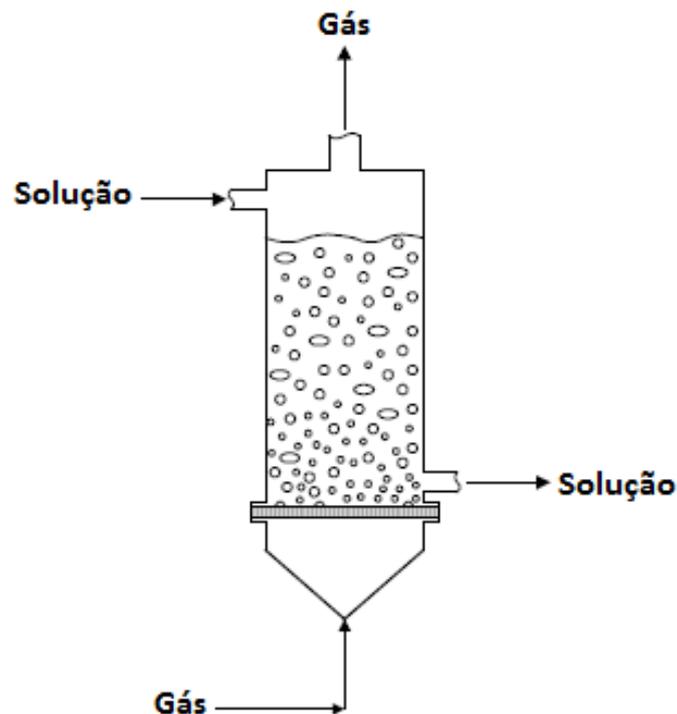


Figura 2.5: Representação gráfica de uma coluna de borbulhamento.

O processo de borbulhamento pode ser dividido em duas etapas: formação e ascensão. Na etapa de formação, a bolha presa ao orifício distribuidor cresce continuamente até que seja alcançado um determinado volume crítico, quando ocorre, então, o desprendimento da bolha. Após o desprendimento, a bolha inicia o seu movimento através da fase líquida em direção ao topo da coluna, o que corresponde à etapa de ascensão. CLIFT *et al.* (1978) definiram, ainda, outras duas etapas: a de desprendimento, na qual há uma brusca mudança nas condições fluidodinâmicas internas, devido ao término da injeção, e a de afloramento, na qual a bolha desaparece após atingir o topo da coluna de líquido.

2.2.1 Variáveis do Processo

As colunas de borbulhamento apresentam dois parâmetros hidrodinâmicos de suma importância: a retenção gasosa e o regime de escoamento.

2.2.1.1 Retenção Gasosa

A retenção gasosa (ε) é definida como a fração de gás presente na mistura. Este parâmetro é usado no cálculo do tempo de residência da fase dispersa e, juntamente com o diâmetro médio das bolhas, permite a determinação da área interfacial, constituindo, portanto, um parâmetro chave do equipamento (DECKWER e SCHUMPE, 1993, SHAH *et al.*, 1982). Matematicamente, a retenção gasosa global pode ser expressa pela equação (2.2):

$$\varepsilon = \frac{\pi N_T}{6V_T} \int_0^\infty d_e^3 F(d_e) d(d_e) \quad (2.2)$$

onde, V_T é o volume da mistura bifásica, d_e é o diâmetro equivalente da bolha e N_T e F são, respectivamente, o número total de bolhas e a função distribuição de tamanho normalizada destas no interior da coluna. A análise da equação (2.2) revela que qualquer fator que afete o tamanho médio das bolhas, como, por exemplo, as características do distribuidor, as propriedades da fase líquida e os fenômenos de quebra e coalescência, produzirá alterações no valor de (ε).

2.2.1.2 Regime de Escoamento

O regime de escoamento ou regime de borbulhamento, por sua vez, depende fundamentalmente da velocidade do gás (u_g) definida como a razão entre a vazão volumétrica de gás alimentada na coluna e a área da seção transversal desta. Para valores baixos de velocidade superficial do gás, o equipamento opera em regime homogêneo de borbulhamento, o qual se caracteriza pela presença de bolhas com tamanho aproximadamente uniforme, as quais ascendem ao longo de trajetórias praticamente verticais ou com pequenas oscilações transversais (CAMARASA *et al.*, 1999). A extensão dos fenômenos de quebra e coalescência é muito reduzida, de modo que o tamanho das bolhas e a retenção gasosa dependem dos parâmetros de projeto do distribuidor e das propriedades físicas do sistema gás-líquido. A concentração de bolhas e, portanto, a retenção gasosa, é praticamente uniforme na direção radial (Figura 2.6a).

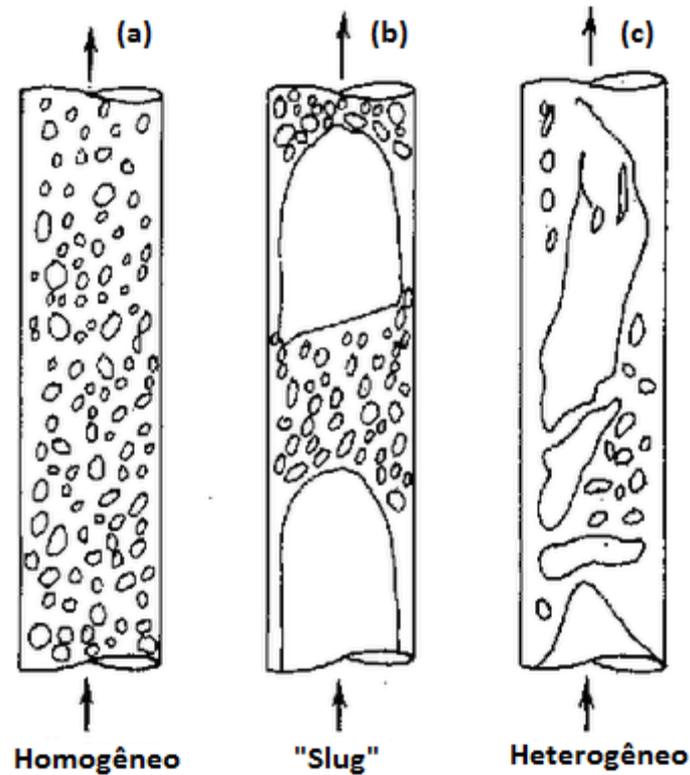


Figura 2.6: Regimes de escoamento em colunas de borbulhamento: homogêneo (a), slug (b) e heterogêneo (c).

Com o aumento da velocidade superficial do gás, o nível de turbulência da fase líquida aumenta e tanto a frequência de formação quanto o diâmetro das bolhas aumentam, diminuindo a separação entre elas. Todos estes efeitos favorecem a interação entre as bolhas. Como resultado, os fenômenos de quebra e coalescência tornam-se significativos, resultando em uma grande variedade de tamanhos de bolhas (BI e GRACE, 1996). O equipamento passa, então, a operar no regime heterogêneo (Figura 2.6c). Nesse caso, a distribuição de tamanho das bolhas no seio do equipamento difere totalmente daquela gerada pelo distribuidor, o qual, portanto, tem sua importância drasticamente reduzida. A trajetória de ascensão das bolhas é completamente irregular. Devido à ampla faixa de variação de diâmetros destas, estabelece-se um perfil radial quase parabólico de retenção, com as bolhas grandes concentrando-se na região central da coluna gasosa (CAMARASA *et al.*, 1999).

2.2.2 Evaporação por Contato Direto

Um evaporador por contato direto é um equipamento de simples construção, constituído basicamente por uma coluna de líquido através da qual se borbulha um

gás superaquecido (Figura 2.7) (LAGE e CAMPOS, 2004). Em outras palavras, trata-se de uma coluna de borbulhamento não isotérmica.

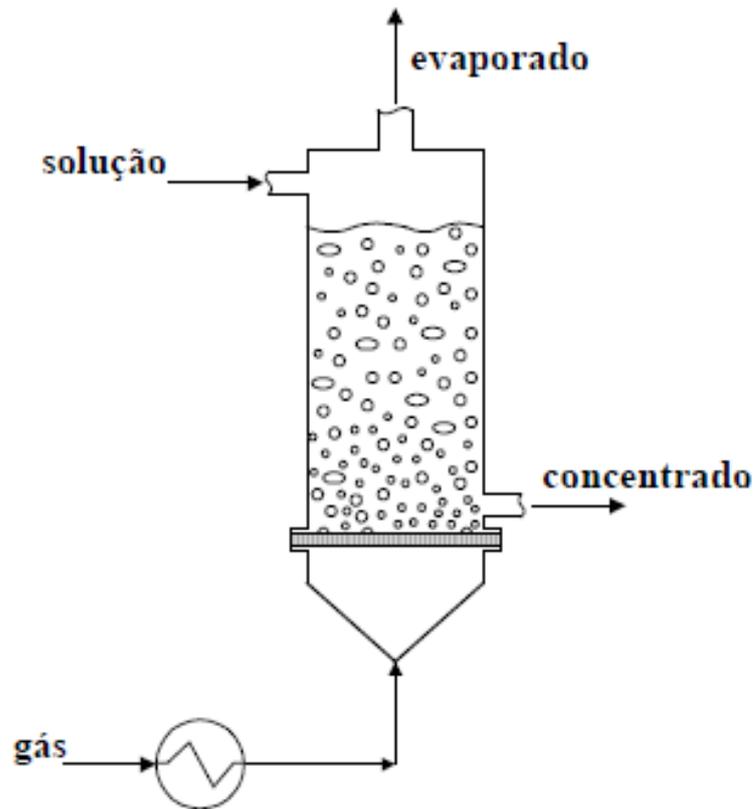


Figura 2.7: Representação gráfica de um evaporador por contato direto.

Durante a passagem das bolhas existe um fluxo natural de energia do interior da bolha para a sua superfície, o qual geralmente contribui com a maior fração do total de energia recebida pelo líquido. O restante é transferido pelo distribuidor e pelas paredes da câmara de combustão, caso esta se ache submersa, visto que os mesmos encontrar-se-ão, inevitavelmente, a uma temperatura intermediária entre as referentes ao gás e ao líquido. Essa energia pode ser transmitida tanto na forma de calor sensível, ocasionando um aumento de temperatura, quanto na forma de calor latente, promovendo a vaporização e gerando, por conseguinte, um fluxo de massa da superfície para o interior da bolha. A distribuição da energia entre as duas formas de transmissão é função da composição e da temperatura do líquido, uma vez que a quantidade do componente i passível de arraste pela fase dispersa é proporcional à pressão de saturação de i na interface gás-líquido (BURDICK *et al.*, 1949).

Conseqüentemente, quanto maior a temperatura da fase contínua, maior será a fração da energia total usada na vaporização, até que seja alcançada uma temperatura de equilíbrio, na qual quase toda a energia transmitir-se-á ao líquido como calor latente, sendo o transporte de calor sensível responsável apenas para compensar as perdas térmicas do equipamento. Se a concentração do componente *i* na fase líquida for grande, a fração de energia total disponibilizada para a vaporização também será maior, visto que a diferença entre a fugacidade do componente no seio das fases gasosa e líquida aumenta.

A ausência de superfícies separando os fluidos confere aos evaporadores por contato direto uma série de vantagens em relação aos equipamentos tradicionais. O contato direto entre os fluidos permite alcançar eficiências de transmissão de calor da ordem de 95% (WATSON, 1966). Isto ocorre porque não há resistência à transferência de calor associada às paredes metálicas. A elevada eficiência de troca térmica pode ser verificada pela diferença de temperatura entre líquido e gás na saída do equipamento, a qual, em geral, varia de 2 a 5°C (SWINDIN, 1949, WILLIAMS e WALKER, 1997).

Ao contrário do que ocorre com os evaporadores tradicionais, no evaporador por contato direto não há redução gradual da eficiência de troca térmica em virtude de incrustações ou corrosão, o que possibilita o uso do mesmo na concentração de soluções corrosivas e/ou incrustantes (WILKE *et al.*, 1963). Além disto, o equipamento é mais compacto e de simples construção, com custos fixo e de manutenção consideravelmente menores (CRONAN, 1956). OWEN e MOGGIO (1955) salientaram que a maior simplicidade reduz a possibilidade de falhas na operação e, ainda, diminui o tempo de parada para limpeza e manutenção do equipamento. Dependendo da solução a ser concentrada, a área interfacial de transmissão de calor e massa pode ser significativamente alterada em função do projeto do distribuidor, o que confere uma maior flexibilidade operacional ao equipamento.

Conforme ressaltado por ZAIDA *et al.* (1986), a evaporação por contato direto é particularmente atraente para a concentração de soluções termolábeis, visto que o borbulhamento de gases quentes através da solução permite a vaporização do solvente a temperaturas inferiores ao seu ponto de ebulição. Isto ocorre porque os gases não condensáveis representam grande parte do conteúdo total de cada bolha e, portanto, a pressão parcial do vapor do solvente é menor do que a pressão total do sistema. Segundo KURZ e GÜTHOFF (1987), a temperatura de equilíbrio da fase contínua mostra-se, em geral, de 10 a 30°C inferior ao ponto de ebulição do solvente.

A vigorosa agitação resultante do borbulhamento, a qual mantém uma temperatura uniforme em toda a solução, eliminando possíveis pontos de superaquecimento também é favorável para a concentração de termolábeis. Juntos, esses dois fatores reduzem a degradação dos constituintes termossensíveis durante a concentração da solução.

É preciso ressaltar que, por operar com contato direto entre os fluidos, a possibilidade de contaminação deve ser considerada. Na verdade a contaminação da fase gasosa é o grande “gargalo” que dificulta a disseminação da evaporação por contato direto no meio industrial, principalmente no ramo alimentício. Portanto, ou a contaminação é eliminada, o que aumenta o custo de produção devido à necessidade de purificação do gás, limitando a aplicação do processo a produtos com alto valor agregado, ou pode ser tolerada. Neste último caso, poderiam ser utilizados gases de combustão que reduziriam consideravelmente o custo do processo. Além disso, para viabilizar a mistura, as correntes devem operar a pressões próximas, o que pode acarretar em custos adicionais ao processo (JACOBS, 1988). Dependendo da tensão superficial da solução, o borbulhamento pode levar à formação de espuma, podendo inviabilizar a operação do equipamento (CRONAN, 1956).

2.2.3 Estado da Arte

2.2.3.1 Estudos de Comportamento

Existe uma série de estudos sobre processos multifásicos no que se refere a colunas de borbulhamento. Um número significativo desses estudos está relacionado ao comportamento das bolhas em relação aos fenômenos de quebra e coalescência, em função das condições de operação, tais como o efeito das características do aspersor (COLELLA *et al.*, 1999, RIBEIRO e LAGE, 2004) e da coluna (COLELLA *et al.*, 1999), da velocidade de escoamento da fase dispersa (NGUYEN *et al.*, 2012, RIBEIRO e LAGE, 2004, RIBEIRO e MEWES, 2006), da temperatura (RIBEIRO e MEWES, 2006) e da viscosidade (SANADA *et al.*, 2005) da fase contínua, da presença de eletrólitos (DESCHENES *et al.*, 1998, NGUYEN *et al.*, 2012), da presença de compostos orgânicos (ZAHRADNÍK *et al.*, 1999), entre outros.

Na literatura pode ser encontrada a relação do coeficiente volumétrico de troca de massa em função da velocidade da fase dispersa (ÁLVAREZ *et al.*, 2000, BOUAIFI *et al.*, 2001, THAKER e RAO, 2007, VANDU e KRISHNA, 2004, VÁZQUEZ *et al.*,

2000), da altura (THAKER e RAO, 2007) e da viscosidade (ÁLVAREZ *et al.*, 2000) da fase contínua, da presença de eletrólitos (THAKER e RAO, 2007), de surfactantes (ÁLVAREZ *et al.*, 2000, VÁZQUEZ *et al.*, 2000) e de orgânicos (ZIEMINSKI *et al.*, 1967), das características do aspersor (ÁLVAREZ *et al.*, 2000, BOUAIFI *et al.*, 2001, VANDU e KRISHNA, 2004, VÁZQUEZ *et al.*, 2000) e da coluna (BOUAIFI *et al.*, 2001, VANDU e KRISHNA, 2004). O coeficiente de troca de calor, por sua vez, já foi relacionado com a velocidade da fase dispersa (LIN e WANG, 2001) e a presença de partículas sólidas na fase contínua (LI e PRAKASH, 2002).

GARCÍA-ABUÍN *et al.* (2010) avaliaram a influência da concentração e tipo de surfactante presente na fase contínua sobre a absorção de CO₂ da corrente gasosa no líquido. Os resultados apontaram a influência do tamanho da cadeia do surfactante, sendo que quanto maior a cadeia, menor foi o coeficiente de transferência de massa (k_L) de CO₂. Além disso, o aumento da concentração de surfactante provocou diminuição do k_L , sendo que para compostos de cadeia menor, em baixas concentrações, o aumento da concentração provocou aumento do k_L .

O diâmetro das bolhas, assim como a área interfacial, já foram avaliados em função da velocidade da fase dispersa (BOUAIFI *et al.*, 2001, POHORECKI *et al.*, 2001, CAMARASA *et al.*, 1999, JAMIALAHMADI *et al.*, 2001, LIN e WANG, 2001, RABHA *et al.*, 2013, VÁZQUEZ *et al.*, 2000), da altura da fase líquida (JAMIALAHMADI *et al.*, 2001), das características do aspersor (BOUAIFI *et al.*, 2001, CAMARASA *et al.*, 1999, JAMIALAHMADI *et al.*, 2001, POHORECKI *et al.*, 2001, VÁZQUEZ *et al.*, 2000) e da coluna (BOUAIFI *et al.*, 2001, JAMIALAHMADI *et al.*, 2001), da temperatura e pressão no interior da coluna (POHORECKI *et al.*, 2001) e da presença de orgânicos (CAMARASA *et al.*, 1999, JAMIALAHMADI *et al.*, 2001, ZIEMINSKI *et al.*, 1967), de eletrólitos (JAMIALAHMADI *et al.*, 2001), de surfactantes (VÁZQUEZ *et al.*, 2000) e de sólidos suspensos (RABHA *et al.*, 2013)

O comportamento da retenção gasosa é o parâmetro que se encontra mais desenvolvido na literatura. Esse está correlacionado com a velocidade da fase dispersa (BOUAIFI *et al.*, 2001, LIN e WANG, 2001, NGUYEN *et al.*, 2012, OKONKWO *et al.*, 2013, POHORECKI *et al.*, 2001, RIBEIRO e LAGE, 2004, RIBEIRO *et al.*, 2007, SYEDA e REZA, 2011, THAKER e RAO, 2007, THORAT *et al.*, 1998, ZHRADNÍK *et al.*, 1999), com a altura (THAKER e RAO, 2007, THORAT *et al.*, 1998) e viscosidade (MONSALVO e BÖHM, 2007, URSEANU *et al.*, 2003, ZHRADNÍK *et al.*, 1999) da fase contínua, com as características do aspersor (BOUAIFI *et al.*, 2001, POHORECKI *et al.*, 2001, RIBEIRO e LAGE, 2004, RIBEIRO *et al.*, 2007, THORAT *et al.*

al., 1998, URSEANU *et al.*, 2003, ZAHRADNÍK *et al.*, 1999) e da coluna (BOUAIFI *et al.*, 2001, URSEANU *et al.*, 2003), com a pressão (POHORECKI *et al.*, 2001, URSEANU *et al.*, 2003) e temperatura (POHORECKI *et al.*, 2001) no interior da coluna, com a presença de eletrólitos (NGUYEN *et al.*, 2012, OKONKWO *et al.*, 2013, SYEDA e REZA, 2011, THAKER e RAO, 2007) e orgânicos (ZAHRADNÍK *et al.*, 1999) e presença de partículas sólidas na fase contínua (MONSALVO e BÖHM, 2007, RABHA *et al.*, 2013).

A Tabela 2.2 (presente no final desse tópico) apresenta um resumo de alguns dos trabalhos que podem ser encontrados na literatura sobre colunas de borbulhamento. Nessa tabela são informadas as fases contínua e dispersa, características das colunas e aspersores utilizados e um resumo dos objetivos propostos e resultados encontrados em cada trabalho.

2.2.3.2 Processos de Concentração

Tendo em vista as vantagens e o desempenho favorável da primeira unidade industrial instalada, a evaporação por contato direto tornou-se uma opção viável para a concentração de várias misturas de difícil tratamento nos evaporadores tubulares tradicionais. Dentre as aplicações comerciais da técnica, citam-se a concentração de soluções de ácido fosfórico (WEISMAN, 1961), ácido sulfúrico (SWINDIN, 1949), hidróxido de sódio, cloreto de sódio, cloreto de cálcio, cloreto de potássio, cloreto de magnésio, sulfato de sódio, sulfato de alumínio e ortofosfatos (WILLIAMS, 1965). Em todos esses casos foi utilizada a combustão submersa.

Na indústria de alimentos foi possível observar o início da aplicação de sistemas de borbulhamento através da aplicação de combustão submersa para recuperação de cloreto de sódio de soluções utilizadas na fabricação de pepino em conserva (DURKEE e LOWE, 1973). Nos estudos de DURKEE e LOWE (1973), a concentração foi realizada em um tanque cristalizador de formato cônico, de modo que, à medida que a solução concentrava-se, os cristais de NaCl formados depositavam-se no fundo do tanque. Os cristais eram retirados e encaminhados para outras etapas de processamento, a fim de retirar a matéria orgânica presente nos mesmos. Devido à formação de espuma durante o borbulhamento de gases de combustão, os autores adicionaram um antiespumante, que reduziu a formação de espuma, porém, não eliminou toda a formação dessa, o que ocasionou diminuição da eficiência energética do processo. De acordo com os resultados, os autores

conseguiram obter taxa de evaporação por unidade de área da seção reta da coluna de 230,8 kg/m²h e eficiência energética de 84%.

O tratamento de soluções termolábeis é uma aplicação interessante para a evaporação por contato direto, uma vez que a evaporação ocorre a temperaturas mais baixas do que a temperatura de ebulição na pressão do sistema. Além disso, pontos de superaquecimento são praticamente eliminados devido à vigorosa agitação resultante do borbulhamento, o qual mantém a temperatura no equipamento praticamente uniforme.

A partir do uso da combustão submersa, LUEDICKE *et al.* (1979) concentraram uma solução rica em proteína de peixe. Esses autores, avaliaram a concentração de soluções aquosas de proteínas de peixe com concentração inicial entre 6 e 8%. A partir do borbulhamento de gases de combustão diretamente na solução a ser concentrada os autores conseguiram obter solução final com concentração de 30% de proteína. Além disso, durante o processo de concentração a temperatura da solução ficou entre 70 e 76°C, de modo que as proteínas da solução não sofreram desnaturação, que era o principal objetivo do trabalho. Da energia produzida pela queima do gás, 86% foi utilizada para evaporação de água, que resultou em taxas de evaporação entre 73,5 e 108,4 kg/m²h.

A evaporação por contato direto também já foi aplicada para concentrar leite. ZAIDA *et al.* (1986) avaliaram a injeção em leite de uma mistura de ar e nitrogênio com velocidade superficial do gás variando entre 18,2 e 22,7 cm/s e temperatura entre 120 e 140°C. A matéria-prima inicial continha 9% de sólidos totais e chegou a 50% após 2 horas de processamento, sendo que a temperatura do líquido foi inferior a 40°C até o final da concentração, independente das condições operacionais. Além disso, a análise microbiológica do leite processado demonstrou que, apesar de o leite ter atingido temperaturas inferiores ao processamento tradicional, não houve comprometimento da qualidade microbiológica do mesmo.

2.2.3.3 Extração de Compostos Voláteis

Colunas de borbulhamento também têm sido utilizadas para remoção de compostos voláteis de soluções. RIBEIRO *et al.* (2004) aplicaram uma coluna para remoção de acetato de etila de uma solução aquosa, para posterior recuperação dos voláteis em um sistema de permeação de vapor. Os autores utilizaram solução aquosa de acetato de etila (1000 mg/L) e três vazões de ar à temperatura ambiente: 33,5, 66,5

e 83,1 cm³/s. Os resultados encontrados demonstraram que quanto maior a vazão de ar mais rápida foi a remoção do acetato de etila. Além disso, para o tempo de processamento avaliado, a eficiência de remoção do acetato de etila não foi inferior a 92%.

RIBEIRO *et al.* (2005) propondo uma nova rota de processamento para concentração de suco de frutas avaliaram o efeito do borbulhamento de ar em uma solução contendo acetato de etila e butirato de etila. Após 170 minutos de processamento 91 e 99,5% de acetato de etila e butirato de etila foram retirados da solução, respectivamente.

Mais recentemente, KOMTHONG *et al.* (2006) avaliaram a extração de terpenos de suco de laranja através do borbulhamento de nitrogênio à pressão atmosférica. Os autores também avaliaram o efeito da temperatura do suco no processo de extração de tais compostos. Foi avaliada a extração de limoneno, linalol, octanal e decanal. A concentração de d-limoneno foi reduzida à medida que se aumentou o tempo de tratamento e temperatura. Após a extração a 40°C por 60 minutos, d-limoneno foi totalmente removido do suco, enquanto que 80% de linalol e 45% de decanal permaneceram no suco tratado.

Além dos processos de concentração e extração de voláteis, outras aplicações de colunas de borbulhamento podem ser encontradas. PATIL *et al.* (2009), por exemplo, utilizando uma coluna de borbulhamento avaliaram o efeito do borbulhamento de ozônio em suco de laranja para inativação de *Escherichia coli*. Foram avaliados suco sintético, suco *in natura*, suco despolpado e suco filtrado. A injeção de ozônio foi efetuada com uma vazão de 0,15 L/min com concentração de ozônio de 75 a 78 µg/mL por um período de 0 a 18 minutos. Os resultados apontaram influência da carga orgânica do suco sobre a inativação do microrganismo, uma vez que o suco sintético apresentou tempo de inativação (60 s) muito inferior quando comparado com os resultados obtidos para suco *in natura* e filtrado (15 a 18 minutos). De forma geral, o borbulhamento de ozônio mostrou-se significativo, uma vez que na maioria dos casos foi possível reduzir em 5 ciclos log (10⁵ vezes) a população de microrganismos.

Tabela 2.2: Estado da técnica – Colunas de borbulhamento.

OBJETIVOS	FASE CONTÍNUA	FASE DISPERSA	COLUNA	ASPERSOR	RESULTADOS	REFERÊNCIA
Estudar a influência do d_p e concentração de sólidos (C_s) na hidrodinâmica da coluna	Água Esferas de vidro (d_p entre 50 e 150 μm e C_s entre 0 e 0,20)	Ar 2 a 5 cm/s T = 22°C	$D_i = 7$ cm H = 150 cm $H_L = 100$ cm	Placa perfurada com 95 orifícios de 1 mm	d_B e ε aumentaram com o aumento do d_p e C_s . Para d_p e C_s baixos, d_B e ε não variaram significativamente.	RABHA <i>et al.</i> (2013)
Avaliar a influência da u_G , tipo e concentração de sal sobre a coalescência das bolhas e ε	Soluções aquosas de NaCl, NaF, NaBr, NaI, CsCl 0,01 a 3 mol/L	N ₂ 0,35 a 1,8 cm/s T ambiente	Coluna de vidro $D_i = 4,5$ cm H = 20 cm $H_L = 8,2$ cm	Placa porosa de vidro sinterizado com diâmetro de poro entre 11 e 16 μm	A coalescência diminuiu e a ε aumentou com o aumento da concentração de sal e da u_G . O tipo de sal influenciou na coalescência das bolhas e na ε .	NGUYEN <i>et al.</i> (2012)
Avaliar o efeito da concentração de sal e u_g na ε e no perfil de velocidade	Solução aquosa de NaCl (0 a 0,09%)	Ar 0,85 a 4,2 cm/s	Coluna de acrílico $D_i = 5$ cm H = 120 cm	Placa porosa de vidro sinterizado com diâmetro de poro entre 40 e 100 μm	ε aumentou com o aumento da concentração de sal e o perfil de velocidade diminuiu com o aumento da u_g .	OKONKWO <i>et al.</i> (2012)
Estudar a presença de eletrólitos na ε	Soluções de NaCl, MgSO ₄ .7H ₂ O, Na ₂ SO ₄ , CaCl ₂ .2H ₂ O 0 a 0,3 mol/L	Ar T ambiente 8,5 a 25,5 cm/s	Coluna de acrílico $D_i = 5$ cm H = 50 cm $H_L = 11$ a 16 cm	Placa de acrílico perfurada com 10 orifícios de 2 mm	ε aumentou com o aumento da concentração do eletrólito até certo ponto a partir do qual ε diminuiu. Para Na ₂ SO ₄ e CaCl ₂ .2H ₂ O essa queda foi mais acentuada.	SYEDA e REZA (2011)

Continuação Tabela 2.2

Analisar a influência da concentração e natureza de surfactantes e vazão de gás no k_L de CO_2	Soluções aquosas contendo surfactantes	CO_2 18 a 30 L/h $T = 25^\circ\text{C}$	Coluna de acrílico $D_i = 7 \text{ cm}$ $H = 100 \text{ cm}$	Injetor capilar de 1,6 mm	k_L diminuiu com o aumento da concentração de surfactante. Para surfactantes de cadeia curta, o aumento da concentração em baixas concentrações, aumentou o k_L . k_L não varia com a vazão de gás.	GARCÍA-ABUÍN <i>et al.</i> (2010)
Inativar <i>E. coli</i> aplicando ozônio	Suco de laranja	Ozônio (75 a 78 $\mu\text{g/mL}$) 0,12 L/min	Coluna cilíndrica de 100 mL	Placa perfurada	Redução de até 5 ciclos log de <i>E. coli</i> ; Inativação dependeu da carga orgânica do suco.	PATIL <i>et al.</i> (2009)
Avaliar o efeito de surfactante na estabilidade do regime homogêneo de borbulhamento	Solução de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3×10^{-5} a 5,3 mol/L) T ambiente $H_L = 0,4 \text{ m}$	Ar T ambiente 0 a 10 cm/s	$D_i = 14 \text{ cm}$	Placa perfurada com 157 orifícios de 0,5 mm Área livre de 0,2%	Baixas concentrações de surfactante estabilizaram o sistema homogêneo, enquanto que concentrações mais altas desestabilizaram.	RUZICKA <i>et al.</i> (2008)
Avaliar o efeito do empacotamento da coluna sobre a ε	Água Carboximetil-celulose Glicerol Carboneto de silício e microesferas de vidro (fase sólida)	N_2 0,7 a 17 cm/s	$D_i = 5 \text{ cm}$ $H = 90 \text{ cm}$	Seção contendo esferas de vidro de 0,5 cm	Em líquidos menos viscosos, a presença de partículas sólidas não alterou a ε . Já para líquidos mais viscosos a presença de fase sólida diminuiu a ε .	MONSALVO e BÖHM (2007)

Continuação Tabela 2.2

Avaliar o efeito do diâmetro dos orifícios do aspersor	Água; Suco sintético (água + sacarose + acetato de etila)	Ar quente 2,2 a 6,6 cm/s	Coluna de vidro isolada com fibra de vidro $D_i = 7,3$ cm $H = 0,7$ m	Placa porosa com diâmetro médio de poro de 12 ± 5 μm ; Placa AISI 316 perfurada com 89 orifícios de 0,5 mm	$M^{ev} = 180$ a 360 $\text{kg/m}^2\text{h}$ de área interfacial $T_L < 67^\circ\text{C}$ Aumentou a ε quando se utilizou placa porosa.	RIBEIRO <i>et al.</i> (2007)
Estudar o efeito da u_g e H_L no $k_L a$ e ε	Água destilada; Água de torneira; Solução NaOH 1N 16°C ; $H_L = 0$ a $0,7$ m Água 26°C $H_L = 0,42$ a $0,7$ m	Ar $0,5$ a 2 cm/s; CO_2 $0,25$ a $4,75$ cm/s	$D_i = 14$ cm $H = 1$ m	Placa perfurada com 24 orifício de 1 mm $D = 9$ cm	ε aumentou, principalmente, com aumento da velocidade superficial do gás; A presença de íons e a H_L também alteraram a ε ; $k_L a$ aumentou com H_L e u_g .	THAKER e RAO (2007)
Remover terpenos de suco de laranja	Suco de laranja 30 a 50°C $H_L = 66$ cm	N_2 T ambiente 75 ± 5 mL/min $t_{\text{borbulhamento}}$ de 0 a 80 min	$D_i = 1,7$ cm $H = 1$ m	Filtro de vidro sinterizado com porosidade de 20 μm	T de 40°C e 60 minutos de injeção de N_2 resultou em remoção de 100% de limoneno, 80% de linalol, 45% de decanal.	KOMTHONG <i>et al.</i> (2006)
Avaliar o efeito da temperatura da fase líquida na coalescência das bolhas	Água; Etanol; 10 a 40°C	Ar 0 a $32,5$ cm/s	Célula de coalescência Topo: 24×5 mm Base: 60×5 mm $H = 0,21$ m	Injetor capilar	Coalescência aumentou com o aumento da temperatura.	RIBEIRO e MEWES (2006)

Continuação Tabela 2.2

Propor uma nova rota de processamento para concentração de sucos de frutas	Solução de sacarose (160 g/L), acetato de etila (1000 mg/L) e butirato de etila (1000 mg/L)	Ar T ambiente 1,2 e 2,3 cm/s; Ar quente 3,5 e 6,5 cm/s	$D_i = 7,3$ cm $H = 0,7$ m	Placa perfurada de alumina com 89 orifícios de 0,4 mm $D = 8$ cm	Remoção de 91 e 99,5% de acetato de etila e butirato de etila, respectivamente; Concentração final de 77% de sacarose, $T_L < 67^\circ\text{C}$ e $M^{ev} = 14,34$ a $38,25$ kg/m ² h.	RIBEIRO <i>et al.</i> (2005)
Estudar o efeito da viscosidade na coalescência das bolhas	Óleo de silicone $20 \pm 3^\circ\text{C}$ $H_L = 5$ cm $\mu = 5,2 \times 10^{-4}$ a $2,2 \times 10^{-2}$ Pa.s	Nitrogênio	Coluna retangular 15 x 15 x 40 cm	Bico aspersor $D = 300$ μm	Quanto maior a μ da fase contínua, maior foi o tempo de coalescência.	SANADA <i>et al.</i> (2005)
Avaliar a influência da vazão de gás e do aspersor no comportamento das bolhas e da coluna	Água	Ar quente 2,2 a 12,1 cm/s	Coluna de vidro isolada com fibra de vidro $D_i = 7,3$ cm $H = 0,7$ m	Placa AISI 316 perfurada com 89 orifícios de 0,5 mm; Placa porosa com diâmetro médio de poro de 12 ± 5 μm	Efeitos significativos para ambos aspersores e vazões de ar, tais como a evolução temporal da distribuição do tamanho das bolhas e ε ; $M^{ev} = 40$ a 320 g/h $T_L = 25$ a 69°C .	RIBEIRO e LAGE (2004)
Remover compostos voláteis	Água + acetato de etila (1000 mg/L)	Ar T ambiente 0,8 a 2,0 cm/s	$D_i = 7,3$ cm $H = 0,7$ m	Placa de alumina perfurada com 89 orifícios de 0,4 mm	Remoção superior a 92% do acetato de etila; Quanto maior a vazão de ar, mais rápida foi a remoção.	RIBEIRO <i>et al.</i> (2004)

Continuação Tabela 2.2

Determinar o $k_L a$ em colunas de borbulhamento operando em regime turbulento	Água; Tetradecano; Óleo de parafina; Óleo "Tellus"; Etanol; Sílica porosa Granulometria = 38 μm 0 a 25% do volume total	N_2 0 a 40 cm/s	$D_i = 0,1\text{m};$ $D_i = 0,15\text{ m};$ $D_i = 0,38\text{ m};$ $D_i = 0,63\text{ m};$	Placa perfurada com: 199 orifícios de 0,5 mm; 625 orifícios de 0,5 mm; 2750 orifícios de 0,5 mm; Aspersor tubular com 65 orifícios de 2,5 mm	$k_L a$ não dependeu da velocidade de escoamento do gás no regime turbulento, porém o coeficiente diminuiu com o aumento da concentração de sólidos e aumentou com o diâmetro da coluna.	VANDU e KRISHNA (2004)
Estudar a influência da pressão de operação em colunas de borbulhamento para meios com alta viscosidade	Óleo ($\mu = 0,07$ Pa.s); Solução de glicose ($\mu = 0,17$ Pa.s); Solução de glicose ($\mu = 0,55$ Pa.s)	N_2 T ambiente 0,1 a 1 MPa	$D_i = 15\text{ cm}$ $H = 1,22\text{ m};$ $D_i = 23\text{ cm}$ $H = 1,22\text{ m}$	Placa perfurada com 200 orifícios de 0,5 mm $D = 0,1\text{ m}$ Aspersor tubular com 16 orifícios de 1,5 mm	A μ aumentou a ε ; O efeito da pressão diminuiu à medida que a μ da fase líquida aumentou.	URSEANU <i>et al.</i> (2003)
Determinar o coeficiente de troca térmica	Lodo (0 a 40%) 23°C $H_L = 1,4\text{ m}$	Ar 5 a 30 cm/s	$D_i = 28\text{ cm}$ $H = 2,4\text{ m}$	Braços de 140x5 mm com 4 furos de 1,5 mm	$h = 2,5\text{ a }9\text{ kW/m}^2\text{K}$	LI e PRAKASH (2002)
Estudar o comportamento de colunas de borbulhamento	Água	Ar T ambiente 0,25 a 4 cm/s	$D_i = 15\text{ cm};$ $D_i = 20\text{ cm};$ $H = 2\text{ m}$	Placa perfurada com orifícios de 2,5 mm; Placa porosa; Membrana com orifícios de 0,5 mm	$k_L a = 0\text{ a }0,1\text{ s}^{-1}$ $d_B = 3,7\text{ a }7,5\text{ mm}$ $A_i = 8\text{ a }128\text{ m}^2/\text{m}^3$ $\varepsilon = 0,6\text{ a }15\%$	BOUAIFI <i>et al.</i> (2001)

Continuação Tabela 2.2

Avaliar o efeito do diâmetro dos orifícios do aspersor e das propriedades físicas da fase contínua no tamanho das bolhas	Água; Soluções aquosas de: metanol (5%) etanol (5%) propanol (5%) KCl (100 a 250 kg/m ³); Glicerol H _L = 0,6 a 2,1 m	Ar T ambiente 0 a 0,15x10 ⁻⁴ m ³ /s	Coluna retangular 0,05 x 0,1 x 1,5 m; Coluna cilíndrica D _i = 5 cm	Aspersor capilar D = 0,5 a 4 mm	O d _B aumentou com o aumento da vazão de gás, da concentração de eletrólitos, da viscosidade e do diâmetro do aspersor capilar e diminuiu com o aumento da concentração e do tamanho da cadeia carbônica do álcool; A H _L não mostrou relação com o d _B .	JAMIALAH-MADI <i>et al.</i> (2001)
Avaliar o efeito das condições hidrodinâmicas no coeficiente de transferência de calor	Água T ambiente	Ar T ambiente 0,2 a 3,4 cm/s	Coluna retangular 50 x 1,2 x 220 cm	Aspersor tubular D = 0,016 cm	h = 1600 a 3000 W/m ² h d _B = 0,73 a 1,85 cm ε = 2,2 a 7,5%	LIN e WANG (2001)
Avaliar o efeito da temperatura e pressão sobre a hidrodinâmica da coluna	Ciclohexano T = 30 a 160°C	N ₂ 0,2 a 55 cm/s 0,2 a 1,1 MPa	D _i = 30,4 cm H = 399 cm	Placa perfurada com 1 a 27 orifícios de 1 a 5 mm D = 22 a 108 mm	d _B não variou com T e P e aspersor, porém variou com u _G . ε não variou com P, mas variou com T e u _G .	POHORECKI <i>et al.</i> (2001)
Avaliar a influência das propriedades físicas da solução no k _L a	Solução de glicose 0 a 85,9 g/L 25°C H _L = 1 m	CO ₂ 25°C 3 a 7x10 ⁻⁴ mol/s	D _i = 11,3 cm H = 1,09 m	Placa porosa com diâmetro médio de poros de 40 a 200 μm	O k _L a aumentou com a diminuição da concentração de EDTA, da concentração de glicose e da viscosidade e com o aumento da u _G e da porosidade do aspersor	ÁLVAREZ <i>et al.</i> (2000)

Continuação Tabela 2.2

Avaliar o efeito de surfactantes no coeficiente de troca mássica e na área interfacial	Solução aquosa de NaHCO_3 25°C	CO_2 25°C 3 a $8,5 \times 10^{-4}$ mol/s	$D_i = 11,3$ cm	Placa porosa D = 4 cm e porosidade entre 40 e 200 μm	A presença de surfactante provocou a redução da A_i e do k_L ; A_i e k_L aumentaram com o aumento da vazão de gás e da porosidade do aspersor.	VÁZQUEZ <i>et al.</i> (2000)
Avaliar o efeito das propriedades da fase líquida e do aspersor de gás nas bolhas e na hidrodinâmica da coluna	Água; Solução aquosa de butanol (0 a 1%); Solução aquosa de pentanol (0 a 1%)	Ar 0,6 a 15 cm/s	$D_i = 0,1$ m H = 2 m	Capilar de 5 mm; Aspersor tubular com 62 orifícios de 1 mm; Placa porosa com diâmetro médio de poros entre 10 e 16 μm	Hidrodinâmica e formação das bolhas foram influenciadas pelo tipo de aspersor utilizado, principalmente em líquidos não coalescentes (presença de álcool).	CAMARASA <i>et al.</i> (1999)
Estudar os mecanismos de quebra e coalescência	Água T ambiente	Ar T ambiente	$D_i = 15,24$ cm H = 1,09 m; $D_i = 6,8$ cm H = 2,70 m; $D_i = 20$ cm H = 4,30 m	Placa perfurada com orifícios de 10 mm; Placa perfurada com orifícios de 0,2 mm; Anel tubular com 32 orifícios de 3 mm	Novo modelo matemático que descreveu as interações entre as bolhas.	COLELLA <i>et al.</i> (1999)
Avaliar a influência de álcoois na coalescência das bolhas e ε	Solução de sacarose 10 a 65% Presença de álcool (0 a $0,12$ kmol/m ³) $H_L = 1$ m	Ar 0,8 a 9,2 cm/s	$D_i = 15$ cm H = 1,8 m	Placa perfurada Orifícios com 0,5 e 1,6 mm Área livre de 0,2%	A presença de álcool diminuiu a coalescência em soluções viscosas, principalmente álcoois de maior cadeia carbônica; O aumento da $C_{\text{álcool}}$ aumentou a ε .	ZAHRADNÍK <i>et al.</i> (1999)

Continuação Tabela 2.2

Avaliar a influência da presença de íons na coalescência das bolhas	Solução aquosa de eletrólitos 21°C	He 21°C 6,4 mL/s	$D_i = 0,18$ cm $H = 1,40$ m	Placa porosa com diâmetro médio de poros de 30 μ m	Todos os eletrólitos reduziram a coalescência; Ânions dominaram a redução da coalescência em concentrações abaixo de 0,01 M e cátions em altas concentrações.	DESCHE- NES <i>et al.</i> (1998)
Avaliar o aspersor e altura de líquido no diâmetro das bolhas e na retenção gasosa	Água; Solução de NaCl; Solução aquosa de carboximetilcelulose; 30 \pm 3°C $H_L = 0,385$ a 3,08 m	Ar 3 a 30 cm/s	$D_i = 38,5$ cm $H = 3,2$ m	Placas perfuradas $D = 0,8$ a 87 mm 1 a 823 orifícios Área livre = 0,13 a 5%	ε aumentou com o aumento da u_g , independente das demais condições, porém, nas aplicações de aspersores com orifícios menores que 3 mm, quanto maior a H_L menor foi a ε , considerando uma mesma vazão de gás.	THORAT <i>et al.</i> (1998)
Concentrar leite	Leite (9% de sólidos totais)	Ar/N ₂ 120 a 140°C 18,2 a 22,7 cm/s	$D_i = 7,5$ cm $H = 0,33$ m	Placa perfurada com 94 orifícios de 2 mm	Obteve-se leite com 50% de sólidos totais e $T_L < 40^\circ\text{C}$, $M^{ev} = 32,73$ a 120,45 kg/m ² h.	ZAIDA <i>et al.</i> (1986)
Concentrar solução de proteínas	Solução aquosa de proteínas (6 a 8%)	Gás de combustão	Tanque de aço inox $D_i = 43,2$ cm $H = 0,66$ m	*	$M^{ev} = 73,5$ a 108,4 kg/m ² h Eficiência térmica = 86% Concentração final = 30%	LUEDICKE <i>et al.</i> (1979)

Continuação Tabela 2.2

Concentrar salmoura utilizada em conservas de picles	Solução de NaCl (18%)	Gases de combustão	Tanque cristalizador troncônico	*	$M^{ev} = 230,8 \text{ kg/m}^2\text{h}$; Adição de antiespumante reduziu a quantidade de espuma e resultou em menor taxa de evaporação;	DURKEE e LOWE (1973)
Estudar o efeito de ácidos orgânicos no tamanho das bolhas, área interfacial e coeficiente de transferência de massa de oxigênio	Solução diluída de ácidos orgânicos	Ar T ambiente	Coluna retangular de 5 x 10 x 50 cm	Placa porosa de óxido de alumínio D = 8 mm	A presença de ácidos orgânicos resultou em menor d_B , porém, maior A_i , enquanto que o k_L aumentou com o aumento da concentração de ácidos orgânicos e depois caiu; Existiu uma dependência do efeito causado com o tamanho da cadeia carbônica dos compostos.	ZIEMINKI <i>et al.</i> (1967)

A_i = área interfacial
 C_s = concentração de sólidos
 d_B = diâmetro das bolhas
 D = diâmetro
 D_i = diâmetro interno
 h = coeficiente de troca térmica
 H = altura
 H_L = altura da fase contínua
 k_L = coeficiente de transferência de massa
 $k_{L,a}$ = coeficiente volumétrico de transferência de massa

M^{ev} = taxa de evaporação por unidade de área da seção reta da coluna
 $t_{\text{borbulhamento}}$ = tempo de borbulhamento
 T = temperatura
 T_L = temperatura do líquido
 T_G = temperatura do gás
 u_G = velocidade superficial do gás
 ε = retenção gasosa
 μ = viscosidade
 * não informado

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo, primeiramente, são apresentadas as unidades experimentais utilizadas nos estudos da evaporação osmótica e da evaporação por contato direto, assim como as diferentes soluções de alimentação (solução de sacarose, solução sintética e suco *in natura*) utilizadas nos experimentos. Em seguida são relacionados os métodos utilizados para a caracterização da solução osmótica, da solução de sacarose e do suco de laranja. O método de identificação e quantificação dos compostos característicos dos aromas de frutas, por meio de cromatografia gasosa e a metodologia para quantificação de ácido ascórbico por cromatografia líquida de alta eficiência também se fazem presentes. Posteriormente estão descritas as metodologias experimentais relacionadas ao estudo da evaporação osmótica, que integra a escolha do agente osmótico, o estudo dos parâmetros de operação do processo, a aplicação de solução hipertônica regenerada com gases de combustão e a perda de aromas durante a concentração. Por fim, é descrito o método experimental aplicado para a avaliação da evaporação por contato direto como forma de recuperação da solução hipertônica.

MATERIAL

3.1 EQUIPAMENTOS

3.1.1 Unidade de Evaporação Osmótica

A unidade de evaporação osmótica montada no laboratório possuía dois tanques de acrílico, um para a solução hipertônica e outro para a alimentação da solução a ser concentrada. Ambos eram cilíndricos, encamisados, vedados, com capacidade para 900 mL e apresentavam um ponto de descarga a partir do qual a solução presente no tanque era bombeada para os módulos de membrana. A camisa de cada cilindro apresentava duas conexões as quais estavam ligadas ao sistema de aquecimento/refrigeração (banho termostático). O tanque da solução hipertônica tinha um dreno, utilizado para retirar periodicamente a água excedente proveniente da concentração da alimentação. As dimensões dos tanques podem ser observadas na Figura 3.1, na qual apenas o tanque de solução hipertônica está representado. As

dimensões dos tanques de alimentação e solução hipertônica eram iguais, exceto pela presença do dreno que era exclusiva ao tanque de salmoura. Na tampa de cada tanque existiam 3 aberturas (não representadas), sendo uma específica para amostragem da solução, outra para o retorno da solução proveniente dos módulos de membrana e a terceira entrada para acomodar o eletrodo do condutivímetro que determinava, simultaneamente, a temperatura e a condutividade da solução.

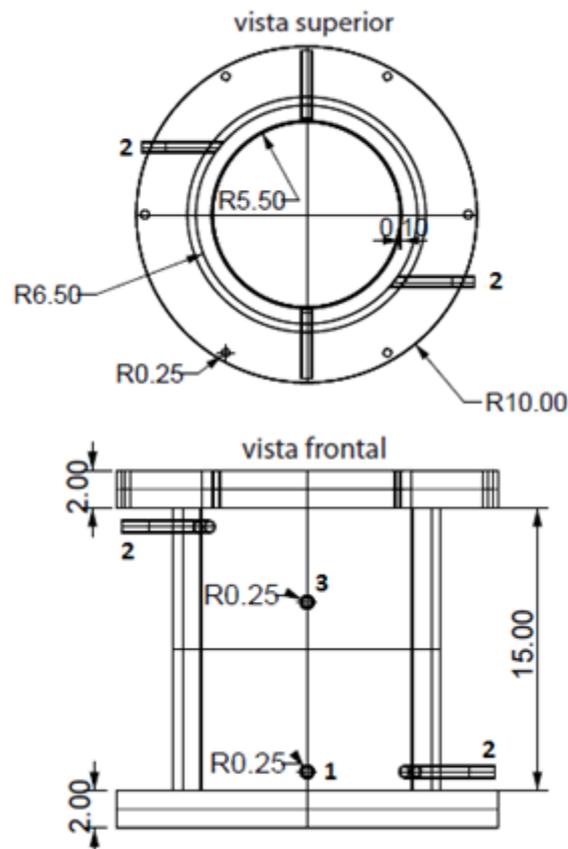


Figura 3.1: Representação gráfica (em cm) do tanque de solução hipertônica: (1) ponto de descarga, (2) conexões ligadas ao sistema de refrigeração e (3) dreno.

Foi utilizado um módulo comercial com fibras ocas modelo MD 020 CP 2N (Microdyn, Alemanha), contendo 40 fibras capilares de polipropileno, cada uma com diâmetro externo de 2,8 mm e interno de 1,8 mm de modo que a espessura da parede da fibra era de 0,5 mm. O módulo tinha comprimento efetivo de 0,5 m totalizando área de permeação de 0,1 m² e diâmetro de poro de 0,2 µm. As soluções eram bombeadas para o interior do módulo de membrana por meio de bombas de deslocamento positivo

modelo 75211-10 (Cole-Parmer, EUA), enquanto que a temperatura da solução a ser concentrada era mantida por meio de um banho termostático modelo Polystat R6L (Cole Parmer, EUA) e a da solução salina por um banho modelo 20LE (Lauda, Alemanha). Na saída de cada bomba havia um manômetro modelo FSA62/1 (Famabras, Brasil) (não mostrado nas figuras abaixo) para medida e controle da pressão no interior da linha, uma vez que a diferença de pressão entre os lados da membrana não podia ultrapassar $0,5 \text{ kgf/cm}^2$ (MARTINS, 2006). Caso essa pressão fosse ultrapassada poderia ocorrer a intrusão de água nos poros da membrana, assim como a passagem de solução hipertônica para o suco, o que não era desejado. A solução a ser concentrada e a solução osmótica eram alimentadas em contracorrente, sendo que a primeira passava pelo interior das fibras, enquanto que a segunda passava pela carcaça do módulo. A condutividade e a temperatura das soluções eram determinadas por meio de condutivímetros modelo CON110 (Oakton, EUA). A água permeada era coletada por meio do dreno do tanque de salmoura e sua quantidade medida em balança com precisão de $0,01 \text{ g}$ modelo UX4200H (Shimadzu, Japão). Nessa primeira montagem foram realizados os experimentos para definição da escolha do agente osmótico. A Figura 3.2 apresenta uma representação gráfica da unidade de evaporação osmótica com os principais equipamentos utilizados para a montagem da mesma, enquanto que na Figura 3.3 é possível ver uma foto da unidade montada.

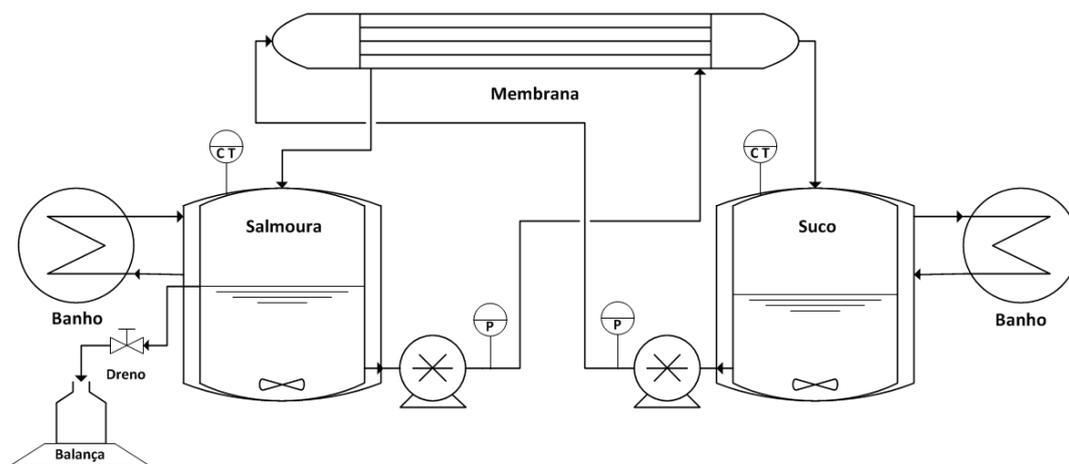


Figura 3.2: Representação gráfica da primeira montagem da unidade de evaporação osmótica.

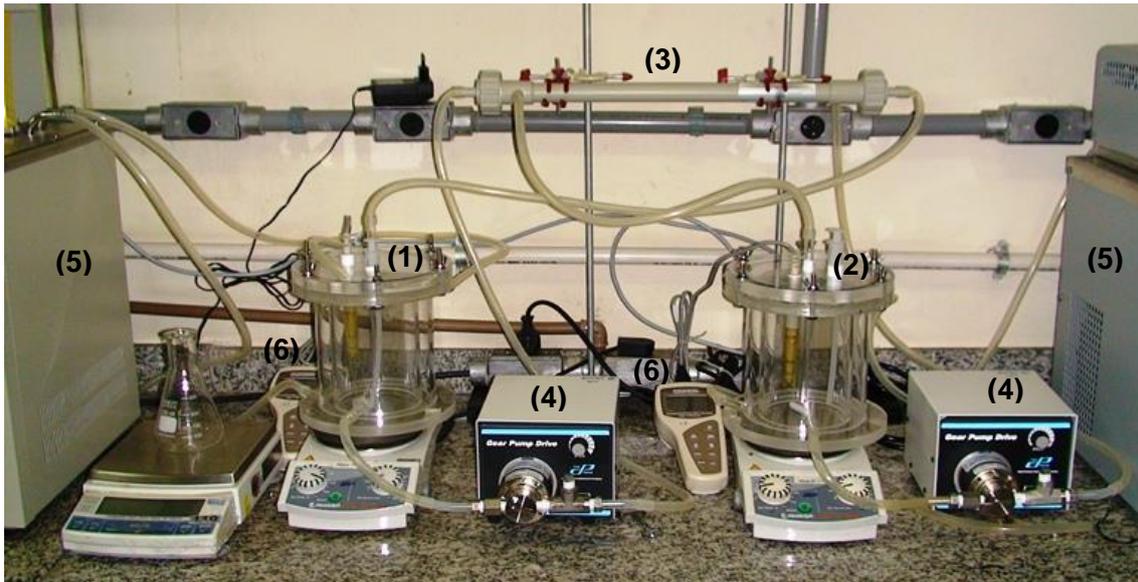


Figura 3.3: Primeira montagem da unidade experimental de evaporação osmótica: (1) tanque da solução hipertônica, (2) tanque da solução a ser concentrada, (3) módulo de membrana, (4) bombas, (5) banhos termostáticos, (6) condutivímetros.

Posteriormente, uma nova montagem (Figura 3.4) se fez necessária. A nova unidade experimental permitia melhor controle da temperatura das soluções, uma vez que foram adicionados dois trocadores de calor, uma para solução hipertônica e outro para a solução a ser concentrada, os quais estavam interligados com os respectivos banhos termostáticos que alimentavam a camisa dos tanques. Além disso, foram instalados dois termômetros, um em cada entrada da membrana, o que possibilitava a determinação da temperatura real da solução exatamente antes de a mesma entrar no módulo de membrana. A nova unidade de evaporação osmótica também possibilitava a inclusão de mais dois módulos de membrana, totalizando $0,3 \text{ m}^2$ de área de permeação. O sistema contava, ainda, com isolamento térmico na tubulação e tanque pelo qual passava solução hipertônica e com barreira contra luz na tubulação e no tanque referente à solução a ser concentrada. A bomba de alimentação e o banho termostático relacionados ao sistema da solução a ser concentrada foram substituídos por uma bomba de deslocamento positivo (Verder, EUA) e um banho termostático modelo 20LE (Lauda, Alemanha), respectivamente, uma vez que aqueles presentes na primeira montagem apresentaram defeito. Os demais equipamentos, assim como os tanques das soluções foram mantidos os mesmos presentes na montagem anterior. A partir da segunda montagem foi possível realizar a avaliação dos parâmetros de

operação (vazão de alimentação e temperatura das soluções) e estudar a perda de aromas e ácido ascórbico durante o processo de concentração.

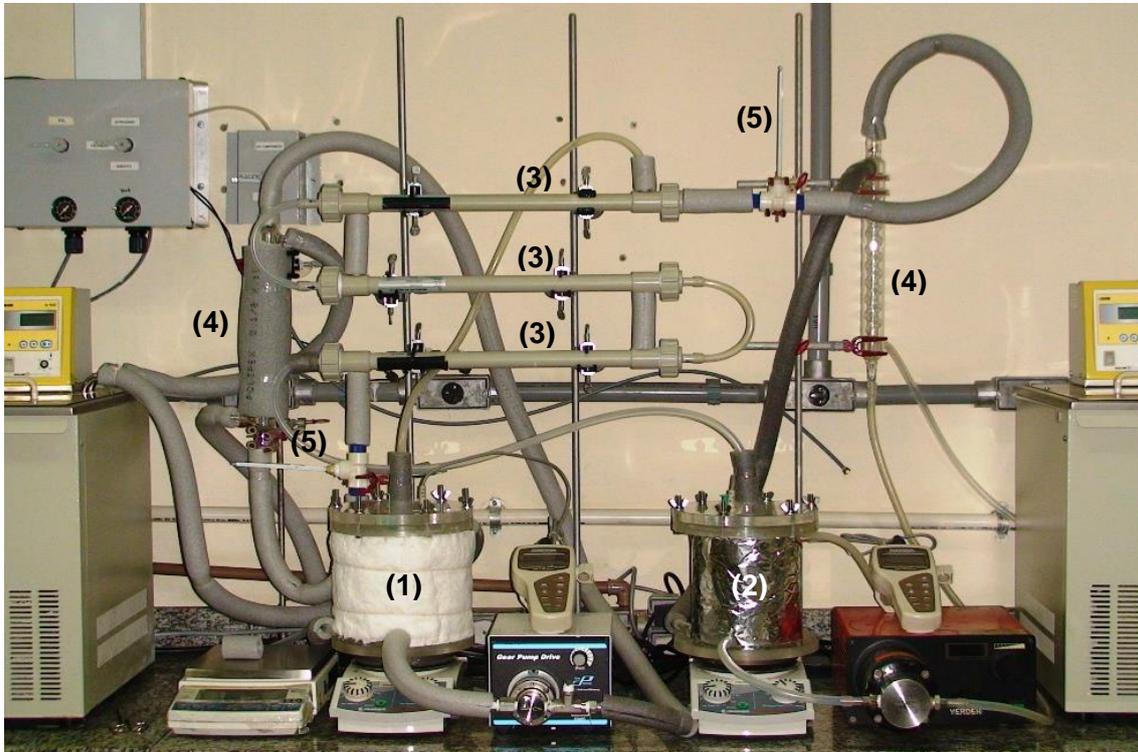


Figura 3.4: Nova montagem da unidade experimental de evaporação osmótica: (1) tanque da solução hipertônica, (2) tanque da solução a ser concentrada, (3) módulos de membrana, (4) trocadores de calor, (5) termômetros.

3.1.2 Unidade de Evaporação por Contato Direto

Os ensaios de evaporação por contato direto foram realizados em uma unidade conforme apresentado graficamente na Figura 3.5. O sistema era alimentado com ar comprimido seco e dois rotômetros paralelos foram utilizados para determinar a vazão, com erro estimado em torno de 5%. Em todas as corridas a pressão na linha de ar foi mantida a 4 bar. A corrente de ar era aquecida em um forno elétrico com uma potência total de 2000 W, no qual, o ar escoava em uma serpentina de aço inoxidável AISI 316 com diâmetro nominal de $\frac{1}{4}$ de polegada e comprimento de 23 m, sendo que o elemento aquecedor ficava localizado no centro do forno. O elemento aquecedor tinha 10 calhas rasas uniformemente distribuídas ao longo da seção transversal, na qual as resistências elétricas estavam colocadas, estando posicionado no centro da

serpentina. A serpentina e o elemento aquecedor estavam isolados com tijolos refratários e fibra cerâmica. Um termopar tipo K registrava a temperatura de operação do forno, a qual era sempre mantida abaixo da temperatura de trabalho limite para o aço inoxidável AISI 316 (925 K) a partir de um sistema de controle do tipo liga-desliga da voltagem aplicado às resistências elétricas.

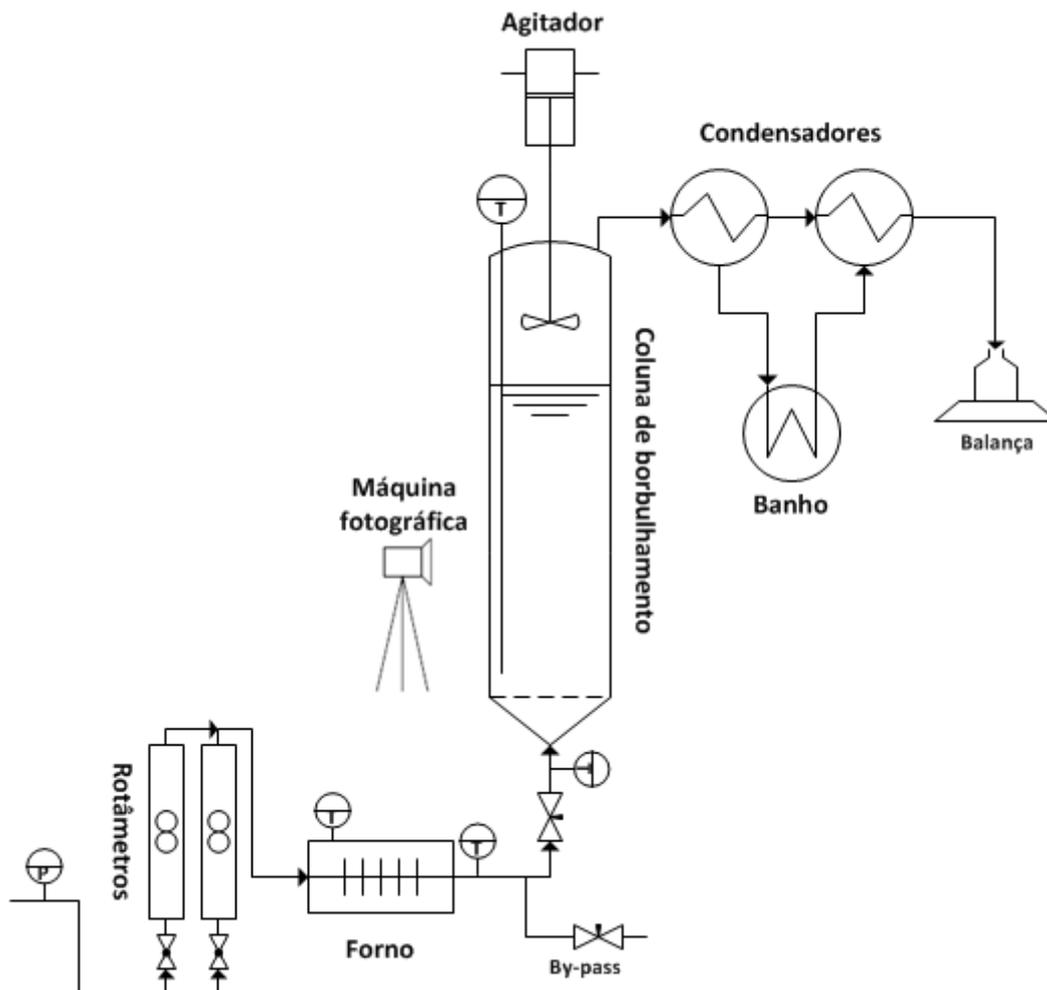


Figura 3.5: Representação gráfica do sistema de evaporação por contato direto.

A linha que conectava o forno ao evaporador estava completamente isolada com fibra cerâmica. Objetivando minimizar perdas de calor, uma resistência elétrica com potência global igual a 160 W estava enrolada nessa parte da linha. A temperatura do gás era determinada tanto na saída do forno quanto na entrada da

câmara abaixo do aspersor usando termopares do tipo K. Tais sensores estavam localizados no meio da seção transversal da tubulação com o auxílio de juntas em forma de T. Depois do primeiro termopar, existia uma válvula agulha para controlar o fluxo de ar na linha de by-pass usada durante o aquecimento transiente do forno. Acima dessa válvula existia outra válvula agulha que controlava o fluxo de gás alimentado no equipamento.

O evaporador consistia de uma coluna de vidro com diâmetro interno de 7,3 cm e 1,34 m de altura. Na base desta era posto o borbulhador e o topo da coluna era fechado com uma tampa de aço inox AISI 316 selada com anéis de Viton®. Uma termorresistência de platina (Pt100) com 1 m de comprimento era colocada nessa tampa para medir a temperatura do líquido no interior da coluna. A corrente de gás vinda do evaporador era enviada a dois condensadores de vidro Graham para condensar a água evaporada, a qual era coletada em um béquer, subseqüentemente pesado em uma balança analítica padrão. Os condensadores eram alimentados com água a 278 K como fluido frio, proveniente de um banho termostático modelo DC30 (Haake, Alemanha) provido de sistema de circulação.

O sistema de distribuição de gás era composto de duas placas sinterizadas de aço inoxidável AISI 316 com espessura de 3,24 e 2,19 mm, ambas com diâmetro de 8,0 cm. Diferentes regiões da superfície da placa mais fina foram analisadas em microscopia eletrônica e um diâmetro médio de poro de 12 ± 5 μm foi determinado para esta placa. No topo dessa placa porosa, uma placa cerâmica perfurada de alumina era usada. Tal placa tinha 4,7 mm de espessura e 8 cm de diâmetro, contendo 89 orifícios com diâmetro igual a 0,4 mm, arranjada em um padrão quadrangular com um espaçamento de 6,3 mm. O conjunto desejado de placas era fixado entre dois pedaços de alumínio flangeados, sendo a coluna de vidro posicionada acima da peça metálica, na qual existia uma linha de saída para remoção do líquido. O sistema estava selado com anéis de Viton® e graphoil. A base da coluna estava apoiada sobre os tijolos isolantes, os quais eram cobertos com fibra cerâmica para aumentar a eficiência do isolamento térmico.

A área lateral do evaporador (coluna de vidro) era isolada com fibra de vidro, sendo que o isolamento estava dividido em duas partes iguais. Uma metade era fixada na parede da coluna, assim como uma escala graduada para medir a altura total da mistura na coluna. A outra metade, ligada à primeira, podia ser movida por rotação

para fotografar a mistura bifásica e ler sua altura total. Todas as fotografias foram tiradas com uma câmera digital SONY, ajustando a velocidade para 10^{-3} s, sendo que a iluminação requerida era provida pelo flash da câmera. A Figura 3.6 apresenta uma fotografia da unidade experimental (com algumas modificações) utilizada para os experimentos de evaporação por contato direto.



Figura 3.6: Fotografia do aparato experimental: (1) rotômetros, (2) forno, (3) coluna, (4) condensadores, (5) banho termostático e (6) coleta de condensado.

3.1.3 Soluções Utilizadas

O estudo da evaporação osmótica envolveu a aplicação de quatro soluções diferentes de acordo com o objetivo desejado. O preparo dessas soluções, assim como a aplicação de cada uma delas segue abaixo.

3.1.3.1 Solução de Sacarose

A solução de sacarose era formada a partir da dissolução de sacarose (Vetec, Brasil) em água destilada, resultando em concentração final de 160 g/L. Essa solução

foi utilizada para a escolha do agente osmótico, nos ensaios de avaliação dos parâmetros de operação do processo de evaporação osmótica e no estudo da passagem de gases de combustão através da membrana. Uma vez que nessas etapas os resultados estavam focados no fluxo permeado, optou-se em trabalhar apenas com solução de sacarose para facilitar a limpeza da unidade ao final de cada experimento.

3.1.3.2 Solução Sintética

A solução sintética consistia de uma solução de compostos responsáveis pelo aroma de frutas, principalmente, suco de laranja. A solução era constituída de 30 $\mu\text{L/L}$ de acetato de etila (Vetec, Brasil), 70 $\mu\text{L/L}$ de butirato de etila (Vetec, Brasil), 30 $\mu\text{L/L}$ de hexanal (Sigma-Aldrich, Alemanha), 80 $\mu\text{L/L}$ de linalol (Sigma-Aldrich, Alemanha), 260 $\mu\text{L/L}$ de limoneno (Sigma-Aldrich, Alemanha), 10 $\mu\text{L/L}$ de mirceno (Sigma-Aldrich, Alemanha), 300 mg/L de ácido ascórbico (Sigma-Aldrich, Alemanha), 160 g de sacarose (Vetec, Brasil) e água destilada. Apesar de a concentração dos aromas ter sido maior do que aquela naturalmente presente nos sucos de frutas, ela respeitou a proporcionalidade de concentração quando comparada com a composição dos sucos naturais de laranja. Utilizaram-se concentrações mais elevadas dos compostos para facilitar a quantificação dos mesmos por meio da cromatografia gasosa. A solução sintética foi aplicada nos experimentos de ambientação e perda dos aromas e perda de vitamina C durante a concentração por evaporação osmótica.

3.1.3.3 Suco de Laranja *in natura*

O suco *in natura* foi preparado com laranjas (*Citrus sinensis* L. Osbeck cv. Pera), selecionadas de um mesmo lote e similar grau de maturação em mercado local. As frutas foram lavadas com solução de hipoclorito de sódio (1%), enxaguadas e o suco foi extraído utilizando um espremedor doméstico. O suco obtido foi peneirado através de uma peneira com malha de 1 mm. Esse suco foi utilizado nos ensaios de concentração de longa duração para obtenção do suco concentrado, com o intuito de avaliar o efeito do processo de concentração sobre as características físico-químicas do suco.

MÉTODOS

3.2 ANÁLISES REALIZADAS

Todas as análises físico-químicas foram realizadas em triplicata e os resultados obtidos foram tratados estatisticamente, utilizando o software STATISTICA 7.0 para verificar se houve diferença significativa entre as amostras, utilizando o teste de comparação de médias de Tukey, que permite verificar se há diferença significativa entre duas médias, a um dado nível de confiança, nesse caso, 95% (BEHRENS *et al.*, 1999).

3.2.1 Caracterização das Soluções de Sal e Sacarose

Análises de índice de refração, condutividade elétrica, atividade de água, viscosidade e densidade foram realizadas a fim de caracterizar as soluções hipertônicas em diferentes concentrações, assim como as soluções de sacarose e o suco de laranja reconstituído com diferentes concentrações de sólidos solúveis, conforme metodologia a seguir:

- Índice de refração: foi determinado por leitura direta à temperatura de 20°C em refratômetro de bancada modelo Abbemat-WR (Anton Paar, Alemanha) e a calibragem do equipamento sendo realizada com água deionizada a 20°C.
- Condutividade elétrica: foi determinada por leitura direta à temperatura de 20°C em condutivímetro modelo CON110 (Oakton, EUA) e a calibragem do equipamento sendo realizada com água deionizada a 20°C.
- Atividade de água: foi determinada por leitura direta à temperatura de 25°C, pelo equipamento Aqualab, modelo Series 3TE (Decagon Devices, EUA) e a calibragem do equipamento sendo realizada com água destilada a 20°C.
- Viscosidade e densidade: foram determinadas por leitura direta nas temperaturas de 10°C, 20°C, 30°C e 40°C em viscosímetro modelo Stabinger SVM300 (Anton Paar, Alemanha) e a calibragem do equipamento sendo realizada com as soluções padrões, conforme manual do fabricante.

3.2.2 Análises Físico-Químicas do Suco

Quando o objetivo do experimento era avaliar o efeito do processamento sobre a qualidade do suco no que dizia respeito às características físico-químicas do mesmo, além das análises anteriormente listadas, as seguintes também foram realizadas:

- acidez titulável (mg/100g expressa em ácido cítrico): titulação com NaOH com indicador fenolftaleína, segundo método nº 942.15 da AOAC (1997);
- ácido ascórbico: quantificação por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), conforme método descrito no item 3.2.4;
- cinzas: segundo método gravimétrico nº 940.26 da AOAC (1997);
- cor: leitura direta em colorímetro modelo CR-400 (Konica Minolta, Japão), utilizando os parâmetros L* (luminosidade), que varia de 0 (escuro) a 100 (claro), a* e -a* (escala entre vermelho e verde, respectivamente) e b* e -b* (escala entre amarelo e azul, respectivamente) de acordo com o sistema CIE L*a*b*;
- pH: medido em potenciômetro modelo DM-32 (Digimed, Brasil), segundo método nº 981.12 da AOAC (1997);
- sólidos solúveis: leitura direta em refratômetro modelo RHB-32 (com faixa de leitura de 0 a 32°Brix) (Cole-Parmer, EUA), com correção de temperatura segundo método nº 932-12 da AOAC (1997);
- sólidos totais: secagem em estufa a vácuo segundo método nº 952.03 da AOAC (1997);

3.2.3 Cromatografia Gasosa

As análises cromatográficas foram realizadas utilizando-se um cromatógrafo a gás (GC), modelo Clarus 600 (Perkin Elmer, EUA), com detector de ionização de chama, injetor sem divisão de fluxos (*splitless*) e coluna capilar Fusic/Silica com comprimento de 30 m e 320 µm de diâmetro interno e pressão de operação de 10 bar. Ao cromatógrafo estava acoplado o amostrador automático da fase vapor modelo Turbo Matrix 40 Trap (Perkin Elmer, EUA). A cromatografia foi realizada com uma rampa de aquecimento iniciando em 50°C e com taxa de aquecimento de 40 °C/min

até atingir 130°C e, posteriormente, até atingir 200°C com taxa de aquecimento de 5 °C/min, totalizando 16 minutos de corrida. Utilizou-se hélio como gás de arraste, com vazão de 1 mL/min. No FID utilizou-se fluxo de 45 mL/min de hidrogênio e 450 mL/min de ar, sendo que a temperatura do detector foi mantida a 150°C. A temperatura do injetor foi mantida a 150°C, assim como a temperatura da linha de transferência entre o amostrador automático da fase vapor e o cromatógrafo. Adotou-se como padrão para a aplicação do amostrador automático a temperatura e o tempo de termostatização de 80°C e 20 minutos, respectivamente, tempo de injeção de 0,09 minuto, tempo de pressurização de 1 minuto e tempo de trapeamento de 0,5 minuto (Anexo 1).

3.2.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

As análises de cromatografia líquida foram realizadas em um HPLC modelo LC-20A Prominence (Shimadzu, Japão) composto por unidade de bombeamento de solvente LC-20AD, forno de coluna CTO-20AC, detector de índice refrativo RID-10A, detector UV-VIS SPD-20A, amostrador automático SIL-20A e degaseificador DGU-20A5. A separação foi realizada em uma coluna modelo CLC-ODS LC-18 (4,6mm x 150 mm x 5 µm) (Supelco, EUA). A amostra foi preparada de acordo com a metodologia descrita por VINCI *et al.* (1995), que consistia na centrifugação da amostra a 3.000g por 10 minutos a 20°C, seguida de filtração do sobrenadante em membrana com diâmetro médio de poro de 0,4 µm. Em relação às condições cromatográficas, a fase móvel estabelecida para a separação dos analitos, neste sistema cromatográfico, consistiu em água pura e vazão de 0,80 mL/min, operando em sistema de eluição isocrática e temperatura de 25°C. Foi injetado 10 µL de amostra e a detecção foi realizada com comprimento de onda de 254 nm (VINCI *et al.*, 1995). Os picos foram identificados pela comparação com o tempo de retenção do padrão de ácido L-ascórbico (Sigma-Aldrich, Alemanha), enquanto que a quantificação foi baseada em curvas de calibração do padrão, expressando os resultados em mg/g de amostra.

3.3 EVAPORAÇÃO OSMÓTICA

3.3.1 Escolha do Agente Osmótico

A escolha do agente osmótico foi definida em função dos resultados obtidos para fluxo permeado durante a evaporação osmótica de uma solução de sacarose com concentração de 160 g/L. As condições de operação foram iguais para todas as corridas. Tanto a solução de sacarose quanto a solução osmótica foram mantidas a 25°C e a velocidade de escoamento de ambas as soluções de 8,5 cm/s que equivalem a uma vazão de 31,15 L/h e 30,60 L/h, respectivamente, exceto para a solução de pirofosfato de potássio que foi escoada a uma velocidade de 6,5 cm/s (vazão de 23,40 L/h) em virtude da alta viscosidade da solução. A alta viscosidade desta, para o caso de utilização de velocidades mais altas resultava em uma diferença de pressão superior a 0,5 kgf/cm². A temperatura foi mantida constante, a fim de avaliar apenas o efeito da solução hipertônica.

Os experimentos tiveram duração de 4 horas cada e a cada 15 minutos o excesso de salmoura foi drenado para determinação do fluxo permeado. A concentração inicial da solução osmótica era igual à concentração de saturação para cada sal (Tabela 3.1), sendo que não houve regeneração dessa solução ao longo de cada corrida, ou seja, a concentração da solução hipertônica diminuía à medida que o experimento avançava.

Foram avaliados 3 sais: cloreto de sódio (36,2 g/100g de água) (Vetec, Brasil), cloreto de cálcio dihidratado (123,4 g/100g de água) (Vetec, Brasil) e pirofosfato de potássio (237,0 g/100g de água) (PluryQuímica, Brasil). Além da determinação do fluxo permeado, em cada intervalo de tempo eram determinadas a condutividade e temperatura de ambas as soluções, assim como a concentração de sólidos solúveis da solução de sacarose. A condutividade da solução de sacarose foi monitorada com a finalidade de detectar a passagem de solução hipertônica através da membrana, caso essa ocorresse.

Tabela 3.1: Solubilidade dos sais avaliados.

T (°C)	SOLUBILIDADE (g/100g de água)		
	NaCl	CaCl ₂ .2H ₂ O	K ₄ P ₂ O ₇
20	36,0	122,0	-
25	-	123,4	237,0
30	36,3	125,0	245,7
40	36,6	128,5	254,1
50	37,0	132,5	262,2
60	37,3	136,9	270,1
70	37,8	141,7	277,8
80	38,4	147,1	285,2
90	39,0	152,9	292,4
100	39,8	159,1	299,3
Referência	PERRY <i>et al.</i> (1997)	PERRY <i>et al.</i> (1997)	MICHAELS e JOHNSON (1998)

3.3.2 Avaliação dos Parâmetros de Operação

Após a definição do agente osmótico, algumas condições operacionais do processo de evaporação osmótica foram estudadas com o intuito de obter fluxo permeado mais elevado. As variáveis estudadas foram: temperatura da solução a ser concentrada (T_{sucro}), temperatura da solução hipertônica (T_{salmoura}), velocidade de escoamento da solução a ser concentrada (v_{sucro}) e velocidade de escoamento da solução hipertônica (v_{salmoura}). Os níveis de cada variável estão apresentados na Tabela 3.2, sendo as temperaturas definidas em °C e as velocidades de escoamento em cm/s. As velocidades de escoamento da solução hipertônica foram menores de modo que a diferença de pressão entre os lados da membrana mantivesse-se abaixo de 0,5 kgf/cm² (condição para que não ocorra penetração da solução nos poros da membrana).

Tabela 3.2: Níveis das variáveis independentes avaliadas durante o processo de evaporação osmótica.

Variáveis	-1	0	+1
T_{sucro} (°C)	25	30	35
T_{salmoura} (°C)	15	20	25
v_{sucro} (cm/s)	6,0	12,3	18,6
v_{salmoura} (cm/s)	3,9	6,4	9,0

A fim de avaliar o efeito principal dessas condições foi realizado um planejamento experimental fracionado do tipo 2^{4-1} , conforme Tabela 3.3, totalizando 11 ensaios. Cada experimento teve duração de 3 horas, sendo que a cada 15 minutos foi determinada a temperatura e condutividade elétrica das soluções, a concentração de sólidos solúveis (°Brix) da solução a ser concentrada e a massa de permeado. Para os ensaios foi utilizada solução de pirofosfato de potássio (sal definido a partir dos experimentos para escolha do agente osmótico) na concentração de saturação (237 g/100g de água) como solução hipertônica e solução de sacarose (160 g/L) como solução a ser concentrada. Foram estipulados para o estudo níveis máximos e mínimos das variáveis, baseando-se em valores da literatura e capacidade do sistema utilizado.

Tabela 3.3: Matriz do planejamento fatorial fracionado (2^{4-1}) das condições operacionais do processo de evaporação osmótica.

Exp	T _{suco} (°C)	T _{salmoura} (°C)	v _{suco} (cm/s)	v _{salmoura} (cm/s)
1	35 (+1)	25 (+1)	18,6 (+1)	9,0 (+1)
2	25 (-1)	25 (+1)	18,6 (+1)	3,9 (-1)
3	35 (+1)	15 (-1)	18,6 (+1)	3,9 (-1)
4	25 (-1)	15 (-1)	18,6 (+1)	9,0 (+1)
5	35 (+1)	25 (+1)	6,0 (-1)	3,9 (-1)
6	25 (-1)	25 (+1)	6,0 (-1)	9,0 (+1)
7	35 (+1)	15 (-1)	6,0 (-1)	9,0 (+1)
8	25 (-1)	15 (-1)	6,0 (-1)	3,9 (-1)
9	30 (0)	20 (0)	12,3 (0)	6,4 (0)
10	30 (0)	20 (0)	12,3 (0)	6,4 (0)
11	30 (0)	20 (0)	12,3 (0)	6,4 (0)

3.3.3 Análise da Aplicação de Gases de Combustão na Recuperação da Solução Hipertônica

A recuperação da solução hipertônica pode ser realizada com gases de combustão. Porém, a passagem desses gases através da membrana não é desejada, uma vez que pode provocar alterações químicas e sensoriais no produto concentrado. No entanto, o equipamento disponível no laboratório para avaliação da evaporação por contato direto disponibilizava apenas o uso de gases aquecidos eletricamente

Sabendo que o gás carbônico é o principal gás gerado durante uma combustão, foram realizados experimentos para determinar a solubilidade do mesmo na solução hipertônica, assim como na solução a ser concentrada. Posteriormente, avaliou-se o efeito da aplicação da solução hipertônica saturada com CO₂ durante o processo de evaporação osmótica, a fim de estimar o comportamento que seria obtido caso fossem utilizados gases de combustão para regeneração da solução osmótica.

3.3.3.1 Solubilidade do CO₂ nas Soluções

Os experimentos foram realizados na condição de saturação do gás, representando a condição mais extrema no que diz respeito à presença de CO₂ na solução. Foi determinada a solubilidade de CO₂ na água, na solução de sacarose a 50 g/L e a 600 g/L e na solução de pirofosfato de potássio a 119 g/100g de água e a 237 g/100g de água nas temperaturas de 15°C, 25°C, 35°C e 45°C. Para tal, foi montado um sistema (Figura 3.7) que consistia em um banho para ajuste da temperatura e um recipiente contendo a solução na qual seria determinada a solubilidade do gás carbônico. Nesse recipiente era mergulhado um dispersor de gás ligado à linha de gás carbônico e o sensor modelo InPro 5000 (Mettler Toledo, Suíça) para quantificação do CO₂ presente na solução.

Para cada ensaio, 150 mL da solução foram adicionados a um béquer e a temperatura desejada foi ajustada. Após a solução atingir a temperatura em questão, CO₂ era borbulhado por 5 minutos e, então, a concentração era determinada por leitura direta no transmissor acoplado ao sensor. Adotou-se 5 minutos como tempo padrão de borbulhamento, uma vez que testes preliminares mostraram que esse tempo era suficiente para se atingir a saturação do gás borbulhado na solução.

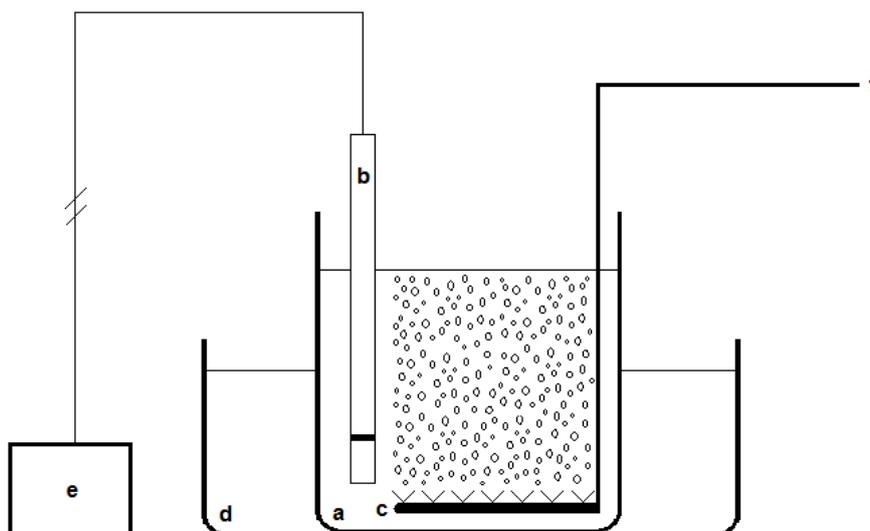


Figura 3.7: Representação esquemática do sistema utilizado para determinação da solubilidade do CO_2 : (a) Solução analisada, (b) sensor para quantificação de CO_2 , (c) borbulhador de gás, (d) banho termostático, (e) transmissor, (f) alimentação de gás.

3.3.3.2 *Passagem do CO_2 Através da Membrana*

Foram realizados dois experimentos distintos, cada um em duplicata (Tabela 3.4). O primeiro consistiu no processo tradicional de evaporação osmótica conforme descrito anteriormente, no qual a solução hipertônica circulava através da carcaça do módulo de membrana, enquanto que a solução a ser concentrada passava pelo interior das fibras dessa. A solução hipertônica consistiu de solução de pirofosfato de potássio (237 g/100g de água) e a solução a ser concentrada era uma solução de sacarose (160 g/L). No tanque contendo a solução de pirofosfato de potássio, gás carbônico foi constantemente borbuhlado a fim de garantir a saturação do mesmo na solução, enquanto que no tanque contendo a solução de sacarose foi mantido o sensor para quantificar a concentração de CO_2 presente e, conseqüentemente, a quantidade de gás que atravessou a membrana.

Em um segundo experimento, tanto a solução hipertônica quanto a solução de sacarose foram substituídas por água, sendo que as temperaturas e as condições de escoamento foram mantidas as mesmas do experimento anterior. Da mesma forma, gás carbônico foi constantemente borbuhlado no tanque contendo água fria, enquanto que a concentração de CO_2 foi quantificada no tanque contendo água quente.

Tabela 3.4: Condições experimentais utilizadas para avaliação da passagem de CO₂ através da membrana.

	Experimento 1		Experimento 2	
	Carcaça	Fibras	Carcaça	Fibras
Solução	K ₄ P ₂ O ₇	Sacarose	Água	Água
Concentração	237 g/100 de água	160 g/L	---	---
Temperatura (°C)	20	35	20	35
Velocidade de escoamento (cm/s)	6,4	12,3	6,4	12,3

Cada corrida teve duração de 3 horas, sendo que a cada 15 minutos era determinada a concentração de CO₂ na solução a ser concentrada. A solução que escoava na carcaça da membrana foi mantida a 20°C e circulava com velocidade de 6,4 cm/s, enquanto que a solução que passava pelas fibras da membrana estava a 35°C e com velocidade de escoamento de 12,3 cm/s (essas condições foram definidas a partir dos resultados obtidos durante a avaliação dos parâmetros de operação do processo de evaporação osmótica).

3.3.4 Perda de Aromas Através da Membrana

3.3.4.1 Perdas sem Ambientação

Nessa etapa foram realizados ensaios para avaliar a perda de aromas na solução a ser concentrada (solução sintética) por evaporação osmótica utilizando diferentes soluções hipertônicas. A quantificação dos compostos características do aroma na solução sintética e na solução hipertônica foi avaliada por meio de cromatografia gasosa, para acompanhamento da perda de aromas ao longo do processo. As soluções hipertônicas aplicadas foram de cloreto de sódio e de pirofosfato de potássio, ambas inicialmente na condição de saturação. O processo de concentração foi realizado com ambas as soluções (de alimentação e a osmótica) na temperatura de 25°C e com velocidade de escoamento de 12,3 cm/s, exceto para a solução de pirofosfato de potássio, a qual foi escoada com velocidade de 6,5 cm/s, em função da elevada viscosidade desta.

Para comparar a perda de aromas durante a concentração por evaporação osmótica com o método tradicional de concentração (evaporação térmica a vácuo),

utilizou-se um evaporador rotativo modelo 801 (Fisatom, Brasil) com condições de operação de 65°C e 190 mmHg. Nesses ensaios utilizou-se solução com a mesma composição daquela utilizada nos ensaios de evaporação osmótica. Periodicamente amostras do concentrado eram retiradas para quantificação dos compostos característicos do aroma por meio de cromatografia gasosa.

3.3.4.2 *Ambientação da Membrana*

A capacidade do sistema de evaporação osmótica disponível para os testes era relativamente baixa, permitindo o processamento de no máximo 0,9 L de solução (suco). Além disso, a concentração dos aromas na solução estudada também era muito baixa (na ordem de $\mu\text{g/L}$). Desta forma, a perda desses compostos, principalmente, para o material polimérico da membrana e o material dos dutos de circulação (silicone) era significativa. A ambientação da membrana, portanto, consistia na circulação prévia de solução sintética, a qual continha os aromas em estudo, de modo a saturar o sistema de evaporação com esses compostos, antes de se iniciar o processo de concentração da solução de interesse.

Durante a ambientação, os dois tanques do sistema (de solução hipertônica e de solução a ser concentrada) foram cheios com a solução de ambientação (solução sintética). A circulação da solução no sistema se deu de forma cruzada, ou seja, a solução que saía do tanque de solução a ser concentrada passava pela membrana e retornava para o tanque de solução hipertônica e vice versa (solução do tanque da solução hipertônica ia para o tanque da solução a ser concentrada, após passar pelo módulo de membrana).

Com o intuito de avaliar o perfil de concentração dos aromas presentes na solução sintética e, assim, definir o tempo ideal de ambientação, a cada 30 minutos foram retiradas amostras para quantificação dos aromas por cromatografia gasosa ao longo de 2 horas de ambientação. As condições de operação foram iguais para os dois tanques: temperatura de 25°C e velocidade de escoamento de 12,3 cm/s.

3.3.4.3 *Perdas com Ambientação*

Nesse caso, uma vez que o agente osmótico, as condições operacionais e o processo de ambientação já estavam definidos, foi avaliada a perda de aromas na

solução sintética durante a concentração por evaporação osmótica da mesma, após ambientação da membrana. A ambientação da membrana procedeu-se como descrito anteriormente: os dois tanques foram cheios com solução de ambientação (solução sintética) e a circulação de forma cruzada. Após 1 hora de ambientação, a solução era drenada e a solução a ser concentrada, assim como a solução hipertônica eram adicionadas em seus respectivos tanques, dando-se início ao experimento.

Cada corrida teve 4 horas de duração, com ponto de amostragem a cada 2 horas. A solução sintética foi mantida a 35°C e escoada com velocidade de 12,3 cm/s, enquanto que a solução hipertônica (pirofosfato de potássio – 237 g/100g de água) permaneceu em 20°C com velocidade de escoamento de 6,5 cm/s.

3.3.5 Estabilidade do Ácido Ascórbico

A fim de avaliar a estabilidade do ácido ascórbico ao longo da concentração por evaporação osmótica, paralelamente aos ensaios de perda de aromas com ambientação foi realizada amostragem a cada 1 hora para quantificar a concentração de ácido ascórbico na solução e, conseqüentemente, avaliar possíveis perdas desse composto ao longo do processo. Os ensaios foram realizados utilizando solução sintética.

3.3.6 Evaporação Osmótica do Suco *in natura*

Para finalizar os ensaios na unidade de evaporação osmótica, foi realizada concentração do suco *in natura*. Esse ensaio teve como objetivo avaliar o efeito do processo sobre as características físico-químicas do suco, assim como obter a maior concentração possível a partir da unidade experimental montada.

Utilizou-se solução de pirofosfato de potássio (237 g/100g de água) como solução hipertônica e suco de laranja *in natura* como solução a ser concentrada. A primeira solução foi mantida em 20°C e escoada a 4 cm/s, enquanto que a segunda estava a 30°C e com velocidade de escoamento de 8,5 cm/s. A condutividade elétrica do suco foi constantemente determinada para garantir que não estava ocorrendo passagem de sal através da membrana, caso houvesse intrusão de líquido nos poros da mesma.

A solução salina, nesse caso, foi escoada a velocidade menor que nos demais experimentos, em função da montagem em série dos três módulos de membrana e da necessidade de garantir um gradiente de pressão menor que $0,5 \text{ kgf/cm}^2$ entre os dois lados da membrana (interior das fibras e carcaça). Essa montagem acarretava maior perda de carga, uma vez que a solução era muito viscosa e precisava percorrer um caminho mais longo. Ao mesmo tempo, velocidades mais altas resultavam em aumento da pressão na linha, visto que o escoamento da solução era proporcionado por uma bomba de deslocamento positivo.

Devido à diluição da solução hipertônica à medida que a concentração do suco avançava, a mesma era substituída a cada 3 horas a fim de garantir a força motriz do sistema e, conseqüentemente, manter o fluxo permeado constante. Procedeu-se a concentração até o limite da unidade experimental, ou seja, até o volume mínimo de suco no tanque que possibilitava sua circulação.

Amostras de suco foram tomadas no ponto inicial e final do processo, sendo que ao final dele, parte do suco foi reconstituído, ou seja, água foi adicionada ao suco concentrado até que o mesmo obtivesse concentração de sólidos solúveis igual à do suco *in natura* no início. Com essas amostras, análises de atividade de água, cor, umidade, pH, acidez titulável, cinzas, sólidos solúveis e vitamina C foram realizadas.

3.3.7 Limpeza da Unidade

3.3.7.1 Após Utilização com Solução Sintética

O método de limpeza consistia em três etapas: enxague com água filtrada; pré-lavagem com água filtrada e lavagem com água destilada. Na primeira etapa adicionava-se água filtrada nos tanques de salmoura e alimentação e fazia-se essa água passar pelo sistema de evaporação sem recirculação, ou seja, após a saída do módulo de membrana essa água era descartada. Esse enxague era feito com aproximadamente 4 L de água filtrada para cada tanque. Na segunda etapa, água filtrada era adicionada aos tanques e a mesma recirculava pelo sistema durante 20 minutos. Passado esse tempo, a água de lavagem era drenada e novamente era adicionada água filtrada nos tanques para recirculação. Esse procedimento era repetido até que a condutividade elétrica da água estivesse entre 60 e 90 $\mu\text{S/cm}$ no

tanque de solução hipertônica e índice de refração de 1,333 no tanque de solução a concentrar. A última etapa da limpeza consistia na adição de água destilada aos tanques da unidade. Da mesma forma que a etapa anterior, a água destilada era recirculada durante 20 minutos, drenada e novamente água destilada era adicionada, sendo que esse procedimento era realizado até que a condutividade elétrica da água de lavagem estivesse entre 5 e 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no tanque de solução hipertônica.

Após a lavagem da unidade de evaporação osmótica, procedia-se a secagem da membrana. A secagem era realizada em três etapas: passando ar comprimido por dentro das fibras, por dentro da carcaça e atravessando a membrana, sendo que cada etapa era feita individualmente e durante 20 minutos cada. Para verificar a eficiência da secagem era feito um teste de permeabilidade com nitrogênio gasoso à pressão de 0,1 kgf/cm^2 , a fim de verificar se o fluxo de gás que permeava a membrana era o mesmo obtido no experimento anterior. Para tanto, era determinado o tempo necessário para que 5 L de gás atravessasse a membrana. O fluxo de gás que atravessava a membrana era determinado com o auxílio de um gasômetro que era conectado em uma das saídas da carcaça, sendo que a entrada de gás era feita em uma das entradas das fibras, enquanto que a outra extremidade das fibras era fechada, assim como a outra extremidade (saída) da carcaça.

3.3.7.2 Após Utilização com *in natura*

Nos testes onde suco *in natura* foram utilizados, fez-se necessária uma limpeza mais eficaz na parte do sistema que entrou em contato com essas soluções. O tanque de solução hipertônica, assim como as demais partes do sistema que entraram em contato apenas com a solução salina, passou pelo mesmo procedimento de limpeza descrito anteriormente. Os demais componentes do sistema passaram por uma limpeza CIP (*clean in place*).

A limpeza CIP consistiu, inicialmente, na pré-lavagem do sistema com água filtrada à temperatura de 25°C para retirar os resíduos mais grosseiros. Seguiu-se de uma lavagem alcalina a 50°C com solução de hidróxido de sódio 1%. Essa solução recirculou pela unidade durante 20 minutos. Após a lavagem alcalina efetuou-se enxague com água filtrada: um primeiro enxague sem recirculação, seguido de um segundo enxague de 15 minutos com recirculação. Feito isso, dava-se início à lavagem ácida a 50°C com ácido clorídrico 1%. Essa solução permaneceu em contato

com o sistema durante 20 minutos, de modo que um novo enxague se fazia necessário. Nesse enxague, novamente, passou-se uma primeira corrente de água filtrada, seguida por um enxague de 15 minutos com recirculação. Para finalizar o processo de lavagem da unidade, água destilada era circulada por todo o sistema durante 5 minutos a 50°C. Após o procedimento de limpeza, realizou-se a secagem da membrana, conforme descrito anteriormente.

3.4 EVAPORAÇÃO POR CONTATO DIRETO

3.4.1 Regeneração das Soluções Salinas

Foi avaliada a evaporação da solução de pirofosfato de potássio com concentração equivalente a 70% da concentração de saturação a 25°C, o que era equivalente a 165,9 g/100g de água. Também foram realizadas corridas com água destilada, para possibilitar a avaliação da influência da presença de sal no resultado da evaporação. Foram avaliadas três vazões de ar (nominais): 301 L/h, 1130 L/h e 1776 L/h, equivalentes às velocidades superficiais de gás de 2 cm/s, 7,5 cm/s e 11,8 cm/s, respectivamente.

No início de cada corrida, a válvula de alimentação da coluna era fechada e a válvula do by-pass era aberta para o fluxo de ar desejado. O forno elétrico era ligado e enquanto ele atingia sua temperatura, a câmera fotográfica era apropriadamente posicionada, quando necessário. Quando a temperatura de operação do gás era atingida, eram adicionados à coluna 2 litros da solução a ser concentrada. A altura do líquido sem borbulhamento era anotada, assim como a condutividade da solução (exceto para o caso de aplicação de água destilada) e, então, a resistência de aquecimento da linha entre o forno e o evaporador era ligada. A válvula do by-pass era fechada e a válvula do evaporador era imediatamente aberta para passagem do fluxo de ar, iniciando o borbulhamento. A altura da mistura total era lida e o isolamento de fibra de vidro fechado.

A cada 15 minutos leituras da temperatura do ar na saída do forno e na entrada da coluna, da temperatura do líquido, da altura total da mistura, da temperatura do gás de saída e a massa de água condensada eram feitas. Os testes foram conduzidos até

ser atingido o estado quase estacionário, no qual a temperatura do líquido e a taxa de evaporação tornavam-se praticamente constantes.

3.4.2 Limpeza da Coluna

Ao final de cada experimento procedia-se a limpeza da coluna. Nessa etapa as resistências do forno eram desligadas e a solução presente na coluna era drenada. Drenada a solução, uma primeira etapa de lavagem (pré-lavagem) era realizada. Essa lavagem consistia em adicionar água em fluxo contínuo na coluna para retirar o excesso de sal. A lavagem primária era efetuada até que a condutividade elétrica da água de saída da coluna fosse próxima ao valor da condutividade elétrica da água na entrada (entre 70 e 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Após a pré-lavagem, adicionava-se água destilada na coluna (aproximadamente 3,5 L) e essa permanecia na coluna por 20 minutos, sem interrupção da injeção de gás. A água de lavagem era drenada e novamente eram adicionados 3,5 L de água destilada. Esse procedimento era repetido até que a condutividade elétrica da água de lavagem estivesse próxima da condutividade elétrica da água destilada (entre 3 e 15 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Para finalizar o procedimento de limpeza, continuava-se injetando ar aquecido a 90°C, aproximadamente, para secar a coluna.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES OSMÓTICAS E DA SOLUÇÃO DE SACAROSE

Um processo de fabricação adequado, um projeto correto das plantas de concentração e uma adequada avaliação de seu desempenho são fatores que facilitam a otimização dos parâmetros de qualidade de sucos concentrados. A eficiência de uma planta de processamento é obtida a partir do conhecimento das propriedades físicas das matérias primas dos produtos finais. Essas propriedades são parâmetros fundamentais na concepção e cálculos dos equipamentos utilizados e também no controle do processo.

4.1.1 Índice de Refração

Em processos de evaporação osmótica, o índice de refração pode ser utilizado como parâmetro para avaliar a diluição da solução hipertônica e/ou a concentração da solução de alimentação. A Figura 4.1 apresenta os valores de índice de refração em função da fração molar dos solutos avaliados. O desvio padrão das medidas experimentais foi inferior a 0,0003.

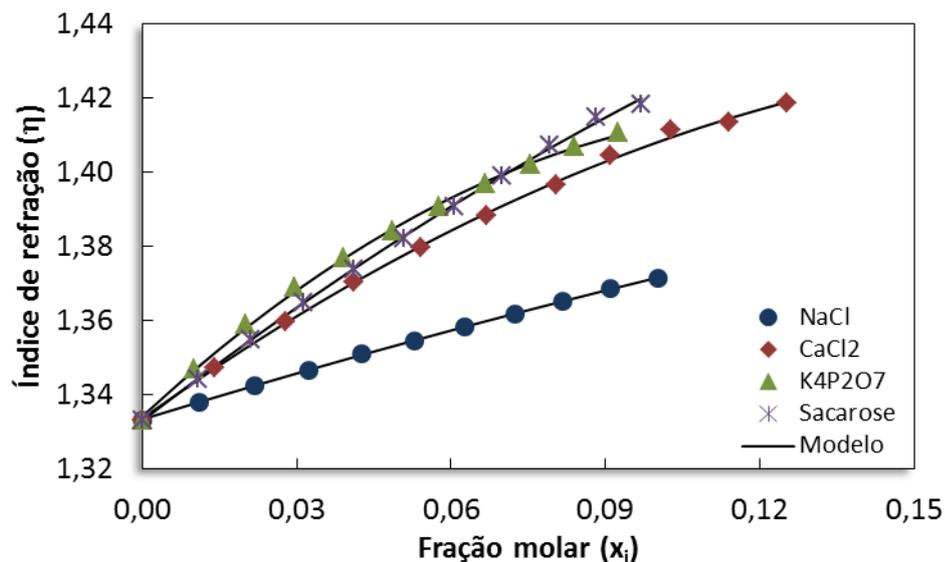


Figura 4.1: Índice de refração (η) das soluções salinas e de sacarose em função da fração molar de soluto (x_i) a 20°C.

Foi possível verificar que o índice de refração aumentou proporcionalmente com a concentração da solução, independente do soluto. O mesmo comportamento foi observado por AMETA *et al.* (2013) para soluções aquosas de compostos de metais alcalinos fosfatados, tais como K_3PO_4 , K_2HPO_4 , Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 entre outros, os quais apresentaram uma relação linear entre o índice de refração e a concentração. Diferentemente dos resultados reportados por AMETA *et al.* (2013), uma relação quadrática entre os parâmetros em questão ajustou-se melhor aos resultados experimentais do presente trabalho, conforme equação (4.1), entre os parâmetros em questão:

$$\eta = a_0 + a_1x_i + a_2x_i^2 \tag{4.1}$$

onde η é o índice de refração a 20°C e x_i é a fração molar do soluto (*i*).

Os coeficientes da equação (4.1) e suas margens de erro obtidos a partir do ajuste aos dados experimentais para cada soluto estão presentes na Tabela 4.1, juntamente com o erro relativo médio (ERM), o erro relativo máximo (ERMax) e o coeficiente de correlação (R^2). Pode-se observar que a relação quadrática proposta a partir da equação (4.1) se ajustou bem aos dados experimentais, uma vez que foi obtido R^2 maior que 0,99. Além disso, os erros relativos médio e máximo foram menores que 0,05% e 0,14%, respectivamente, para todas as soluções.

Tabela 4.1: Coeficientes (margem de erro) da equação (4.1) para índice de refração das soluções estudadas.

Coeficientes	a_0	a_1	a_2	R^2	ERM (%)	ERMax (%)
NaCl	1,3335 (0,0002)	0,4258 (0,0075)	-0,4443 (0,0658)	0,9999	0,01	0,02
CaCl ₂	1,3338 (0,0013)	0,9924 (0,0429)	-2,488 (0,299)	0,9986	0,05	0,14
K ₄ P ₂ O ₇	1,3344 (0,0007)	1,2792 (0,0329)	-4,979 (0,340)	0,9991	0,04	0,09
Sacarose	1,3332 (0,0012)	1,0691 (0,0490)	-1,793 (0,442)	0,9989	0,04	0,11

A diferença observada entre a relação linear proposta por AMETA *et al.* (2013) e a relação quadrática ora proposta é justificada pela faixa de concentração estudada. Esses autores avaliaram uma pequena faixa de concentração, de modo que a viscosidade da solução final não era muito afetada. Neste trabalho foram avaliadas

concentrações próximas à saturação e que afetaram significativamente a viscosidade da solução e, conseqüentemente, a relação entre o índice de refração e a fração molar do soluto.

4.1.2 Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica é muito influenciada pela presença de íons. Quando a carga dos íons na solução facilita a condutância de corrente elétrica, a condutividade da solução aumenta com o aumento da concentração. Logo, o monitoramento dessa propriedade é uma das formas mais simples para verificar a passagem de sal através da membrana durante a evaporação osmótica.

Os resultados para a condutividade elétrica (Figura 4.2) mostraram que o cloreto de cálcio e o pirofosfato de potássio apresentaram comportamento semelhante, ou seja, a condutividade aumentou com o aumento da concentração da solução até atingir um valor máximo. A partir deste ponto, a condutividade elétrica passou a diminuir com a concentração. Em relação à solução de cloreto de sódio, não foi possível verificar a condutividade elétrica para concentrações superiores a 18 g/100g (fração molar de 0,05), em função do limite de operação dos condutímetro disponíveis (200 mS/cm). O desvio padrão das réplicas experimentais foi inferior a 0,85, 0,90 e 0,45 mS/cm para NaCl, CaCl₂ e K₄P₂O₇, respectivamente.

Não existe uma explicação quantitativa satisfatória para o aparecimento do pico e sua posição para cada sal. Alguns trabalhos tentam explicar esse fenômeno qualitativamente baseados na presença de uma transição vítrea na solução aquosa na concentração próxima ao pico. Outros trabalhos afirmam que na condução elétrica estão presentes dois mecanismos diferentes. Um deles está relacionado ao número de íons disponíveis para transportar a carga elétrica. O outro diz respeito à mobilidade dos íons em solução, a qual pode diminuir quando o número de íons aumenta (VILA *et al.*, 2006).

Os dados experimentais para condutividade elétrica (EC) a 20°C em função da fração molar de soluto (x_i) foram mais bem correlacionados usando um modelo de potência com exponencial decrescente, conforme a equação (4.2):

$$EC = a_1 x_i^{n_1} \exp(-a_2 x_i^{n_2}) \quad (4.2)$$

onde, a_1 , a_2 , n_1 e n_2 são parâmetros do modelo.

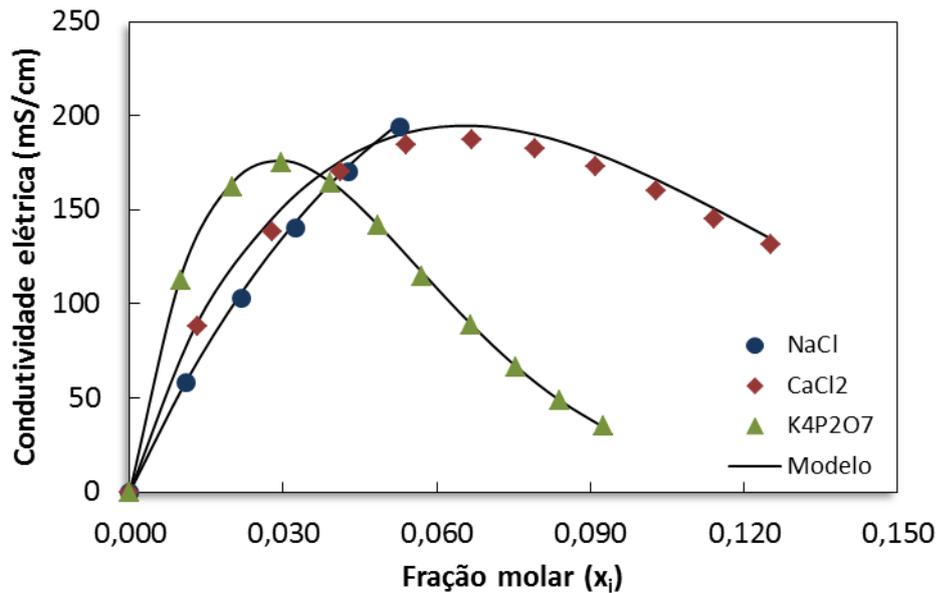


Figura 4.2: Condutividade elétrica (mS/cm) das soluções salinas em função da fração molar (x_i) a 20°C.

Os coeficientes da equação (4.2) e suas margens de erro obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais para cada sal estão reportados na Tabela 4.2, juntamente com o erro relativo médio (ERM), o erro relativo máximo (ERMax) e o coeficiente de correlação (R^2). Pode-se observar que o modelo proposto se ajustou muito bem aos dados experimentais, uma vez que foram obtidos erros relativos médio e máximo menores que 0,56% e 1,90%, respectivamente, para todas as soluções.

Tabela 4.2: Coeficientes (margem de erro) da equação (4.2) para condutividade elétrica das soluções estudadas.

Coeficientes	a_1	a_2	n_1	n_2	R^2	ERM (%)	ERMax (%)
NaCl	5682 (1055)	8,37 (1,28)	0,9933 (0,0413)	*	0,9999	0,24	0,51
CaCl ₂	2473 (424)	36,18 (7,04)	0,7567 (0,0391)	1,587 (0,122)	0,9997	0,56	1,90
K ₄ P ₂ O ₇	5142 (924)	114,8 (13,2)	0,8027 (0,0368)	1,5184 (0,0577)	0,9998	0,44	1,24

* Parâmetro não foi significativo considerando 95% de significância

A sacarose, uma vez que não é um composto iônico, não se dissocia em água, de modo que a respectiva solução não conduz corrente elétrica. No entanto, a presença de impurezas pode permitir a condução de corrente na solução aquosa de

sacarose. A Figura 4.3 apresenta a variação da condutividade elétrica da solução de sacarose utilizada nos experimentos em diferentes concentrações. Pode-se observar que a condutividade elétrica variou entre 1,7 e 7,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (com erro experimental menor que 11%), apresentando o mesmo comportamento que o cloreto de cálcio e o pirofosfato de potássio, ou seja, a partir de uma dada concentração, a condutividade da solução passou a diminuir com o aumento da concentração. A variação da condutividade elétrica observada na solução de sacarose comprovou a existência de algumas impurezas, mas que não prejudicaram os resultados obtidos nos demais experimentos, uma vez que a condutividade das soluções de sacarose são inferiores a 0,1% da condutividade das soluções salinhas.

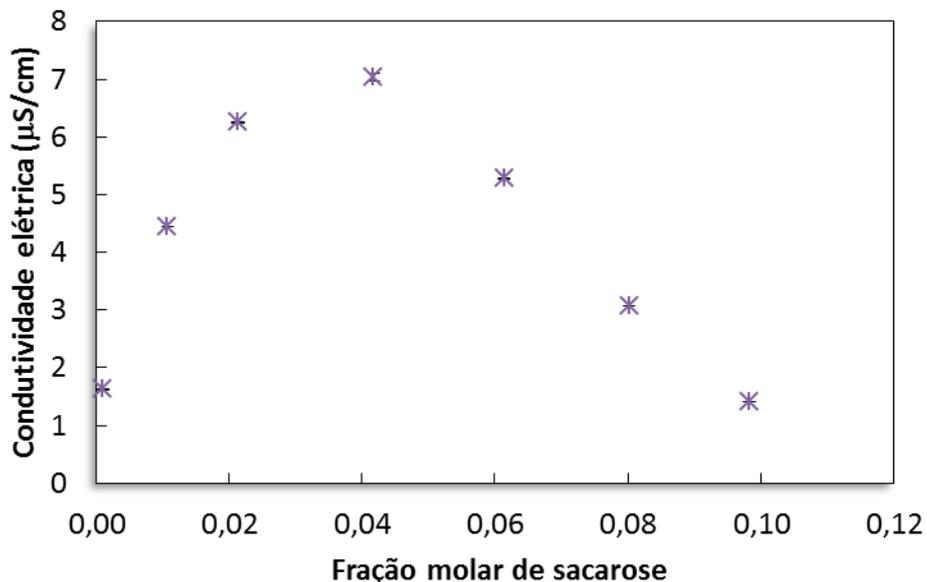


Figura 4.3: Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) da solução de sacarose em função da fração molar a 20°C .

4.1.3 Atividade de Água

Uma das propriedades mais importantes da água líquida é a sua capacidade de dissolver substâncias polares ou iônicas para formar soluções aquosas. A interação entre as moléculas do solvente (água) e as do soluto são responsáveis pelo processo de solubilização. Cada ânion atrai as extremidades positivas das moléculas de água vizinhas. O mesmo acontece com os cátions relativamente às extremidades negativas das moléculas de água. A esse fenômeno dá-se o nome de hidratação, o qual é responsável pela variação da atividade de água ocasionada pela adição de diferentes

solutos, quando comparados em uma mesma concentração (GHARSALLAOUI *et al.*, 2008).

A equação (4.3) descreve a relação entre o potencial químico (μ_k) e a fugacidade (f) da substância em questão, enquanto que a equação (4.4) descreve a atividade de uma substância (nesse caso água) (a_w) como a relação entre a fugacidade da substância no meio analisado (f) e a fugacidade da substância pura (f_0), que pode ser aproximada como a relação entre a pressão de vapor da água na solução em questão (P^{vap}) e a pressão de vapor da água pura (P_0^{VAP}) na temperatura de análise.

$$\mu_k = \mu_{k0} + RT \ln \left(\frac{f}{f_0} \right) \quad (4.3)$$

$$a_w = \frac{f}{f_0} \approx \frac{P^{VAP}}{P_0^{VAP}} \quad (4.4)$$

Para que uma substância possa ser utilizada como agente osmótico na evaporação osmótica, a solução da mesma deve resultar em um potencial químico menor para a água do que aquele observado na solução a ser concentrada. Visto que a atividade de água de uma solução está diretamente relacionada ao potencial químico da mesma, quanto menor a atividade de água da solução hipertônica, melhor será sua eficiência na evaporação osmótica. Sendo assim, a partir dos resultados encontrados referentes à atividade de água das soluções estudadas, verificou-se que o pirofosfato de potássio pode ser um substituto significativo ao cloreto de cálcio como agente osmótico. Conforme a Figura 4.4 que reporta os valores experimentais da atividade de água, esses dois sais resultaram em soluções com atividade de água muito semelhantes.

O desenvolvimento da evaporação osmótica aumentou o interesse de muitos pesquisadores ligados ao processamento de alimentos. Uma vez que o potencial químico do processo de evaporação osmótica está relacionado à atividade de água das soluções, a quantificação e possibilidade de determinação dessa propriedade são importantes para modelar e até mesmo controlar o processo de evaporação osmótica (BUI *et al.*, 2003).

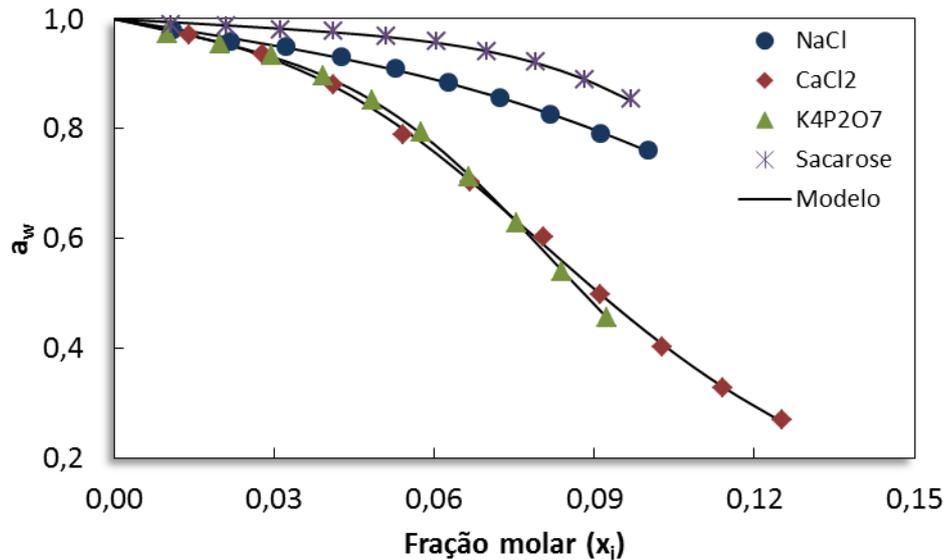


Figura 4.4: Atividade de água (a_w) das soluções salinas e de sacarose em função da fração molar de soluto (x_i) a 25°C.

A lei de Raoult pode ser estendida para soluções não ideais a partir de uma série de modificações (CHEN 1989). A partir dessas modificações, CHEN (1989) propôs um modelo para prever a atividade de água de soluções binárias, nas quais os solutos podem ser eletrólitos ou não eletrólitos, conforme equação (4.5):

$$a_w = \frac{1}{1 + 0,018(a + bm_i^n)m_i} \quad (4.5)$$

onde a , b e n são parâmetros característicos do modelo e m_i é a molalidade do soluto (i)

Aplicando a equação (4.5) aos dados experimentais, foram obtidas as equações finais da atividade de água em função da concentração para os diferentes sais e sacarose. A Tabela 4.3 apresenta os parâmetros da equação (4.5) e suas margens de erro, juntamente com o erro relativo médio e máximo (ERM e ERM_{ax}, respectivamente) e o coeficiente de correlação (R^2) para as diferentes soluções analisadas. As equações obtidas predisseram com sucesso a atividade de água das soluções estudadas com erro médio e máximo menores que 0,26% e 0,68% para as soluções de NaCl, 0,77% e 2,29% para CaCl₂, 0,26% e 0,55% para K₂P₄O₇ e 0,21% e 0,55% para sacarose.

Tabela 4.3: Coeficientes (margem de erro) da equação (4.5) para atividade de água das soluções estudadas.

Parâmetros	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>n</i>	R ²	ERM (%)	ERMax (%)
NaCl	1,572 (0,101)	0,0209 (0,0166)	2,261 (0,406)	0,9985	0,26	0,68
CaCl ₂	1,951 (0,249)	0,2009 (0,0459)	2,151 (0,113)	0,9994	0,77	2,29
K ₄ P ₂ O ₇	2,1291 (0,0861)	0,0653 (0,0096)	2,8817 (0,0847)	0,9998	0,26	0,55
Sacarose	0,5509 (0,0442)	0,0012 (0,0009)	3,812 (0,438)	0,9974	0,21	0,55

4.1.4 Densidade

Dentro das faixas de concentração e temperatura estudadas, o efeito da concentração sobre a densidade foi muito maior que o efeito da temperatura, conforme pode ser observado a partir dos dados presentes na Tabela 4.4. O aumento de 30°C resultou na redução da densidade entre 0,7 e 1,4%. Ao mesmo tempo, o aumento da concentração aumentou a densidade entre 8,5 e 32,9%, dependendo do soluto avaliado. Nas réplicas experimentais obtidas foram observados desvios padrão menores que 1,30, 0,15, 1,02 e 1,10 kg/m³ para as soluções de NaCl, CaCl₂, K₄P₂O₇ e sacarose, respectivamente.

Os resultados de densidade foram correlacionados com a fração molar usando a equação (4.6), proposta por CHENLO *et al.* (2002):

$$\rho = \rho_w(1 + ax_1)^b \quad (4.6)$$

onde, ρ_w é a densidade (kg/m³) da água pura na temperatura absoluta de interesse, x_i é a fração molar do soluto (*i*) e *a* e *b* são parâmetros do modelo.

Para a temperatura variando entre 10 e 40°C, a densidade da água pura (ρ_w) em função da temperatura absoluta pode ser expressa conforme equação (4.7), a partir dos dados apresentados por PERRY *et al.* (1997).

$$\rho_w = -0,0048T^2 + 2,6348T + 641,69 \quad (4.7)$$

Os parâmetros *a* e *b* da equação (4.6) podem ser correlacionados com a temperatura. Porém, como já foi observado que o efeito da temperatura sobre a densidade, dentro da faixa estudada, foi muito pequeno, *a* e *b* foram considerados constantes com a temperatura. O efeito da temperatura na equação (4.6), por sua vez,

foi considerado apenas sobre a densidade da água pura. A Tabela 4.5 contém os parâmetros da equação (4.6) para os solutos avaliados, juntamente com o coeficiente de correlação observado (R^2) e o erro relativo médio e máximo observados a partir do modelo proposto.

Tabela 4.4: Densidade (kg/m^3) das soluções salinas e de sacarose em função da concentração e temperatura.

(g/100g)	Fração molar	10°C	20°C	30°C	40°C
CLORETO DE SÓDIO					
36	0,101	1205,40	1199,57	1193,70	1188,63
33	0,093	1186,53	1181,50	1176,07	1170,63
30	0,083	1169,27	1164,37	1159,13	1153,80
26	0,074	1151,27	1146,37	1141,60	1136,13
22	0,064	1132,73	1127,97	1123,13	1118,03
18	0,054	1109,03	1104,67	1100,07	1095,17
CLORETO DE CÁLCIO					
102	0,142	*	1432,57	1425,93	1419,03
92	0,130	1413,90	1407,10	1400,47	1393,87
82	0,117	1385,20	1378,60	1372,53	1365,73
71	0,104	1351,17	1344,63	1338,57	1332,40
61	0,090	1314,90	1308,80	1303,00	1297,30
51	0,076	1274,73	1269,30	1264,00	1258,47
PIROFOSFATO DE POTÁSSIO					
237	0,114	1835,53	1830,27	1823,67	1818,00
213	0,104	1810,63	1805,00	1799,27	1793,30
190	0,094	1768,70	1763,17	1757,20	1751,10
166	0,083	1720,67	1713,53	1708,70	1702,97
142	0,072	1661,63	1655,43	1649,97	1643,63
119	0,061	1595,60	1587,93	1583,77	1577,97
SACAROSE					
197	0,097	1333,27	1327,03	1322,83	1317,50
158	0,079	1301,03	1294,63	1291,33	1285,83
118	0,061	1259,13	1254,03	1250,47	1245,13
79	0,041	1203,57	1197,60	1195,03	1190,07
39	0,021	1122,57	1117,57	1115,70	1111,10
20	0,011	1067,40	1063,63	1061,40	1057,97
2	0,001	1003,50	1001,07	1000,83	996,40

* Não foi possível determinar a densidade devido à precipitação do sal.

A Figura 4.5 apresenta os valores experimentais comparados aos valores preditos por meio da equação (4.6). A variação entre os dados experimentais e os

preditos foi inferior a 0,83%, demonstrando que o modelo sugerido por CHENLO *et al.* (2003) foi adequado para prever os resultados experimentais encontrados. Sendo assim, esse modelo pode ser aplicado satisfatoriamente em cálculos que envolvam a densidade dos solutos estudados.

Tabela 4.5: Coeficientes (margem de erro) da equação (4.6) para as soluções estudadas.

Parâmetros	<i>a</i>	<i>b</i>	R ²	ERM (%)	ERMax (%)
NaCl	1,624 (0,672)	1,180 (0,458)	0,9904	0,23	0,54
CaCl ₂	14,410 (0,880)	0,3210 (0,0127)	0,9954	0,24	0,60
K ₄ P ₂ O ₇	80,65 (4,59)	0,2618 (0,0062)	0,9943	0,33	0,71
Sacarose	42,38 (2,46)	0,1744 (0,0056)	0,9982	0,34	0,83

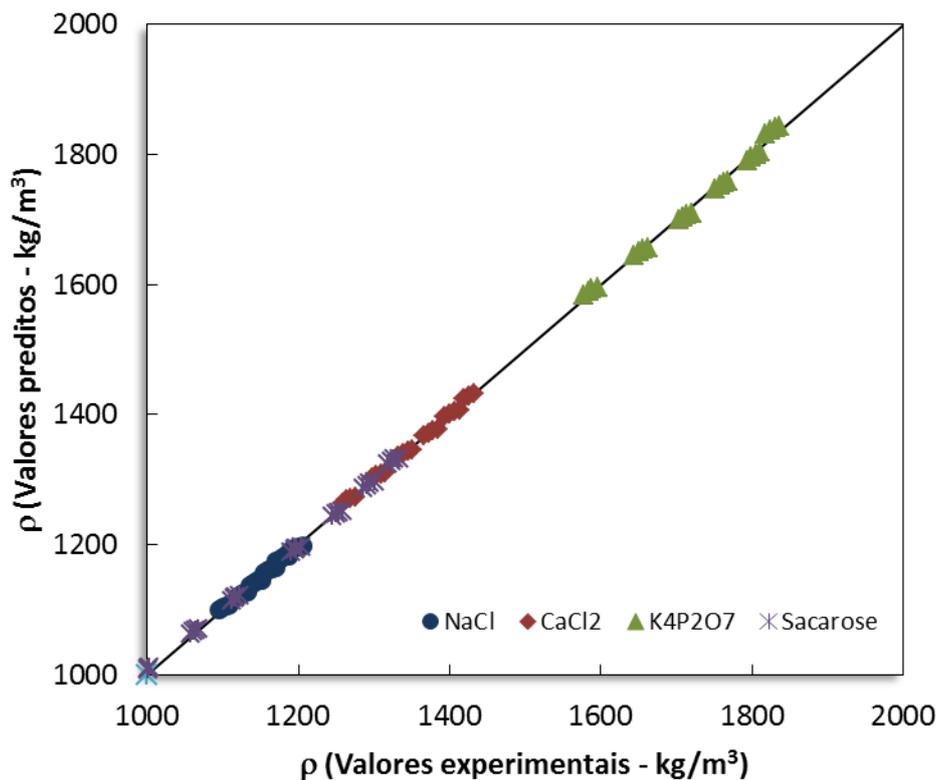


Figura 4.5: Valores experimentais e preditos para densidade das soluções avaliadas.

4.1.5 Viscosidade

A viscosidade absoluta das soluções de sal e de sacarose em função da concentração de soluto e temperatura está reportada na Tabela 4.6. Foi observado erro menor que 3,84%, 3,49%, 3,11% e 3,21% entre as medidas experimentais para as soluções de NaCl, CaCl₂, K₄P₂O₇ e sacarose, respectivamente. Tanto o aumento da temperatura quanto a diminuição da concentração foram responsáveis pela redução da viscosidade das soluções. Para a solução de cloreto de cálcio não foi possível determinar a viscosidade da solução com maior concentração e menor temperatura. Nessas condições ocorreu a precipitação do sal.

A dependência da viscosidade com a temperatura pode ser ajustada ao modelo de Arrhenius, conforme a equação (4.8):

$$\mu = \mu_0 \exp\left(\frac{A}{T}\right) \quad (4.8)$$

onde, μ é a viscosidade, T a temperatura absoluta e μ_0 e A são parâmetros que são constantes a uma concentração específica, mas eles podem variar com a variação da concentração de soluto. Sendo assim, a equação (4.8) pode ser considerada como um modelo para correlacionar a viscosidade de uma solução com sua temperatura e concentração. O mesmo modelo foi usado para prever a viscosidade de soluções de cloreto de cálcio (BUI e NGUYEN, 2004), sucos de mirtilo e framboesa (NINDO *et al.*, 2005), suco de uva (ZURITZ *et al.*, 2005) e outros, como uma função da temperatura e concentração.

ZURITZ *et al.* (2005) correlacionaram os parâmetros μ_0 e A , conforme as equações (4.9) e (4.10), respectivamente:

$$\mu_0 = \exp(a_0 + a_1x_1 + a_2x_1^2) \quad (4.9)$$

$$A = \exp(b_0 + b_1x_1 + b_2x_1^2) \quad (4.10)$$

onde, a_0 , a_1 , a_2 , b_0 , b_1 e b_2 são constantes.

Incorporando as equações (4.9) e (4.10) na equação (4.8) e utilizando um software estatístico (nesse caso foi utilizado o Statistica 7.0) foi possível determinar todos os parâmetros da equação (4.11), a qual define a viscosidade de cada solução como uma função da fração molar e da temperatura absoluta. Vale lembrar que, por se

tratar de um modelo semi-empírico, ele só pode ser aplicado para as faixas de temperatura e concentração estudadas.

$$\mu = \exp(a_0 + a_1x_i + a_2x_i^2) \exp\left(\frac{\exp(b_0 + b_1x_i + b_2x_i^2)}{T}\right) \quad (4.11)$$

Tabela 4.6: Viscosidade absoluta (mPa.s) das soluções salinas e de sacarose em função da concentração e temperatura.

(g/100g)	Fração molar	10°C	20°C	30°C	40°C
CLORETO DE SÓDIO					
36	0,101	2,6225	2,0131	1,6033	1,3106
33	0,093	2,3669	1,8093	1,4605	1,1942
30	0,083	2,1646	1,6739	1,3468	1,1069
26	0,074	1,9824	1,5399	1,2425	1,0241
22	0,064	1,8249	1,4210	1,1483	0,9475
18	0,054	1,6594	1,2937	1,0457	0,8620
CLORETO DE CÁLCIO					
102	0,142	*	13,8383	10,3463	7,9899
92	0,130	14,2160	10,3960	7,9263	6,2219
82	0,117	10,3380	7,7449	6,0315	4,8194
71	0,104	7,3864	5,6658	4,4889	3,6413
61	0,090	5,4749	4,2345	3,4114	2,8021
51	0,076	4,0793	3,2129	2,6055	2,1602
PIROFOSFATO DE POTÁSSIO					
237	0,114	342,2600	168,5100	93,5877	57,3537
213	0,104	220,8133	115,5800	67,2930	42,7757
190	0,094	114,0600	65,4813	40,7743	27,3107
166	0,083	61,4467	37,5380	25,0323	17,6107
142	0,072	32,5550	21,4853	15,0820	11,1143
119	0,061	18,3843	12,8973	9,4909	7,1970
SACAROSE					
197	0,097	517,4567	230,8333	118,2000	65,2617
158	0,079	154,8200	79,4843	45,5027	27,6407
118	0,061	46,1263	27,0640	17,2900	11,5253
79	0,041	13,7840	9,0354	6,3623	4,6149
39	0,021	4,1245	2,9193	2,2113	1,7623
20	0,011	2,2359	1,7070	1,6362	1,3570
2	0,001	1,5049	1,3909	1,2835	1,2751

* Não foi possível determinar a viscosidade devido à precipitação do sal.

Na Tabela 4.7 são apresentados os valores dos parâmetros a_0 , a_1 , a_2 , b_0 , b_1 e b_2 para cada solução avaliada, juntamente com seu intervalo de confiança e o coeficiente de correlação (R^2) do modelo ajustado aos dados experimentais. Ao mesmo tempo, as Figuras 4.7 a 4.10 apresentam as curvas experimentais de viscosidade, assim como aquelas obtidas a partir do modelo proposto na equação (4.11).

Tabela 4.7: Valores dos parâmetros a_0 , a_1 , a_2 , b_0 , b_1 e b_2 para viscosidade (mPa.s) das soluções estudadas

Soluto	Parâmetros	Valor	Margem de erro	R^2	ERM (%)	ERMax (%)
NaCl	a_0	-6,3435	0,0719	0,9985	0,94	3,06
	a_1	*	*			
	a_2	*	*			
	b_0	7,5242	0,0155			
	b_1	0,605	0,274			
	b_2	4,78	1,72			
CaCl ₂	a_0	-1,694	0,735	0,9997	0,95	2,19
	a_1	-56,2	14,1			
	a_2	178,0	69,1			
	b_0	6,708	0,105			
	b_1	12,91	1,79			
	b_2	-34,51	8,25			
K ₄ P ₂ O ₇	a_0	3,69	1,37	0,9996	5,88	19,96
	a_1	-154,3	12,9			
	a_2	*	*			
	b_0	6,088	0,243			
	b_1	35,08	3,82			
	b_2	-112,1	14,6			
Sacarose	a_0	-6,147	0,383	0,9999	8,06	36,19
	a_1	-58,64	5,31			
	a_2	-593,2	57,8			
	b_0	7,522	0,052			
	b_1	16,455	0,785			
	b_2	-32,76	2,86			

* Parâmetro não foi significativo considerando 95% de significância

O modelo ora proposto se ajustou muito bem aos dados experimentais obtidos para o cloreto de sódio e cloreto de cálcio, uma vez que foi observada variação inferior a 3,06% e 2,19%, respectivamente, entre os valores preditos e os valores experimentais. Para os demais solutos, o modelo teve bom ajuste nas concentrações

mais elevadas. Para a solução de sacarose, na condição de menor viscosidade (menor concentração e maior temperatura), foi observado o maior desvio do modelo aos resultados experimentais, com variação de 36,19% entre os dois valores. Quando a solução era de pirofosfato de potássio, essa variação chegou a 14,80% na mesma condição. No entanto, desconsiderando a condição de menor concentração, os erros médio e máximo observados para as soluções de pirofosfato de potássio foram inferiores a 4,02% e 10,34%, respectivamente, enquanto que para as soluções de sacarose, esses erros foram inferiores a 6,36% e 18,02%.

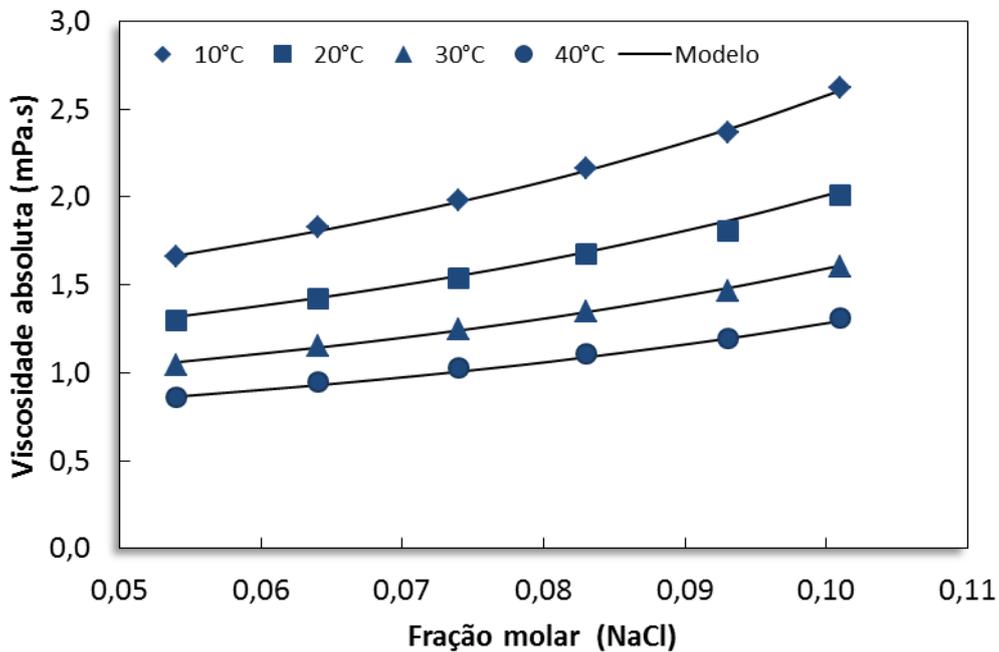


Figura 4.6: Viscosidade absoluta da solução de cloreto de sódio em função da fração molar e da temperatura.

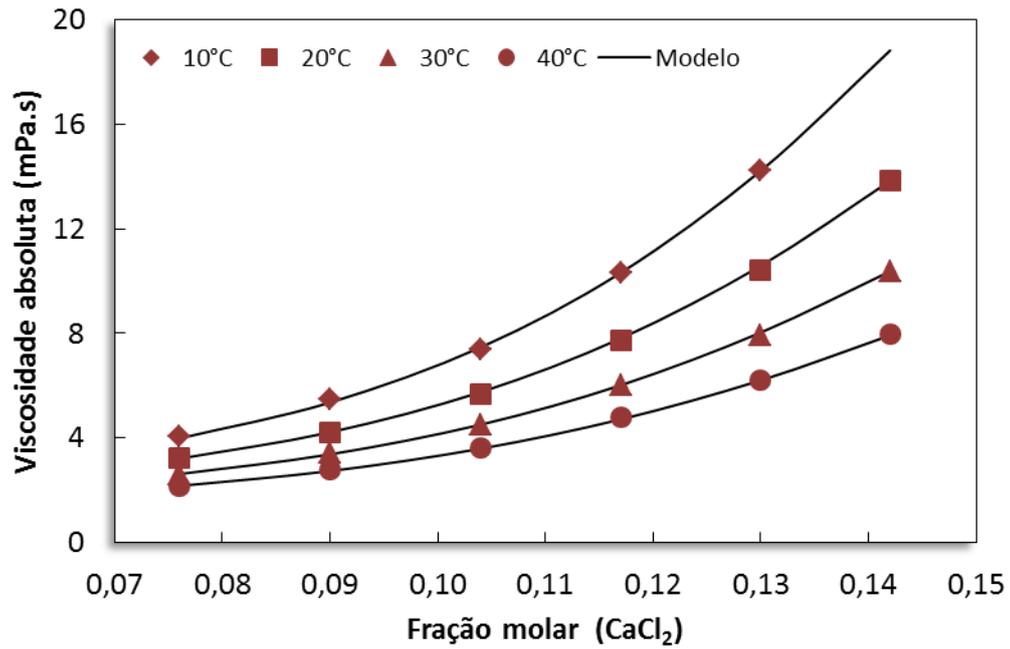


Figura 4.7: Viscosidade absoluta da solução de cloreto de cálcio em função da fração molar e da temperatura.

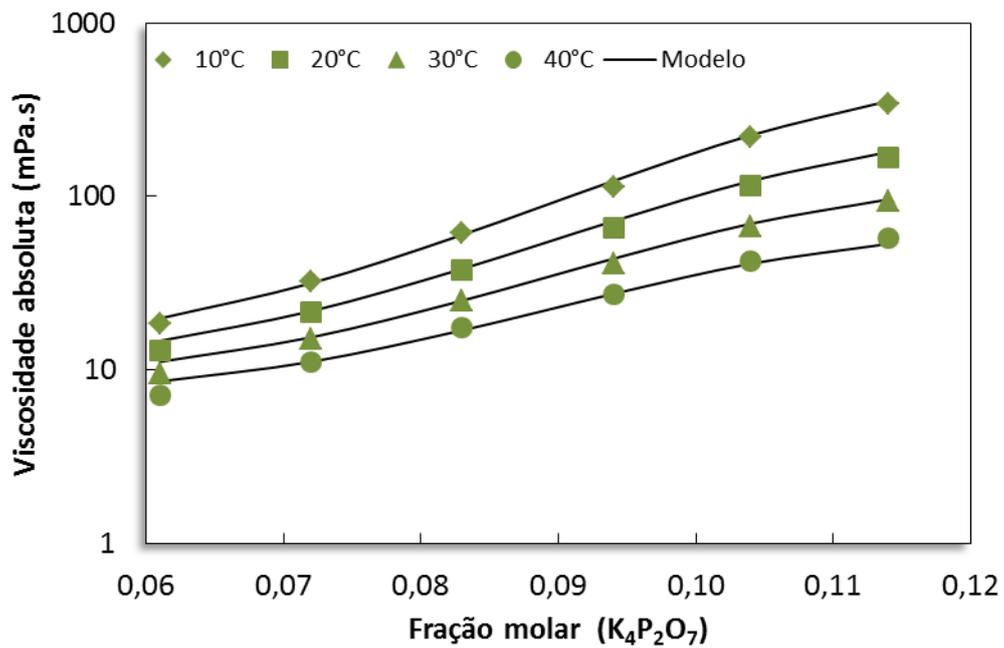


Figura 4.8: Viscosidade absoluta da solução de pirofosfato de potássio em função da fração molar e da temperatura.

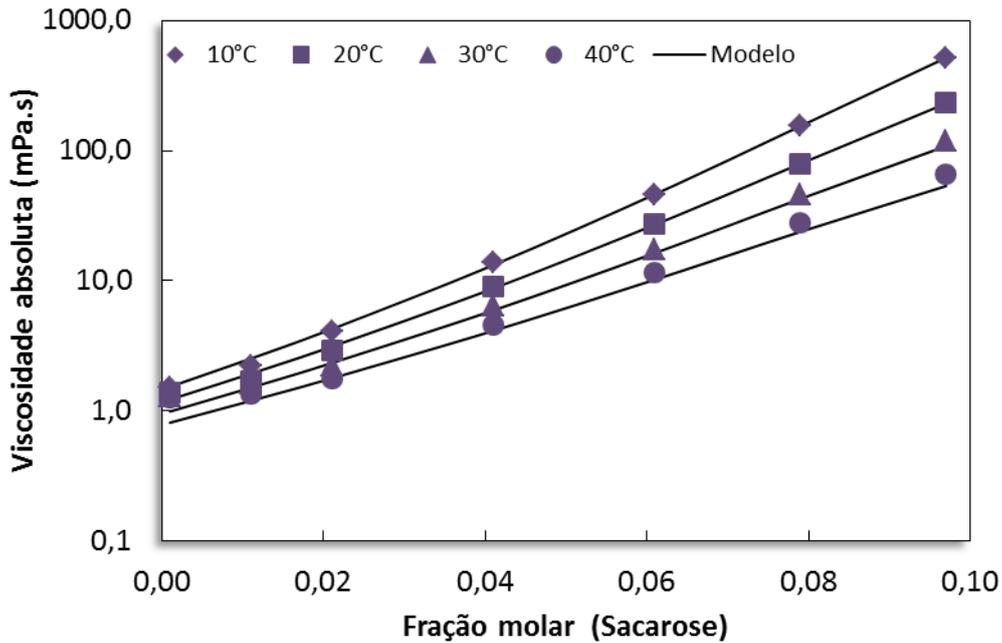


Figura 4.9: Viscosidade absoluta da solução de sacarose em função da fração molar e da temperatura.

CHENLO *et al.* (2002) aplicaram um modelo exponencial para prever a viscosidade de soluções de sacarose e cloreto de sódio. Comparando o modelo proposto por esses autores com os dados experimentais desse trabalho, observou-se que o modelo previu melhor os resultados para temperaturas menores. A variação entre os valores experimentais e os preditos pelo modelo de CHENLO *et al.*, (2002) oscilou de 6,64% a 48,82%. Já para as soluções de sacarose, a comparação entre o modelo proposto e os dados experimentais aqui obtidos mostrou uma variação de 7,45% a 45,56% entre os mesmos. No entanto, não se identificou alguma dependência desse desvio em função da temperatura e da concentração de soluto.

Apesar do modelo aqui proposto apresentar maiores desvios onde houve uma grande amplitude dos valores de viscosidade, o mesmo descreveu bem essa propriedade em função das concentrações mais elevadas. No caso do cloreto de sódio, onde a ordem de grandeza da viscosidade foi a mesma em toda a gama de condições avaliadas, não houve esse desvio do modelo frente aos dados experimentais. Porém, como o interesse na evaporação osmótica, em relação às soluções salinas, está focado justamente nas concentrações mais elevadas, o modelo proposto pode muito bem ser aplicado nos cálculos e modelagens referentes a esse processo.

4.2 EVAPORAÇÃO OSMÓTICA

4.2.1 Escolha do agente osmótico

A partir dos ensaios realizados com os diferentes sais na condição de saturação foi observado que o cloreto de cálcio e o pirofosfato de potássio resultaram em fluxos iguais a 0,86 e 0,84 kg/m²h, respectivamente, os quais não apresentaram diferença significativa entre si, considerando uma confiabilidade de 95%. Na aplicação de cloreto de sódio como agente osmótico, obteve-se fluxo permeado menor (0,32 kg/m²h) (Figura 4.10). Esses resultados eram esperados uma vez que as atividades de água das soluções concentradas de pirofosfato de potássio e cloreto de cálcio eram mais baixas do que a obtida com a solução de cloreto de sódio saturada. Esses resultados iniciais confirmaram o potencial do pirofosfato de potássio como agente osmótico e possível substituto ao cloreto de cálcio.

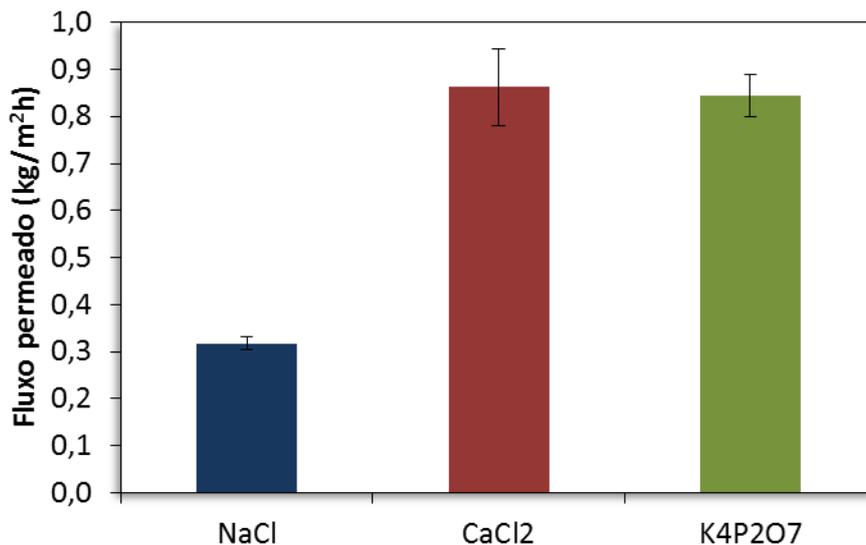


Figura 4.10: Fluxo permeado para os diferentes sais utilizados na concentração de saturação ($T_{alim}=T_{sal}=25^{\circ}\text{C}$, $v_{alim}=v_{NaCl}=v_{CaCl_2}=8,5\text{ cm/s}$, $v_{K_4P_2O_7}=6,5\text{ cm/s}$).

Fluxo permeado semelhante ao obtido com CaCl₂ foi encontrado por ALVES e COELHO (2006), REKTOR *et al.* (2006), ALVES *et al.* (2004) e ALI *et al.* (2003), considerando condições de operação muito semelhantes e o mesmo tipo de membrana utilizada nesse trabalho. Ao mesmo tempo, os resultados encontrados para NaCl como agente osmótico foram coerentes com aqueles encontrados por MARTINS (2006) e GOSTOLI (1999), nessas mesmas condições de operação. A aplicação de

sais alcalinos fosfatados, entre eles o pirofosfato de potássio, foi sugerida pela primeira vez por MICHAELS e JOHNSON (1998). Após esse trabalho, apenas PATIL e RAGHAVARAO (2007) estudaram a aplicação de fosfato de potássio como agente osmótico para concentração de antocianinas.

Um dos pontos críticos de controle durante a concentração por evaporação osmótica é a condutividade elétrica da solução que está sendo concentrada. Esse controle permite monitorar a eficiência do processo no que diz respeito à passagem de solutos da solução hipertônica para a solução de alimentação, fato não desejado, uma vez que a passagem desses solutos pode resultar na alteração sensorial do produto final. Além disso, o controle da condutividade elétrica também permite evidenciar a ruptura de alguma fibra da membrana (no caso de utilização de um módulo de fibra oca) ou outro dano qualquer que prejudique a superfície da membrana de modo a permitir a contaminação da alimentação com a solução hipertônica ou o contrário.

Além do fluxo permeado para os diferentes sais, a condutividade elétrica da solução de alimentação (solução de sacarose) foi monitorada ao longo do processo. Não foi identificada diferença significativa da condutividade elétrica da solução de alimentação entre o início e o final da evaporação osmótica (Tabela 4.8). Isso comprovou que não houve passagem de soluto (sal) da solução hipertônica para a solução de alimentação, indicando integridade da membrana e conformidade da unidade para realização de ensaios. Embora todas as soluções de alimentação tenham sido preparadas com água destilada e sacarose, a condutividade elétrica inicial das soluções apresentou valores diferentes (Tabela 4.8). Essa diferença foi atribuída a alguma contaminação presente na vidraria utilizada para a preparação da solução, assim como a presença de impurezas na sacarose utilizada.

Tabela 4.8: Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) da solução de alimentação no início e final da evaporação osmótica.

	Início	Final
NaCl	15,0 ^a	16,8 ^a
CaCl₂	15,4 ^a	21,8 ^a
K₄P₂O₇	8,0 ^a	10,9 ^a

Letras iguais (na mesma linha) significam que não houve diferença estatística, considerando nível de confiabilidade de 95%.

4.2.2 Avaliação dos parâmetros de operação

A Tabela 4.9 apresenta os valores de número de Reynolds, fluxo permeado e concentração inicial e final da solução de sacarose obtidos em cada condição experimental. O experimento 2 resultou no menor fluxo permeado (0,56 kg/m²h), enquanto que o melhor resultado ocorreu com as condições do experimento 1, sendo observado fluxo de 1,45 kg/m²h, o que representou aumento de 159%. Em relação ao número de Reynolds, foi observado que o mesmo variou entre 71,2 e 309,9 no interior das fibras (escoamento da solução de sacarose) e na carcaça variou entre 14,5 e 18,7 (escoamento da solução saturada de pirofosfato de potássio).

Tabela 4.9: Fluxo permeado obtido durante avaliação do efeito principal dos parâmetros de operação, após 4 horas de processamento, utilizando solução saturada de K₄P₂O₇ e solução de sacarose (160 g/L) como solução hipertônica e de alimentação, respectivamente.

Exp	T _{alim} (°C)	T _{sal} (°C)	V _{alim} (cm/s)	V _{sal} (cm/s)	Reynolds		Fluxo (kg/m ² h)	Sólidos solúveis	
					Sacarose	K ₄ P ₂ O ₇		C _i (°Brix)	C _f (°Brix)
1	35	25	18,59	9	309,9	26,2	1,45	10,9	14,5
2	25	25	18,59	3,9	229,7	11,4	0,56	13,8	16,0
3	35	15	18,59	3,9	285,0	5,9	1,32	14,3	18,7
4	25	15	18,59	9	223,2	13,7	0,77	14,8	17,4
5	35	25	5,96	3,9	90,7	11,4	1,06	14,6	17,8
6	25	25	5,96	9	71,2	26,2	0,58	15,0	16,7
7	35	15	5,96	9	91,1	13,7	1,21	14,4	18,6
8	25	15	5,96	3,9	71,2	5,9	0,67	15,0	17,0
9	30	20	12,26	6,4	168,3	13,5	0,86	14,2	18,5
10	30	20	12,26	6,4	166,5	13,5	1,06	14,6	18,4
11	30	20	12,26	6,4	164,2	13,5	1,18	15,1	18,4

A Figura 4.11 mostra o diagrama de pareto dos parâmetros estudados sobre o fluxo permeado. A utilização dessa ferramenta permite indicar quais os parâmetros e interações tiveram influências significativas sobre a variável resposta considerada (RODRIGUES e IEMMA, 2005). Foi possível identificar que apenas a temperatura da solução de alimentação teve efeito significativo sobre o fluxo permeado. Uma vez que o objetivo era unicamente avaliar o efeito principal dos parâmetros de operação escolhidos (temperatura e velocidade de escoamento das soluções), o tipo de planejamento adotado, não permitiu a estimativa do efeito das interações entre as

variáveis independentes. Logo, não foi possível obter um modelo que descreveria adequadamente o fluxo permeado em função desses parâmetros.

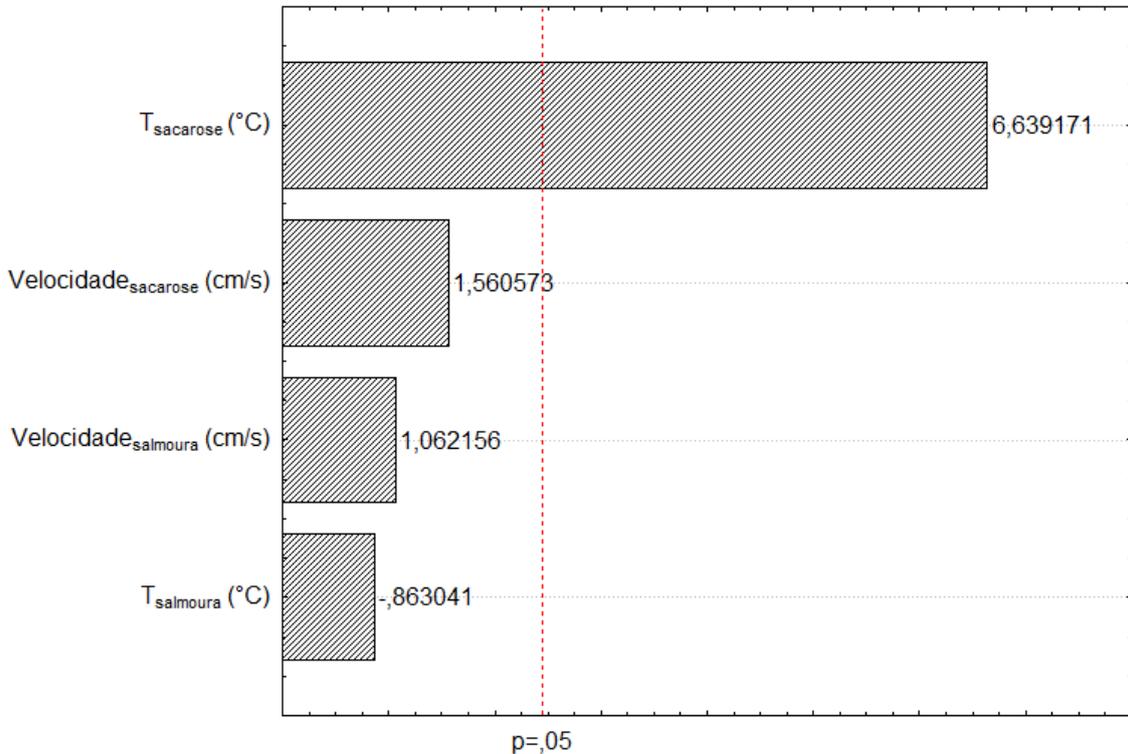


Figura 4.11: Diagrama de pareto para os parâmetros avaliados.

A escolha das condições operacionais utilizadas nos demais experimentos se deu em função dos resultados aqui encontrados. Uma vez que a temperatura da solução de alimentação foi a única que se mostrou significativa, optou-se em trabalhar com a temperatura estudada mais elevada. Ao mesmo tempo em que a temperatura da alimentação foi um fator decisivo sobre o fluxo permeado, não se pode trabalhar com temperaturas muito elevadas em função da matéria-prima a ser concentrada. A qualidade sensorial e nutricional de sucos de frutas é muito afetada pela aplicação de tratamentos térmicos mais severos (ALPER *et al.*, 2005, FAZAELI *et al.*, 2013, IGUAL *et al.*, 2011, MARCOTTE *et al.*, 1998, RATTANATHANALERK *et al.*, 2005, VARMING *et al.*, 2004).

O aumento do fluxo com a temperatura ocorre principalmente devido ao aumento na pressão de vapor da água na interface gás-líquido da membrana no lado da solução de alimentação, aumentando a força motriz da passagem de água pela

membrana. Além disso, temperaturas mais altas resultam na redução da viscosidade da solução, melhorando a transferência de massa (HONGVALEERAT *et al.*, 2008).

A temperatura da solução salina não se mostrou significativa, assim como as velocidades de escoamento das soluções. Nesse caso, esses parâmetros foram definidos pelas condições intermediárias estudadas. Sendo assim, a temperatura da solução de alimentação e da solução salina foi fixada em 35°C e 20°C, respectivamente, onde a primeira escoava com velocidade de 12,3 cm/s e a segunda com 6,4 cm/s.

BAGGER-JOORGENSEN *et al.* (2004) avaliaram o processo de destilação por membrana e observaram um efeito muito mais significativo da temperatura de alimentação quando comparado com o efeito causado pela velocidade de escoamento, durante a recuperação de aromas de suco de amora. VALDÉS *et al.* (2009) observaram aumento do fluxo permeado entre 12 e 32% variando as velocidades de escoamento das soluções durante a evaporação osmótica de suco de noni. No entanto, o aumento da concentração da salmoura aumentou em até 381% o fluxo permeado. Dentro as variáveis estudadas por VALDÉS *et al.* (2009), a velocidade de escoamento da salmoura foi a menos significativa. Para THANEDGUNBAWORN *et al.* (2007) o mesmo comportamento foi observado, ou seja, efeito mais significativo da temperatura, enquanto que as velocidades de escoamento tiveram pouca influência sobre o fluxo, durante a concentração de soluções de frutose. ONSEKIZOGLU *et al.* (2010a) perceberam que a concentração do agente osmótico teve o efeito mais significativo sobre o fluxo permeado, seguido pela diferença de temperatura entre as soluções e a velocidade de escoamento.

FRANCESCO *et al.* (2014), durante o estudo da desalcoolização de cerveja por meio da evaporação osmótica, observaram que a temperatura e a velocidade de escoamento das soluções não influenciaram no fluxo permeado de etanol. No entanto, estudos de desalcoolização de vinhos mostraram que tanto a velocidade das soluções quanto a temperatura tiveram efeito positivo e significativo sobre a remoção de etanol do vinho (VARAVUTH *et al.*, 2009). Isso mostra que, a influência dos parâmetros de operação varia de uma aplicação para outra, seja em função do tipo de soluções, do equipamento, da membrana ou de outros fatores. Sendo assim, a melhor forma para determinar e quantificar o comportamento de cada parâmetro sobre o processo em questão é a partir de dados experimentais.

Após definida as condições experimentais, foram realizados dois experimentos para confirmar o comportamento do fluxo permeado frente aos parâmetros propostos.

O primeiro experimento teve duração de 3 horas e resultou em fluxo permeado de 1,54 kg/m²h e o segundo, com 4 horas, apresentou fluxo permeado de 1,38 kg/m²h, resultando em fluxo médio de 1,46 kg/m²h. Esses valores eram esperados a partir das respostas encontradas durante a avaliação dos parâmetros de operação. A diferença entre os valores obtidos nesses experimentos não estava relacionada ao tempo de duração. A Figura 4.12 apresenta os valores de fluxo pontual, enquanto que o fluxo acumulado está representado na Figura 4.13.

A evaporação osmótica tem a característica de apresentar fluxo constante ao longo do processo, quando não ocorre obstrução dos poros da membrana. MARTINS (2006) observou uma variação média de apenas 0,0051 kg/m²h, avaliando a evaporação osmótica de uma solução de sacarose a 10% aplicando uma solução de cloreto de sódio a 20%.

Neste trabalho, o fluxo pontual variou bastante quando comparado com o fluxo médio (erro relativo médio e máximo de 0,31 e 1,31, respectivamente). Porém, essa flutuação serviu apenas como indicativo de que o método definido para determinar o fluxo pontual não foi o mais adequado. Ao mesmo tempo, a flutuação do fluxo permeado pontual não se refletiu no fluxo acumulado. Portanto, apesar de o sistema de drenagem não ter sido eficiente para quantificação do fluxo pontual, ele foi efetivo na determinação do fluxo médio e acumulado.

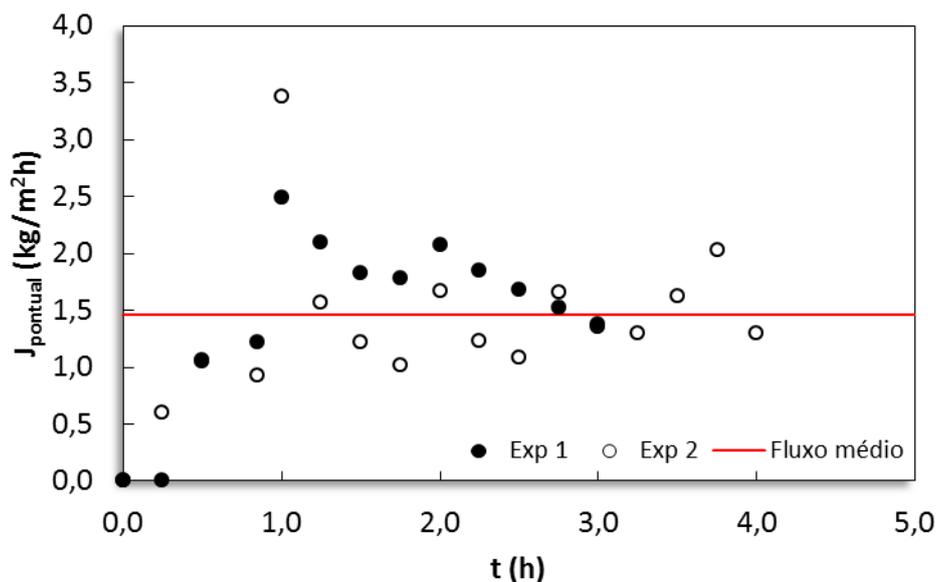


Figura 4.12: Fluxo permeado pontual da evaporação osmótica de solução de sacarose (160 g/L), utilizando solução saturada de K₄P₂O₇, na condição definida pelo planejamento experimental (T_{alim}=35°C, T_{sal}=20°C, v_{alim}=12,3 cm/s, v_{sal}=6,4cm/s).

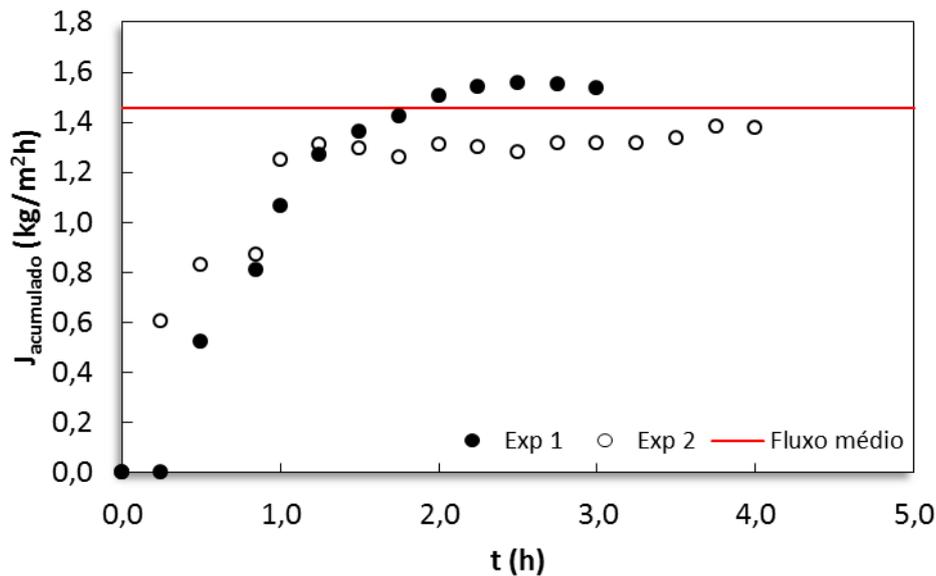


Figura 4.13: Fluxo permeado acumulado da evaporação osmótica de solução de sacarose (160 g/L), utilizando solução saturada de $K_4P_2O_7$, na condição definida pelo planejamento experimental ($T_{alim}=35^{\circ}C$, $T_{sal}=20^{\circ}C$, $v_{alim}=12,3$ cm/s, $v_{sal}=6,4$ cm/s).

4.2.3 Passagem de CO_2 através da membrana

Uma vez que a infraestrutura presente no laboratório não permitiu que a regeneração da solução hipertônica fosse realizada com gases de combustão, estudou-se o processo de evaporação osmótica com solução osmótica saturada com gás carbônico. Dessa forma, foi possível estimar o efeito que a aplicação de gases de combustão resultaria durante a concentração de sucos.

Na Figura 4.14 são reportados os resultados para os testes de solubilidade de CO_2 nas soluções de sacarose e pirofosfato de potássio e em água. Os resultados demonstraram que a solubilidade do gás carbônico diminuiu com o aumento da temperatura e a presença de solutos, sendo que quanto maior a concentração desse soluto, menor foi a solubilidade do gás. Diversos autores já reportaram esse comportamento para soluções de NaCl (MAO *et al.*, 2013, LIU *et al.*, 2011, DUAN e SUN, 2003), KCl (LIU *et al.*, 2011), $CaCl_2$ (LIU *et al.*, 2011), NaH_2SO_4 (FERRENTINO *et al.*, 2010), sacarose (FERRENTINO *et al.*, 2010) e suco de maçã (FERRENTINO *et al.*, 2010). Dados em relação à solubilidade de CO_2 em soluções de $K_4P_2O_7$ não foram encontrados.

Foi observado que as soluções de pirofosfato de potássio resultaram em menores solubilidades de CO_2 , quando comparadas às soluções de sacarose. Isso

pode ser explicado pelo fato de que quando íons são solvatados, parte da água torna-se indisponível para outros solutos, podendo excluí-los da fase aquosa (LIU *et al.*, 2011). Esse fenômeno é conhecido como *salting out* ou relargagem.

A baixa solubilidade de CO₂ nas soluções de pirofosfato de potássio refletiu na passagem desse gás pela membrana durante a evaporação osmótica, conforme pode ser verificado na Figura 4.15. A aplicação da solução de sal com alta concentração evitou que a solução de alimentação fosse “contaminada” com CO₂. Quando foi avaliado o processo de destilação por membrana, no qual a solução extratora deixou de ser uma solução hipertônica e passou a ser água fria, a concentração de CO₂ na solução de alimentação aumentou, atingindo um estado estacionário após 90 minutos de processo.

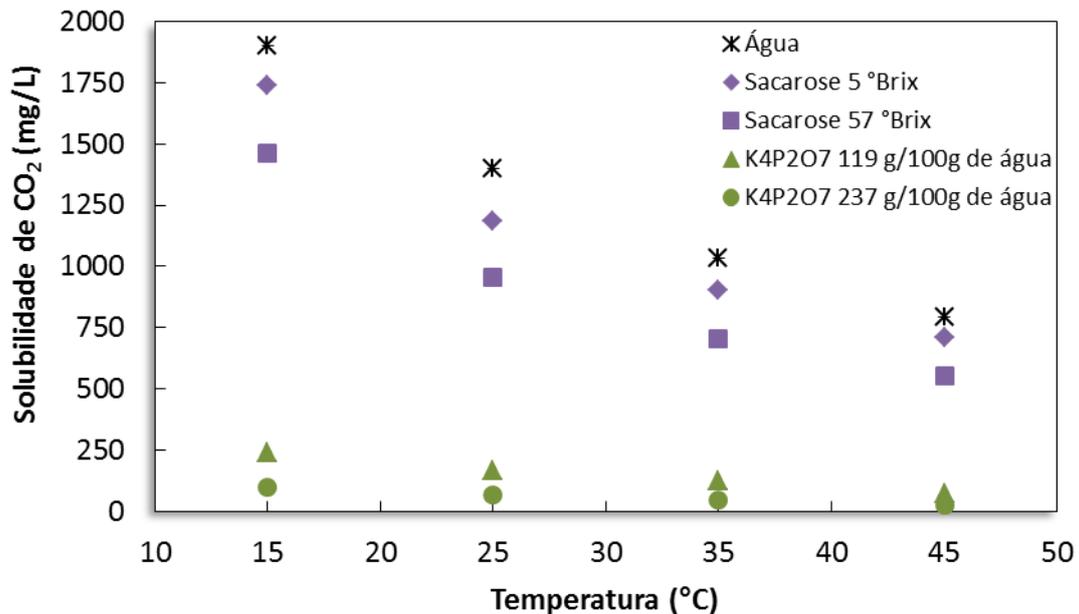


Figura 4.14: Solubilidade de CO₂ em função da temperatura em água e nas soluções de sacarose e pirofosfato de potássio em alta e baixa concentração.

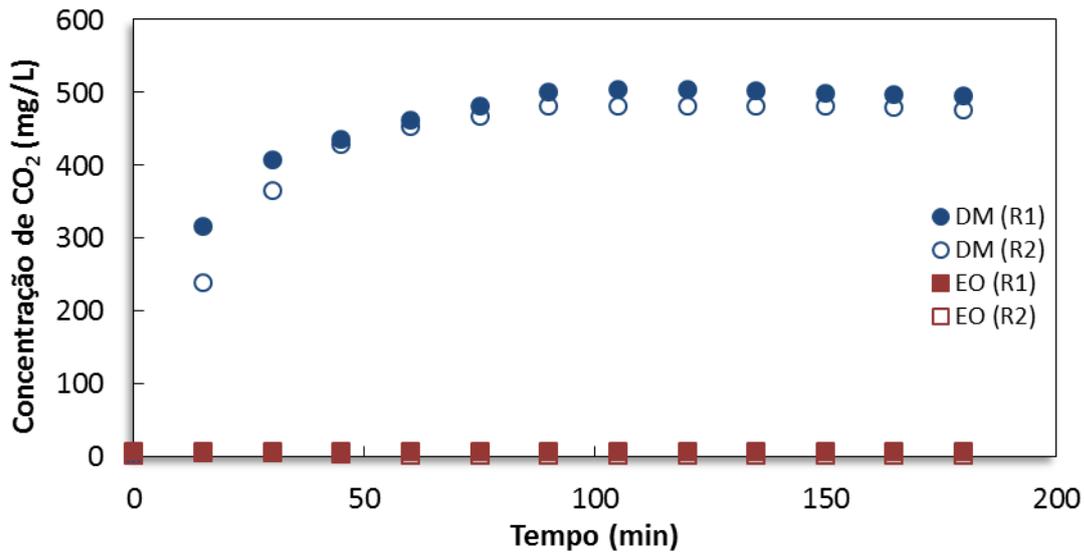


Figura 4.15: Concentração de CO₂ na solução a ser concentrada durante processo de evaporação osmótica utilizando solução saturada de K₄P₂O₇ e solução de sacarose (160 g/L) como alimentação e destilação com membranas com água a 20°C como solução extratora e água a 35°C como alimentação.

A Tabela 4.10 apresenta a concentração inicial e final de CO₂ presente na solução de alimentação nas duas condições estudadas: evaporação osmótica e destilação por membrana. Durante a evaporação osmótica a concentração de CO₂ na solução de alimentação se manteve constante. Porém, na destilação por membrana a concentração de CO₂ atingiu 486,0±10,0 mg/L após 90 minutos de processo, mantendo-se assim até o final.

Tabela 4.10: Concentração de CO₂ (mg/L) na solução de alimentação antes e depois do processo de concentração.

	t = 0	t = 180 min
Evaporação osmótica	5,0±2,0	5,0±2,0
Destilação por membrana	4,5±1,5	486,0±10,0

Por interpolação dos resultados encontrados para solubilidade do CO₂ em água a 20°C, havia na solução extratora da destilação por membrana cerca de 1650 mg/L desse gás. Considerando que a saturação de CO₂ na solução extratora foi mantida durante todo o processo de concentração, a concentração de CO₂ na solução de alimentação era equivalente a 29% da concentração do gás na solução extratora (água fria). Sendo assim, a membrana funcionou como uma barreira ao mesmo, porém, não impediu a passagem do gás. FRANCESCO *et al.* (2014) utilizaram água

carbonatada como solução extratora durante desalcoolização de cerveja por evaporação osmótica justamente para evitar a perda de CO₂ da cerveja. Quando foi utilizada água pura como agente extrator, esses autores observaram uma redução de até 80% na concentração de gás carbônico no produto final, decorrente da passagem desse gás pela membrana.

Ao mesmo tempo, durante a evaporação osmótica, a concentração de CO₂ na solução de pirofosfato de potássio nas mesmas condições era de 82 mg/L, de modo que a concentração desse gás na solução a ser concentrada representava apenas 6% da concentração do mesmo presente na solução extratora (salmoura). No entanto, a partir dos resultados presentes na Tabela 4.10, verificou-se que não houve passagem de CO₂ através da membrana durante a concentração por evaporação osmótica, uma vez que a concentração de gás carbônico ao final do processo era a mesma daquela naturalmente presente na solução a ser concentrada (cerca de 5 mg/L).

Durante o processo de destilação por membrana, o pH da solução de alimentação foi monitorado, a fim de verificar se a quantidade de CO₂ que atravessava a membrana poderia afetar essa medida. Porém, não foi observada diferença significativa entre o pH medido no início e ao final do processo. No início o mesmo era de 4,33±0,43 e no final foi de 4,55±0,54.

4.2.4 Perda de aromas através da membrana

Inicialmente, o estudo da perda de aromas em função do processo de evaporação osmótica aplicando duas soluções hipertônicas foi realizado sem a ambientação prévia da unidade experimental. Esses resultados foram comparados com a perda de aromas durante o método tradicional de concentração (evaporação térmica a vácuo). Posteriormente, a perda dos aromas durante a evaporação osmótica foi avaliada após a ambientação do sistema, porém, apenas com solução osmótica de pirofosfato de potássio.

No suco *in natura*, os hidrocarbonetos terpênicos, tais como limoneno e mirceno, geralmente estão ligados aos sólidos insolúveis presentes na polpa (CISSÉ *et al.*, 2005). Esse fenômeno aumenta a solubilidade desses compostos no suco. Na solução sintética, devido à ausência de outros componentes, a solubilidade desses hidrocarbonetos ficou prejudicada, de forma que os mesmos permaneceram na superfície da solução. Em nenhum momento foi detectada a presença de limoneno e mirceno na solução hipertônica. Ao mesmo tempo, a concentração desses

componentes na alimentação não seguiu um padrão, ou seja, em um determinado ponto tinha-se uma concentração muito alta, enquanto que em outros era ausente, evidenciando a falta de homogeneidade desses na solução. Sendo assim, a avaliação da perda de aromas foi considerada apenas para os compostos solúveis em água.

4.2.4.1 Sem ambientação da unidade experimental

A Figura 4.16 e a Tabela 4.11 apresentam as perdas dos compostos estudados característicos do aroma de sucos de frutas (acetato de etila, butirato de etila, hexanal e linalol). Exceto para o hexanal, que não apresentou diferença significativa em relação à perda, a evaporação osmótica resultou em perda significativamente menor quando comparada com aquela ocasionada pelo método tradicional de concentração, o qual resultou na redução de 100% do aroma (Tabela 4.11) O mesmo comportamento foi observado por ALI *et al.* (2003) durante concentração de soluções contendo compostos voláteis caraterísticos de sucos de frutas e por CISSÉ *et al.* (2011) para suco de uva e de maçã. LIN *et al.* (2002) observaram a redução de 95% dos aromas após concentração térmica até 65 °Brix de suco de uva, com perda completa de 14 componentes de uma gama de 41 identificados.

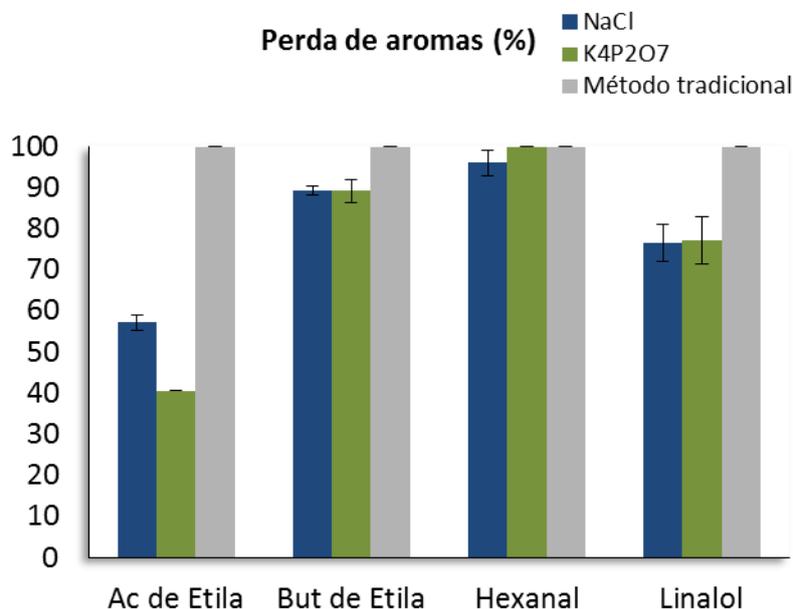


Figura 4.16: Perda dos compostos característicos do aroma durante a concentração térmica e o processo de evaporação osmótica de solução sintética utilizando solução saturada de NaCl e K₄P₂O₇.

Tabela 4.11: Perda (%) dos compostos característicos do aroma durante a concentração térmica e o processo de evaporação osmótica de solução sintética utilizando solução saturada de NaCl e $K_4P_2O_7$.

	NaCl	$K_4P_2O_7$	Método tradicional de concentração térmica
Acetato de Etila	57±1,87 ^a	41±0,08 ^b	100±0,00 ^c
Butirato de Etila	89±1,00 ^a	89±2,94 ^a	100±0,00 ^b
Hexanal	96±3,21 ^a	100±0,00 ^a	100±0,00 ^a
Linalol	77±4,41 ^a	77±5,68 ^a	100±0,00 ^b

Letras diferentes (na mesma linha) significam diferença estatística, considerando nível de confiabilidade de 95%.

Apesar de o acetato de etila ter tido a menor perda relativa na solução sintética, foi o composto que atingiu a maior concentração na salmoura (Figura 4.17). Existem dois fatores associados a esse comportamento: a maior pressão de vapor (Tabela 4.12) e o menor caráter hidrofóbico (representado pela maior solubilidade em água) desse componente comparado aos demais constituintes que estavam presentes. O processo de evaporação osmótica depende da vaporização do componente em questão do lado da solução de alimentação para passagem através dos poros da membrana. Portanto, compostos com maior pressão de vapor permeiam a membrana com maior facilidade. Além disso, o menor caráter hidrofóbico do acetato de etila diminuiu a adsorção do mesmo no material polimérico da membrana e no material constituinte da unidade de evaporação, tais como as mangueiras de silicone, ambos materiais hidrofóbicos.

Tabela 4.12: Valores de solubilidade e pressão de vapor a 25°C para os compostos utilizados na solução sintética.

	Solubilidade (g/kg H ₂ O)	Pressão de vapor (mmHg)
Acetato de etila	87,9 ⁽¹⁾	130,06 ⁽¹⁾
Butirato de etila	4,9 ^{*(1)}	23,3 ⁽¹⁾
Hexanal	4,8 ^{*(2)}	16,79 ⁽¹⁾
Linalol	1,56 ⁽¹⁾	0,16 ⁽³⁾
Limoneno	0,02 ⁽¹⁾	3,51 ⁽¹⁾
Mirceno	0,3 ⁽¹⁾	3,53 ⁽¹⁾

* Referente à temperatura de 20°C

⁽¹⁾ (LIDE, 2009)

⁽²⁾ (CHEMBLINK, 2011)

⁽³⁾ (UNEP PUBLICATIONS, 2002)

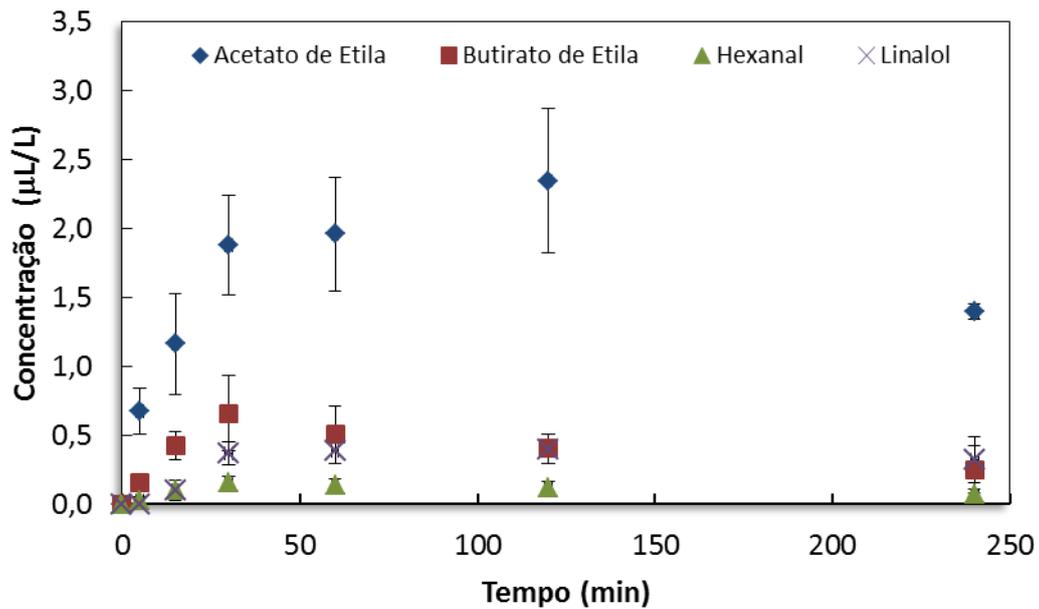


Figura 4.17: Concentração de compostos característicos do aroma na solução de NaCl durante o processo de evaporação osmótica de solução sintética.

Como exemplo da relação entre a hidrofobicidade da membrana e a afinidade da mesma com os compostos presentes em uma solução, pode ser citado o processo de pervaporação. Neste, a afinidade do componente com o material da membrana é um dos fatores que define a eficiência do processo, uma vez que o mesmo depende da sorção e difusão do constituinte pelo interior da membrana (SONG *et al.*, 2003, XIA *et al.*, 2011). Logo, substâncias com maior caráter hidrofóbico penetram mais facilmente no material constituinte da membrana, quando este também apresentar caráter hidrofóbico.

Outro fator que comprovou a menor afinidade do acetato de etila com o material polimérico da membrana foi o comportamento de sua concentração na alimentação durante a evaporação osmótica. O acetato de etila apresentou queda inicial de concentração menos acentuada, quando comparada com a dos demais compostos (Figura 4.18). Esses resultados deixaram clara a perda dos componentes da solução sintética para o material polimérico da membrana e demais instalações da unidade experimental, tais como as mangueiras de silicone. Isso porque a concentração dos compostos voláteis na solução de alimentação, após o processo de evaporação, foi muito baixa, ao mesmo tempo em que a presença desses voláteis na salmoura também foi reduzida ou inexistente. Nesse caso, concluiu-se que os compostos característicos do aroma de sucos de frutas foram adsorvidos por parte do material da unidade experimental (membrana e mangueiras de silicone,

principalmente). Comportamento semelhante foi observado por ALI *et al.* (2003) durante a avaliação da passagem através da membrana de compostos voláteis, na evaporação osmótica de uma solução caracterizante de sucos de frutas.

Apesar de as perdas de aromas terem sido muito semelhantes para os experimentos com diferentes sais na solução hipertônica, não foi identificada a presença dos componentes da solução sintética na solução de pirofosfato de potássio. Atribuiu-se esse fato ao mesmo fenômeno que justificou a baixa solubilidade de CO₂ na solução salina concentrada, o *salting out*. Em função desse fenômeno, a solubilidade de substâncias, tais como gases, proteínas, compostos orgânicos, detergentes, entre outros, em solução aquosa usualmente diminui após a adição de sais inorgânicos (LIU *et al.*, 2011). Para a solução de pirofosfato de potássio, a concentração era tal, que dificultou a solubilidade dos compostos presentes na solução sintética ao ponto de os mesmos não serem perceptíveis.

A aplicação de diferentes sais na evaporação osmótica resultou em diferença significativa apenas na perda de acetato de etila, conforme pode ser verificado na (Tabela 4.11). Durante o uso de pirofosfato de potássio como agente osmótico observou-se perda de 41% desse componente volátil na solução de alimentação, enquanto que a aplicação de cloreto de sódio resultou em 57% de perda. Esse resultado se explica considerando o caráter hidrofílico do acetato de etila, que dificultou a adsorção do mesmo no material polimérico da membrana e no material constituinte da unidade experimental, associado à solubilidade do acetato de etila na solução osmótica, que foi afetada por conta da concentração de sal presente na mesma.

Os resultados de perda de aromas por evaporação osmótica sem prévia ambientação da unidade resultou em perdas maiores do que aquelas descritas por SHAW *et al.* (2001), Cissé *et al.* (2011) e ALI *et al.* (2003). Isso comprovou a necessidade da ambientação da unidade experimental.

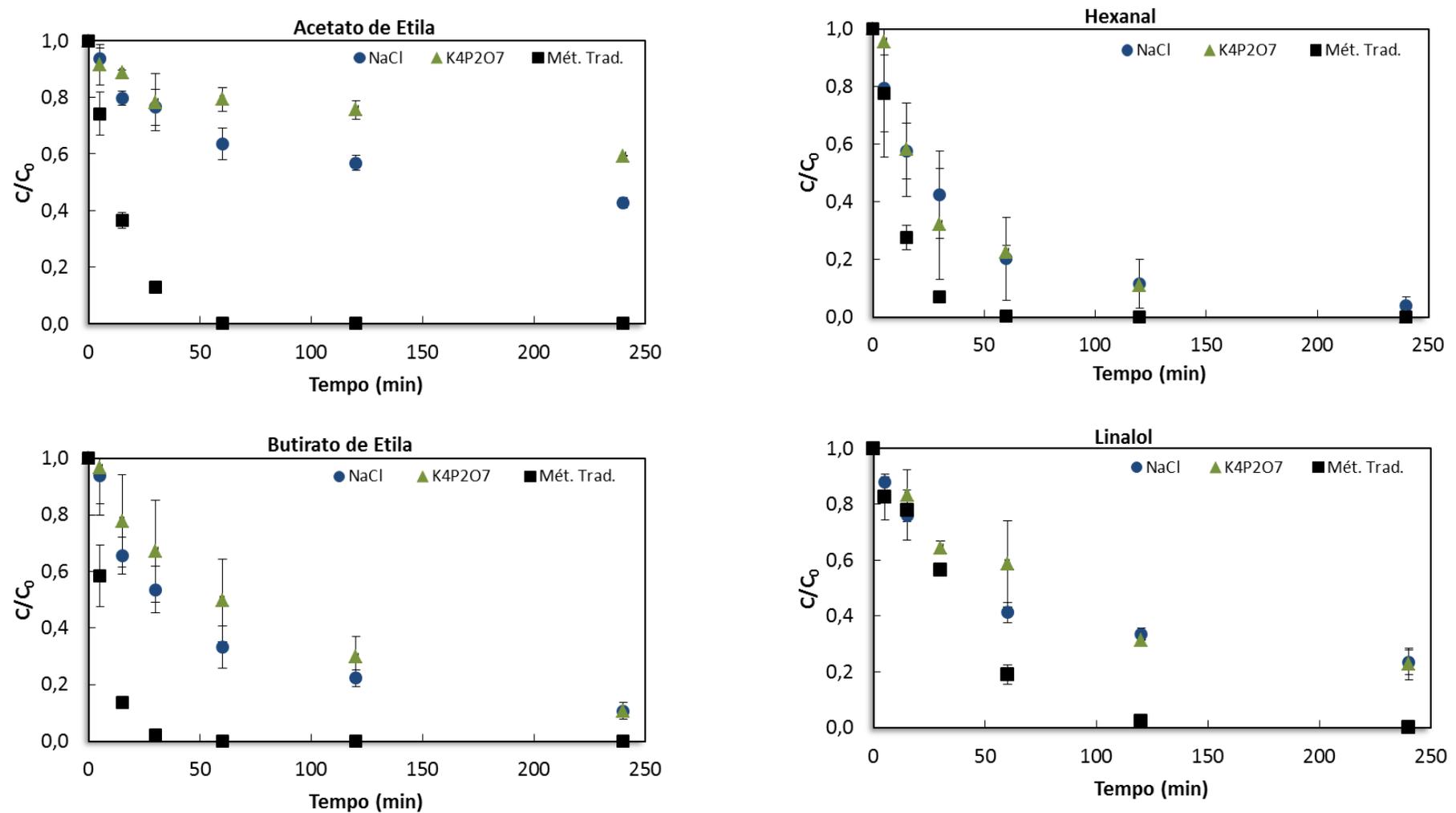


Figura 4.18: Perda de acetato de etila, butirato de etila, hexanal e linalol durante o processo de concentração por evaporação térmica (65°C e 190 mmHg) e evaporação osmótica de solução sintética ($T_{alim}=T_{sal}=25^{\circ}\text{C}$, $v_{NaCl}=12,3\text{ cm/s}$, $v_{K4P2O7}=6,5\text{ cm/s}$).

4.2.4.2 Com ambientação da unidade experimental

Os ensaios preliminares feitos sem ambientação da membrana foram satisfatórios para caracterizar qualitativamente a evaporação osmótica em relação à perda de aromas. Porém, os resultados não permitiram a análise quantitativa dessa perda. Portanto, utilizando o sal proposto anteriormente como agente osmótico (pirofosfato de potássio), novos ensaios para avaliar a perda de aromas foram realizados, acrescentando a etapa de ambientação prévia da unidade experimental.

A Figura 4.19 apresenta o perfil de concentração dos compostos presentes na solução sintética ao longo da ambientação. Esses resultados permitiram quantificar o tempo ideal de ambientação do sistema, ou seja, o tempo necessário para que a concentração de aromas na solução permaneça constante, indicando a saturação da unidade com os componentes. Todos os compostos apresentaram o mesmo comportamento, com queda da concentração mais acentuada durante a primeira hora e, a partir de então, uma diminuição mais suave da concentração com o tempo.

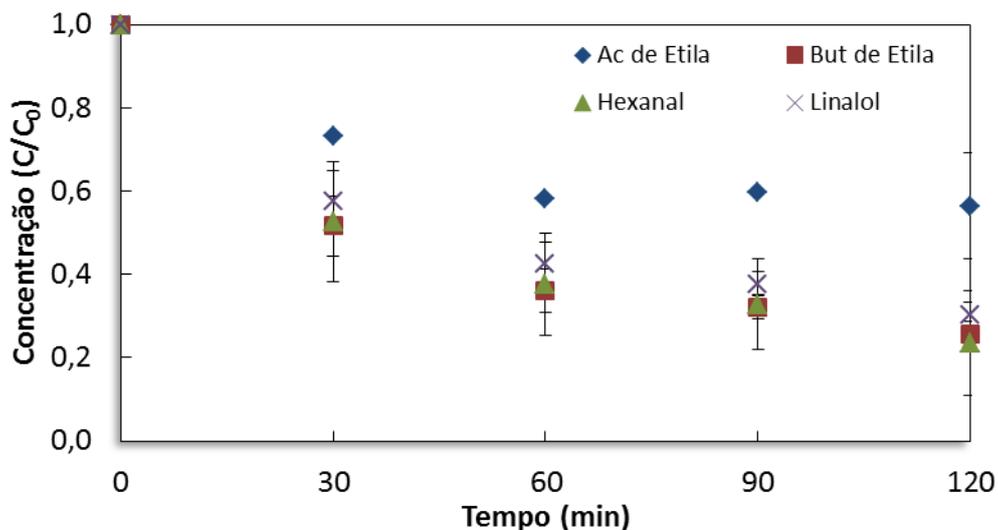


Figura 4.19: Concentração dos compostos característicos do aroma na solução de alimentação (solução sintética) durante ambientação da membrana.

Da mesma forma que nos experimentos sem ambientação, o acetato de etila apresentou queda de concentração menos acentuada. Como já foi comentado, esse componente apresenta menor afinidade com a membrana, sendo assim, a quantidade do mesmo que foi adsorvida pelo material constituinte da unidade foi menor, resultando em maior concentração em solução.

A partir dos resultados encontrados, pode-se sugerir um tempo de ambientação igual à uma hora, que foi o tempo onde ocorreu a maior adsorção dos compostos voláteis. No entanto, a ambientação prévia aos ensaios para avaliação da perda de aromas foi feita com duas horas de duração para assegurar a saturação dos componentes do sistema.

Os resultados para a perda de aromas durante a evaporação osmótica realizada após o processo de ambientação da unidade estão presentes na Figura 4.20. Foi possível verificar um efeito significativo da ambientação sobre o resultado final na concentração dos aromas na solução sintética, conforme pode ser visto na Figura 4.21. Após a ambientação da unidade foi observada a perda de 16% de acetato de etila, 62% de butirato de etila, 57% de hexanal e 60% de linalol. Todos esses valores sendo significativamente menores que aqueles observados após a evaporação osmótica sem ambientação da unidade.

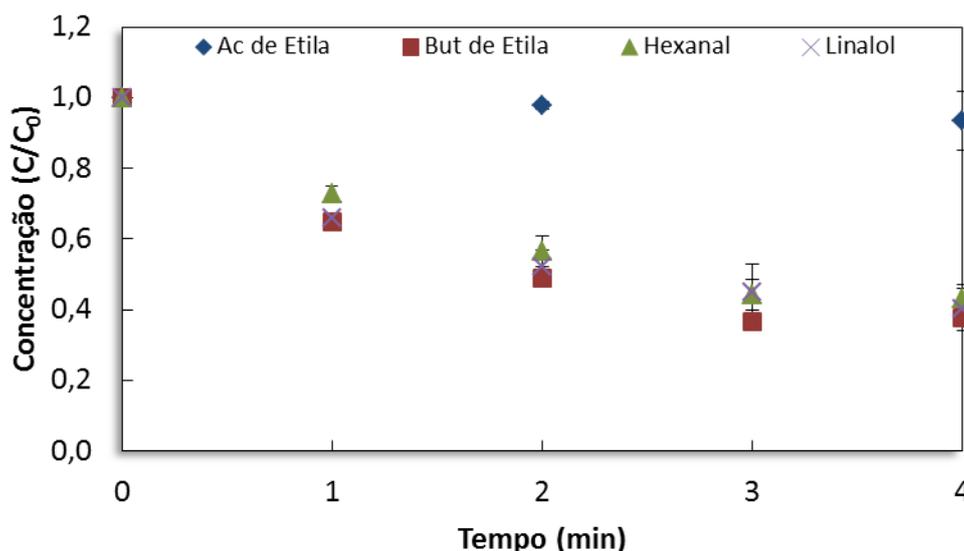


Figura 4.20: Perda dos compostos característicos do aroma durante evaporação osmótica de solução sintética utilizando solução saturada de $K_4P_2O_7$, após ambientação da membrana ($T_{alim}=35^\circ C$, $T_{sal}=20^\circ C$, $v_{alim}=12,3$ cm/s, $v_{sal}=6,5$ cm/s).

Mesmo após a ambientação foi constatada queda mais acentuada da concentração no início do experimento. Esse comportamento foi contrário aos resultados encontrados por ALI *et al.* (2003), que reportaram queda linear da concentração de hexanol, butirato de etila e benzaldeído durante a evaporação osmótica de uma solução padrão. Portanto, concluiu-se que outros fatores estavam

envolvidos na perda de aromas, de modo que a simples ambientação do sistema não foi suficiente para eliminar as perdas que não fossem unicamente decorrentes da passagem dos voláteis pela membrana. Dessa forma, quantificou-se a perda de aromas referente à circulação da solução de alimentação no sistema de evaporação. Nesse caso, os módulos de membrana foram removidos e a solução de alimentação ficou recirculando na unidade experimental durante quatro horas (tempo de duração dos ensaios de evaporação osmótica).

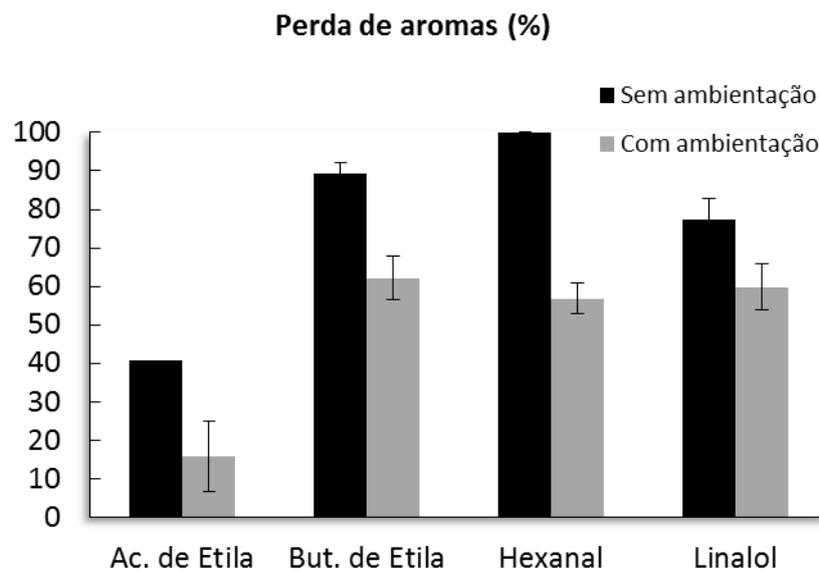


Figura 4.21: Efeito da ambientação sobre a perda de aromas na evaporação osmótica.

Na Figura 4.22 estão presentes os resultados obtidos durante a avaliação da perda de aromas na unidade, sem os módulos de membranas. O perfil de concentração observado foi o mesmo daquele obtido durante a ambientação da membrana e da evaporação osmótica, ou seja, uma queda mais acentuada da concentração no início do experimento. Mais uma vez, o acetato de etila resultou na menor perda. Os demais compostos, após 4 horas de processamento, resultaram em perda muito próxima daquela obtida após 2 horas de ambientação. Após a ambientação foi verificada a diminuição de aproximadamente 70% dos compostos voláteis, exceto acetato de etila. Enquanto isso se observou perda em torno de 60% desses mesmos compostos após circulação da solução de alimentação por 4 horas na unidade experimental sem os módulos de membrana.

Vale lembrar que os ensaios para avaliar as perdas de aromas na unidade experimental sem os módulos de membrana foram inicializados logo em seguida ao término da ambientação. Sendo assim, pode-se concluir que, mesmo após a ambientação, a perda de aromas continuou sendo significativa. Dessa forma, o material polimérico da membrana não foi o único responsável pela adsorção desses compostos. Pode-se afirmar que o material da unidade experimental, principalmente as mangueiras de silicone, foram fontes significativas de perda de aromas.

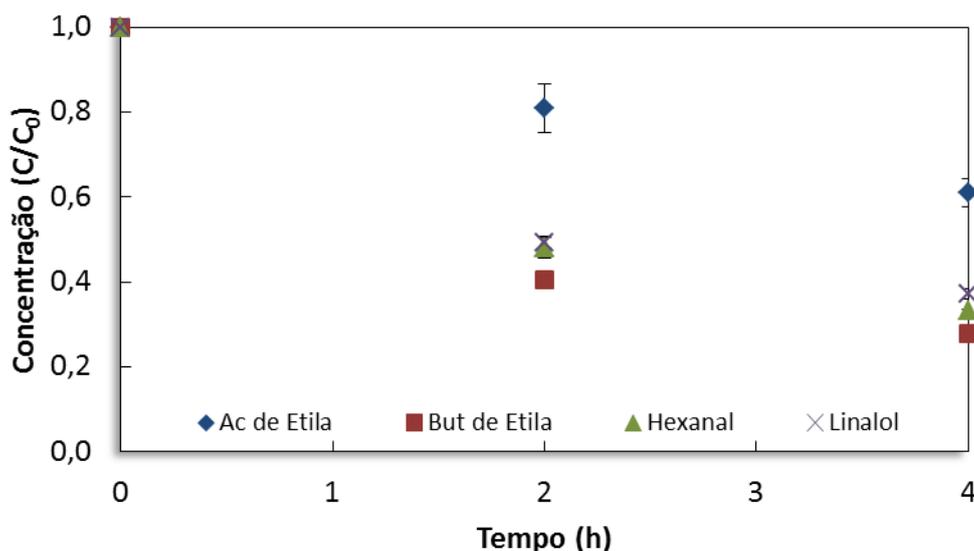


Figura 4.22: Perda dos compostos característicos do aroma no sistema de evaporação osmótica sem membrana utilizando solução sintética ($T=35^{\circ}\text{C}$ e $v=12,3$ cm/s).

O perfil da perda de aromas pode ser explicado em função dos fenômenos de sorção e difusão desses compostos no material polimérico constituinte da unidade experimental. A sorção é o primeiro mecanismo envolvido e ocorre de forma mais rápida. Portanto, a concentração dos componentes voláteis na solução cai mais rapidamente. Quando a concentração dos voláteis na superfície desses materiais está em equilíbrio com a concentração na solução, o processo de difusão passa a ser a etapa limitante mandatória sobre a queda de concentração. Sendo assim, a partir do momento que a etapa de difusão passa a ser a limitante, uma queda menos acentuada da concentração é observada.

A Tabela 4.13 compara os valores de perda de aromas entre os ensaios realizados na unidade com e sem os módulos de membrana. Na primeira situação, existiu a perda associada à adsorção dos voláteis pelo material polimérico da

membrana e do material constituinte da unidade experimental, perdas para o ambiente e a perda decorrente da passagem dos aromas através dos poros da membrana. Na segunda situação (unidade experimental sem os módulos de membrana), a única diferença que existiu para a primeira configuração foi a ausência das perdas de aromas através da membrana e da adsorção no material polimérico da membrana.

Tendo os resultados de perda durante a evaporação osmótica e os resultados das perdas de aromas que ocorreram na unidade experimental sem os módulos de membrana foi possível determinar a quantidade de aromas que foram efetivamente perdidos. Dos resultados encontrados durante a evaporação osmótica foram subtraídas as perdas observadas no sistema sem os módulos de membrana.

Tabela 4.13: Concentração e perda real dos compostos característicos do aroma na solução de alimentação (solução sintética) durante evaporação osmótica utilizando solução saturada de $K_4P_2O_7$.

Tempo (h)	Perda de aromas (%)		Perda real (%)
	Com módulos de membrana	Sem módulos de membrana	
Acetato de etila			
0	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00
2	2,31±4,77	19,09±24,89	-16,78±14,83
4	6,63±35,62	39,04±14,17	-32,41±24,90
Butirato de etila			
0	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00
2	51,09±23,66	59,39±6,01	-8,30±14,83
4	62,20±24,11	72,28±5,64	-10,08±14,87
Hexanal			
0	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00
2	43,45±19,16	51,90±10,31	-8,45±14,74
4	56,86±16,79	66,85±2,20	-9,98±9,50
Linalol			
0	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00
2	47,68±20,15	50,65±5,90	-2,97±13,02
4	59,88±25,35	62,90±5,12	-3,02±15,23

As perdas observadas nos experimentos sem os módulos de membrana foram maiores do que aquelas observadas durante o processo de evaporação osmótica, ou seja, com a presença das membranas. Por esse motivo, os valores de perda real foram negativos. Apesar de os valores para a perda real de aromas terem sido negativos, concluiu-se que não houve diferença significativa nas perdas observadas

entre os experimentos com e sem os módulos de membrana, em função do erro a 95% de confiança. Sendo assim, pode-se afirmar que o processo de evaporação osmótica, por si, não resultou em perda significativa de aromas. As perdas observadas nesse trabalho, portanto, foram associadas unicamente a perdas decorrentes da adsorção dos voláteis no material constituinte do sistema e perdas para o ambiente.

Nos ensaios sem ambientação da membrana foi comparado o uso de cloreto de sódio e pirofosfato de potássio como agentes osmóticos. As análises cromatográficas realizadas com essas soluções hipertônicas, após e durante o processo de evaporação osmótica, confirmaram a ausência dos compostos voláteis na solução de pirofosfato de potássio. Apenas na solução de cloreto de sódio que eles foram encontrados.

SHAW *et al.* (2001) avaliaram o efeito da concentração por evaporação osmótica de suco de laranja e suco de maracujá. Os experimentos resultaram em perda média entre 32 e 36% da maioria dos componentes voláteis. Para suco de laranja foi observada a perda de 40% de acetato de etila, 83% de hexanal e 23% de linalol. CISSÉ *et al.* (2011) também avaliaram a perda de aromas durante o processo de evaporação osmótica de suco de maçã e uva. A concentração do suco de uva resultou na perda de 17% de linalol, enquanto que no suco de maçã foi observada a perda de 25% de hexanal, 22% de acetato de etila e 32% de butirato de etila. ALI *et al.* (2003), durante a avaliação da evaporação osmótica de uma solução contendo sacarose e compostos voláteis, observaram a perda de 37% a 73% de acetato de etila, 43% a 77% de butirato de etila, 36% a 52% de benzaldeído e 25 a 38% de hexanol. CISSÉ *et al.* (2005) relataram a perda de 53% dos aromas de suco de laranja após evaporação osmótica sem ambientação da unidade. Após a ambientação, as perdas de álcoois e ésteres caíram para 13 e 25%, respectivamente.

Os trabalhos de CISSÉ *et al.* (2011), CISSÉ *et al.* (2005), ALI *et al.* (2003) e SHAW *et al.* (2001) resultaram em perda de voláteis. Esses autores associaram essa perda em função da passagem dos voláteis pela membrana decorrente da evaporação osmótica e da adsorção dos mesmos no material polimérico da membrana. Vale ressaltar que esses estudos utilizaram algumas condições diferentes daquelas aplicadas nesse trabalho, que podem ter contribuído para a perda de compostos voláteis. SHAW *et al.* (2001) não ambientaram a unidade, o suco passou por uma etapa prévia de microfiltração e a solução hipertônica estava abaixo da concentração de saturação. CISSÉ *et al.* (2011) também não realizaram ambientação do sistema de evaporação. ALI *et al.* (2003) utilizaram solução osmótica com concentração abaixo da

saturação. Além disso, esses trabalhos foram realizados em unidades piloto com área de membrana superior a 10 m² e utilizaram cloreto de cálcio como agente osmótico.

Todos os estudos acima citados foram realizados em batelada, de modo que, mesmo realizando a ambientação da unidade, a grande área de membrana pode ter influenciado na perda de aromas decorrente da adsorção dos compostos voláteis. CISSÉ *et al.* (2005) e ALI *et al.* (2003) sugeriram a aplicação e o estudo da evaporação osmótica em processo contínuo a fim de quantificar a perda de aromas após saturação completa da membrana por parte dos compostos voláteis.

Apenas ALI *et al.* (2003) reportaram a presença de compostos voláteis na solução osmótica durante a concentração. Diferentemente do presente estudo, no qual a solução osmótica aplicada estava saturada, a solução hipertônica utilizada por ALI *et al.* (2003) estava abaixo da saturação, o que pode ter favorecido a passagem dos compostos voláteis pela membrana. ALVES e COELHO (2006) perceberam que a presença de sal na solução extratora aumentou a atividade dos compostos voláteis na mesma, dificultando a transferência desses compostos da solução de alimentação para a solução hipertônica. Logo, a aplicação de solução saturada contribui para a retenção dos compostos voláteis presentes na solução a ser concentrada, quando comparada com a aplicação de soluções abaixo da concentração de saturação.

Os resultados encontrados neste trabalho, juntamente com as informações presentes na literatura permitiram afirmar que a evaporação osmótica, aplicando solução de pirofosfato de potássio saturada como solução osmótica, resultou em um processo de concentração no qual não houve passagem significativa dos compostos voláteis pela membrana. Dessa forma, eliminando-se as perdas decorrentes da adsorção dos aromas, obtém-se um processo de concentração praticamente sem perdas dos compostos responsáveis pelo aroma de sucos de frutas.

4.2.5 Limpeza da unidade

Na Figura 4.23 estão presentes os resultados para permeabilidade ao N₂ obtidos após a limpeza e a secagem da membrana, realizadas ao longo do período de uso da mesma. Pode-se verificar que os valores obtidos para permeabilidade ao N₂ mantiveram-se constantes, evidenciando a integridade da membrana no que diz respeito à presença de poros obstruídos com solução ou com vapor condensado.

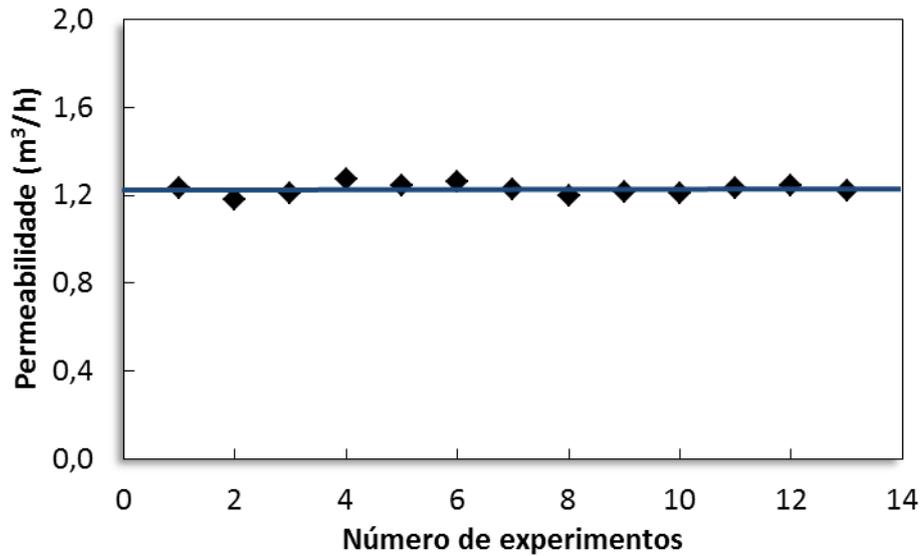


Figura 4.23: Permeabilidade da membrana de evaporação osmótica ao N_2 .

4.2.6 Estabilidade do Ácido Ascórbico

A avaliação da concentração de ácido ascórbico na solução de alimentação (solução sintética) mostrou que não houve perda significativa do mesmo ao longo da evaporação osmótica. A Figura 4.24 apresenta os resultados para concentração adimensional de ácido ascórbico em função do tempo (C/C_0), onde C é a concentração no tempo t e C_0 a concentração no tempo $t=0$. A concentração inicial de ácido ascórbico (C_0) foi de $33,55 \pm 0,64$ mg/100g de amostra.

GALAVERNA *et al.* (2008) observaram perdas inferiores a 6% de ácido ascórbico durante evaporação osmótica de suco de laranja até 60°Brix. CASSANO *et al.* (2003) não verificaram perda significativa da atividade antioxidante de suco de laranja durante evaporação osmótica. Vale lembrar que a atividade antioxidante está diretamente relacionada com a concentração de ácido ascórbico. RODRIGUES *et al.* (2004) verificaram perda inferior a 6% para suco de camu-camu, porém o tempo de processo foi de 17 horas. SOUZA *et al.* (2013), também para suco de camu-camu, obtiveram perda em torno de 9% da vitamina C, porém, com tempo de processamento de 22 horas. CASSANO e DRIOLI (2007) observaram que o processo de evaporação osmótica de suco de kiwi não teve influência significativa sobre a concentração de ácido ascórbico, independente do grau de concentração atingido. No entanto, a evaporação térmica resultou na redução de até 87% da vitamina C, segundo esses autores.

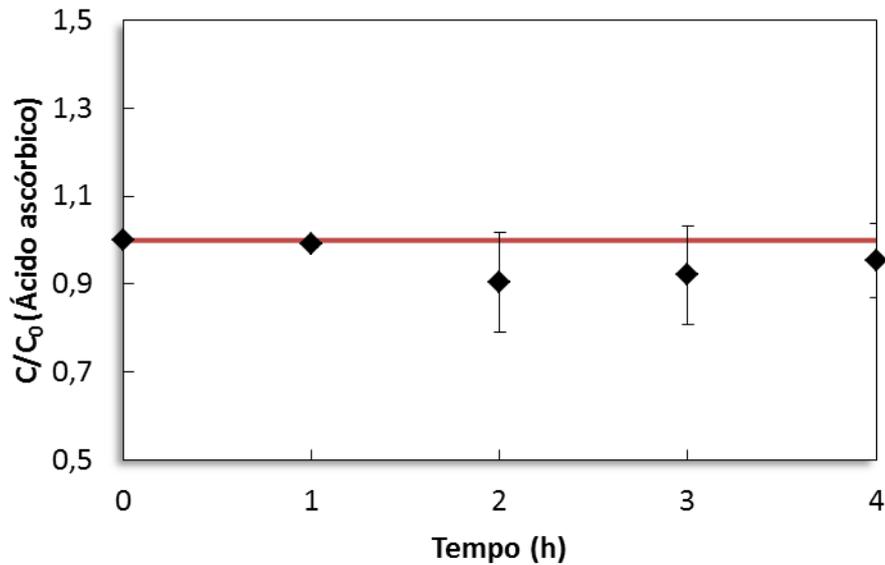


Figura 4.24: Concentração parcial de ácido ascórbico na solução de alimentação (solução sintética) ao longo do processo de evaporação osmótica, utilizando solução saturada de $K_4P_2O_7$ ($T_{alim}=35^{\circ}C$, $T_{sal}=20^{\circ}C$, $v_{alim}=12,3$ cm/s, $v_{sal}=6,5$ cm/s).

Não existem motivos que façam da evaporação osmótica uma fonte de destruição da vitamina C. O ácido ascórbico presente em sucos de frutas é facilmente degradado, principalmente, na presença de temperatura, luz e oxigênio (EISON-PERCHONOK e DOWNES, 1982, ÖZKAN et al., 2004). No entanto, durante os experimentos desenvolvidos nesse trabalho, a unidade experimental estava protegida da incidência de luz, o sistema era fechado e a temperatura de processo não ultrapassou $35^{\circ}C$.

4.2.7 Evaporação Osmótica do Suco *in natura*

4.2.7.1 Fluxo Permeado

A Figura 4.25 mostra a evolução da concentração do suco de laranja, representada pelos sólidos solúveis ($^{\circ}Brix$) e o fluxo permeado em função do tempo. As corridas experimentais com suco não ultrapassaram 9 horas em função do volume da unidade experimental. Uma vez que o volume de partida era de 0,9 L (capacidade do tanque de alimentação) e o volume morto da unidade experimental era aproximadamente 0,3 L, não foi possível atingir uma concentração mais alta, de modo que o processo precisou ser interrompido.

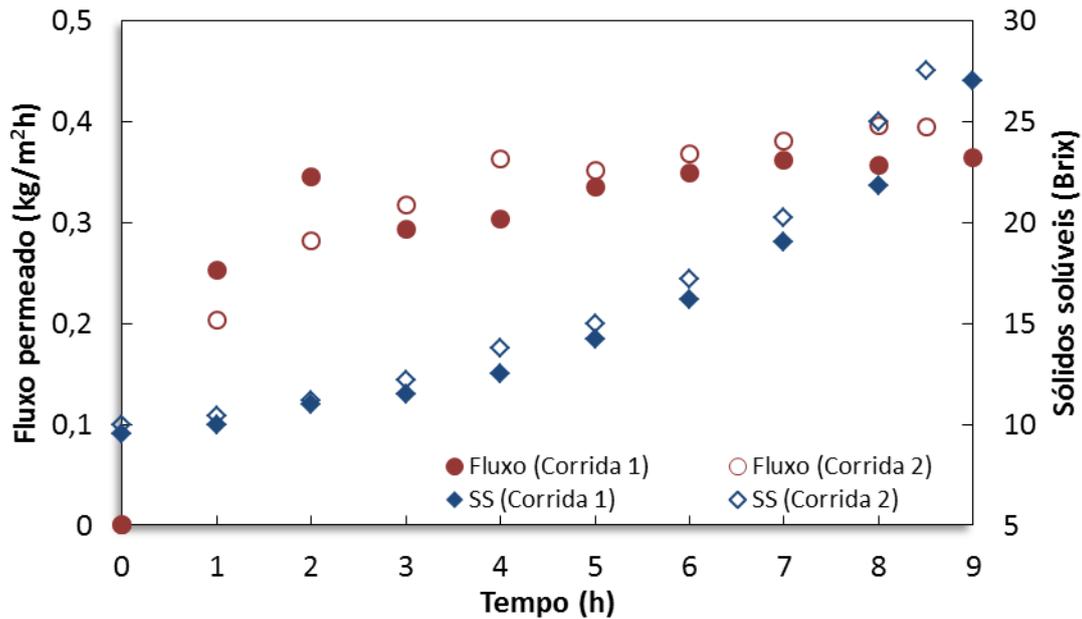


Figura 4.25: Concentração de sólidos solúveis (°Brix) e do fluxo permeado ao longo da evaporação osmótica do suco de laranja, utilizando solução saturada de $K_4P_2O_7$ ($T_{alim}=30^{\circ}C$, $T_{sal}=20^{\circ}C$, $v_{alim}=8,5$ cm/s, $v_{sal}=4$ cm/s).

A condutividade elétrica da solução hipertônica e do suco de laranja também foi monitorada (Figura 4.26). Novamente, a limitação da capacidade de processamento da unidade experimental impossibilitou a verificação da condutividade elétrica do suco depois de 6 horas, pois a partir desse momento, o volume presente no tanque de alimentação era insuficiente para atingir o eletrodo de medição. Dentro do intervalo de tempo avaliado foi possível verificar que a condutividade elétrica do suco variou entre 3 e 5 mS/cm. No entanto, essa variação foi atribuída à concentração dos constituintes do suco e não à passagem de sal proveniente da solução hipertônica.

À medida que a concentração do suco avançava, a solução hipertônica diluía-se. Portanto, de tempos em tempos a solução de pirofosfato de potássio foi renovada, para garantir a manutenção da força motriz do processo. Cada renovação pode ser identificada na Figura 4.26, quando ocorre queda da condutividade elétrica da salmoura.

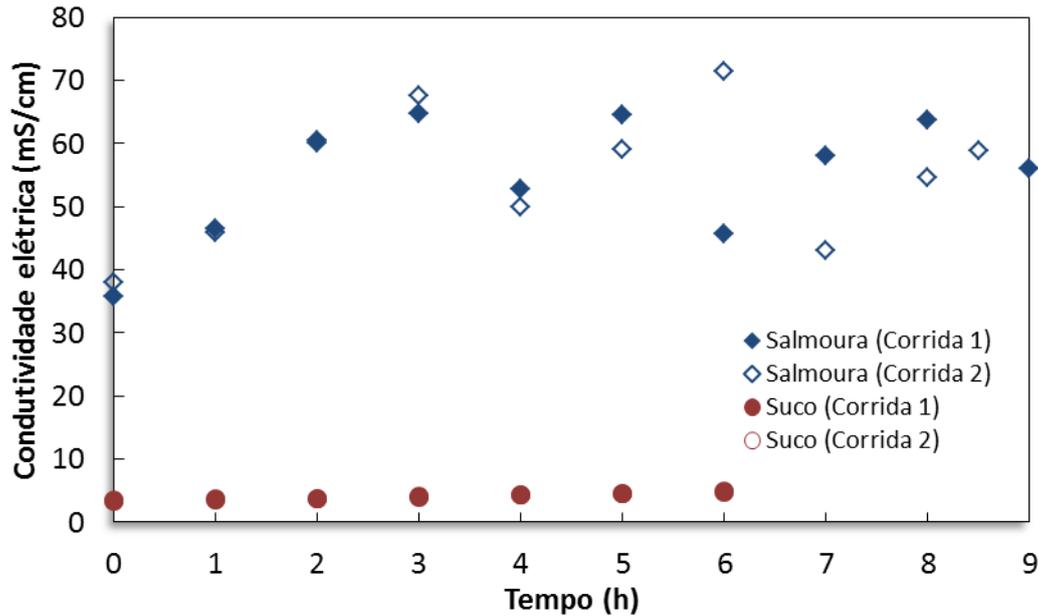


Figura 4.26: Condutividade elétrica da salmoura e do suco ao longo da evaporação osmótica de suco de laranja utilizando solução saturada de $K_4P_2O_7$ ($T_{alim}=30^{\circ}C$, $T_{sal}=20^{\circ}C$, $v_{alim}=8,5$ cm/s, $v_{sal}=4$ cm/s).

4.2.7.2 Propriedades Físico-Químicas

Quase todas as propriedades físico-químicas variaram significativamente entre o suco *in natura* e o suco concentrado a 30°Brix, conforme os resultados presentes na Tabela 4.14. Esse comportamento era esperado, uma vez que uma grande quantidade de água foi retirada do suco. Isso justificou o maior valor para cinzas, sólidos solúveis e acidez titulável e o menor valor para atividade de água. Apesar de a acidez titulável ter aumentado, o pH não variou significativamente em função da capacidade tamponante dos sucos de frutas (HONGVALEERAT *et al.*, 2008).

Os parâmetros de cor também diferiram significativamente entre o suco concentrado a 30°Brix e o *in natura*. O suco concentrado a 30°Brix apresentou maior valor de luminosidade (L^*) (menos opaco). Ao mesmo tempo ele foi mais amarelo que o suco *in natura* (maior valor de b^*). Em relação ao parâmetro a^* foi observada mudança de tendência do verde ($a^*<0$) para o vermelho ($a^*>0$). Todas essas alterações estão relacionadas à maior concentração dos componentes naturais do suco de laranja.

A efetividade da evaporação osmótica sobre a qualidade do suco final foi evidenciada a partir das características físico-químicas do suco reconstituído. Exceto para atividade de água e luminosidade (L^*), todos os demais parâmetros não

apresentaram diferença significativa quando comparado com o suco *in natura*. A atividade de água é uma propriedade relacionada com a quantidade de água livre presente na amostra. No caso do suco reconstituído, boa parte da água presente foi proveniente da adição de água destilada. No suco *in natura*, a água naturalmente presente provavelmente está interligada com constituintes do suco, de modo que resultou em atividade de água menor.

Tabela 4.14: Propriedades físico-químicas do suco *in natura*, concentrado a 30°Brix por evaporação osmótica e reconstituído.

Tempo de Processamento	<i>in natura</i>	Concentrado a 30°Brix	Reconstituído
Umidade (%)	90,21±0,30 ^a	72,14±0,57 ^b	90,37±0,06 ^a
Cinzas (%)	0,34±0,01 ^a	1,03±0,08 ^b	0,33±0,00 ^a
Sólidos solúveis (°Brix)	9,67±0,40 ^a	27,03±0,23 ^b	9,88±0,02 ^a
pH	4,18±0,06 ^a	4,10±0,05 ^a	4,16±0,07 ^a
a _w	0,976±0,000 ^a	0,965±0,002 ^b	0,986±0,003 ^c
Acidez titulável (g/100g)	0,75±0,00 ^a	2,05±0,12 ^b	0,72±0,08 ^a
Ácido ascórbico (mg/100g)	39,51±1,20 ^a	**	40,59±3,07 ^a
L*	33,73±1,16 ^a	41,86±0,64 ^b	36,54±0,36 ^c
a*	-0,96±0,01 ^a	1,50±0,32 ^b	-1,04±0,13 ^a
b*	6,84±1,03 ^a	19,09±1,21 ^b	7,08±0,85 ^a

Letras diferentes (na mesma linha) significam diferença estatística, considerando nível de confiabilidade de 95%.

** Não determinado

KUJAWSKI *et al.* (2013) não encontraram diferenças significativas nas propriedades físico-químicas de suco de uva após concentração por evaporação osmótica. O mesmo foi observado por CISSÉ *et al.* (2011) para suco de maçã e uva. ONSEKIZOGLU *et al.* (2010b), HONGVALEERAT *et al.* (2008) e CISSÉ *et al.* (2005) não verificaram mudanças na cor do suco de maçã, abacaxi e laranja, respectivamente, após concentração por evaporação osmótica. GALAVERNA *et al.* (2008) encontraram para suco *in natura* de laranja concentração de ácido ascórbico igual a 70,1 mg/100g de suco, com redução de até 15% para suco reconstituído. Porém, a etapa prévia de ultrafiltração foi responsável pela maior parte da perda desse componente, uma vez que a evaporação osmótica em si foi responsável por menos de 6% da perda.

4.3 EVAPORAÇÃO POR CONTATO DIRETO

4.3.1 Regeneração de soluções salinas

A Figura 4.27 apresenta fotografias do sistema bifásico, evidenciando o efeito da velocidade superficial do gás sobre o regime de escoamento resultante. A aplicação de velocidade de 2 cm/s resultou no escoamento homogêneo, durante evaporação por contato direto da água (a) e da solução de pirofosfato de potássio (b). Enquanto isso, o aumento da velocidade superficial do gás resultou em mudança do regime de escoamento, passando a ser heterogêneo, conforme a imagem (c) para água pura com gás escoando a uma velocidade superficial de 11,8 cm/s.

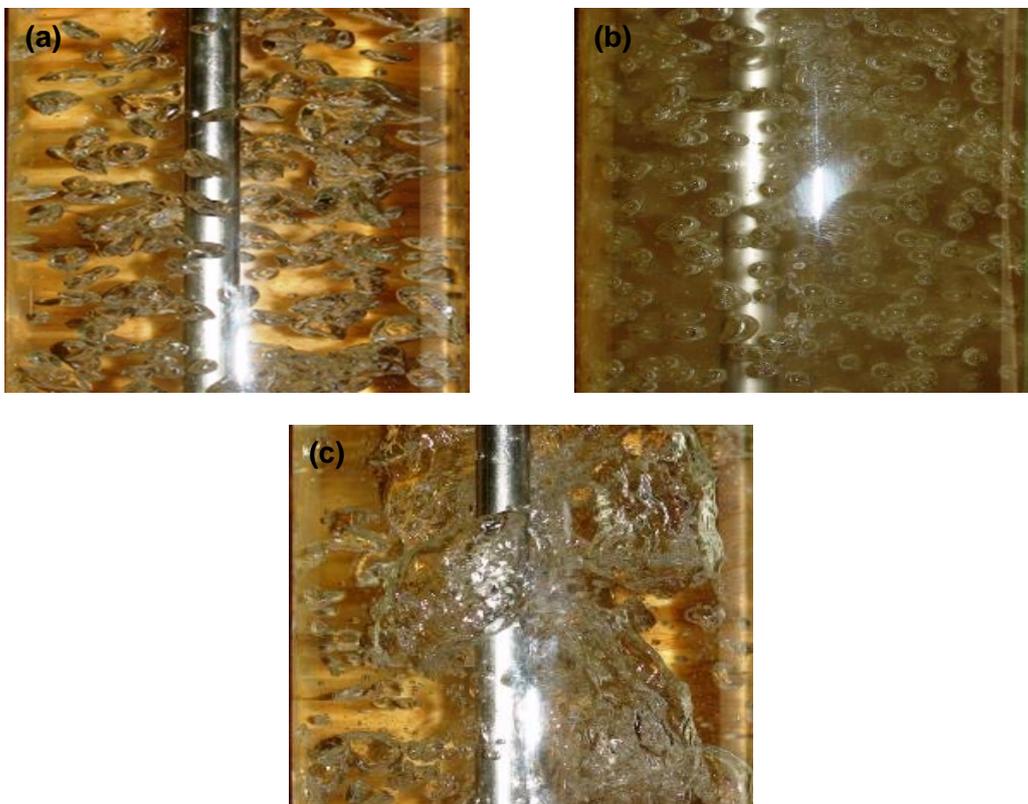


Figura 4.27: Fotografias do sistema multifásico para (a) água – 2 cm/s, (b) pirofosfato de potássio – 2 cm/s e (c) água – 11,8 cm/s.

Na Figura 4.28 são apresentadas as curvas da taxa de evaporação em função do tempo, enquanto que a Figura 4.29 revela a temperatura da fase líquida em função do tempo e a Figura 4.30 a altura da fase mistura bifásica também em função do tempo. Nessas, os pontos cheios e vazados representam as réplicas.

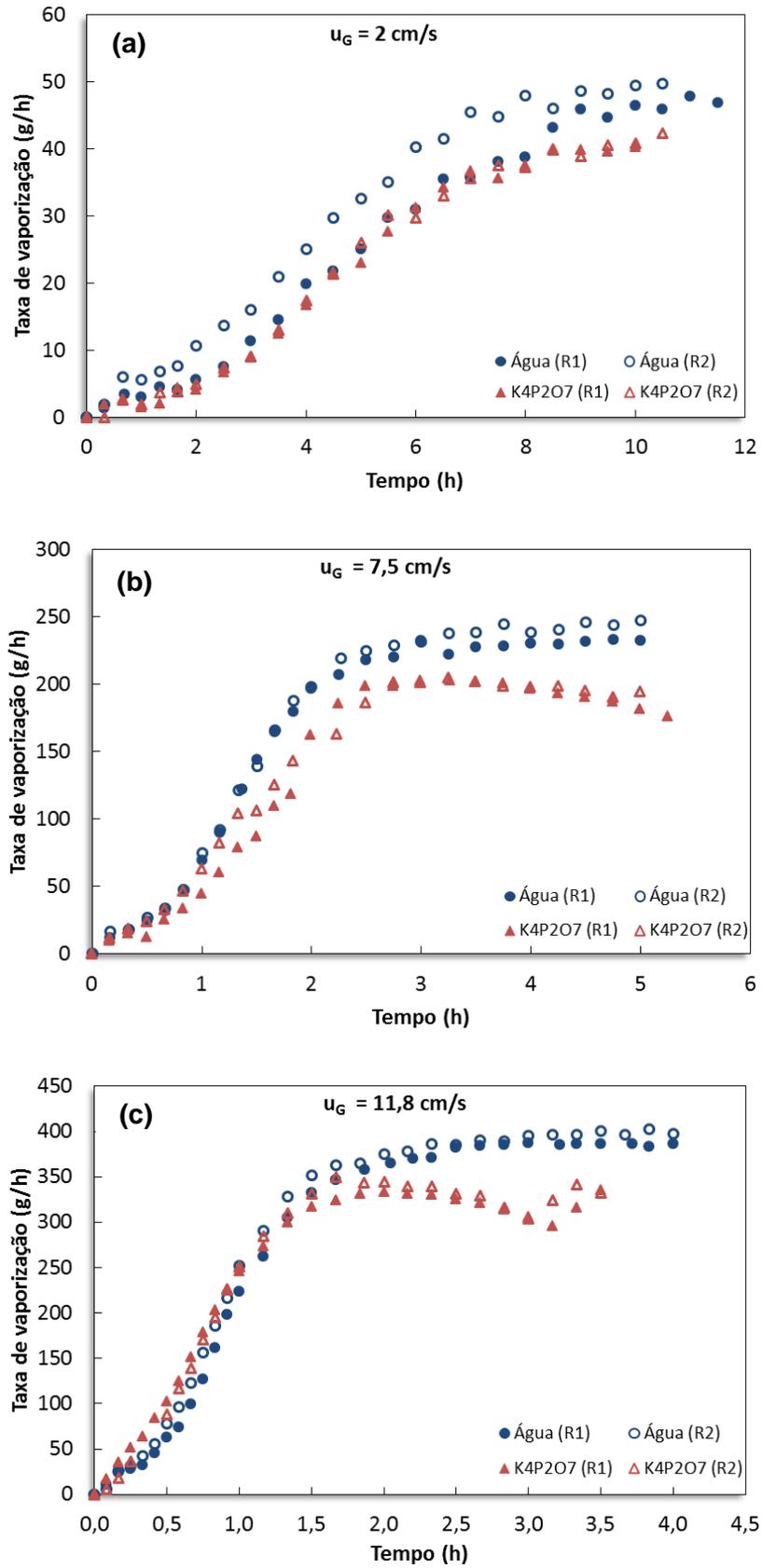


Figura 4.28: Taxa de vaporização para velocidade superficial de (a) 2 cm/s, (b) 7,5 cm/s e (c) 11,8 cm/s.

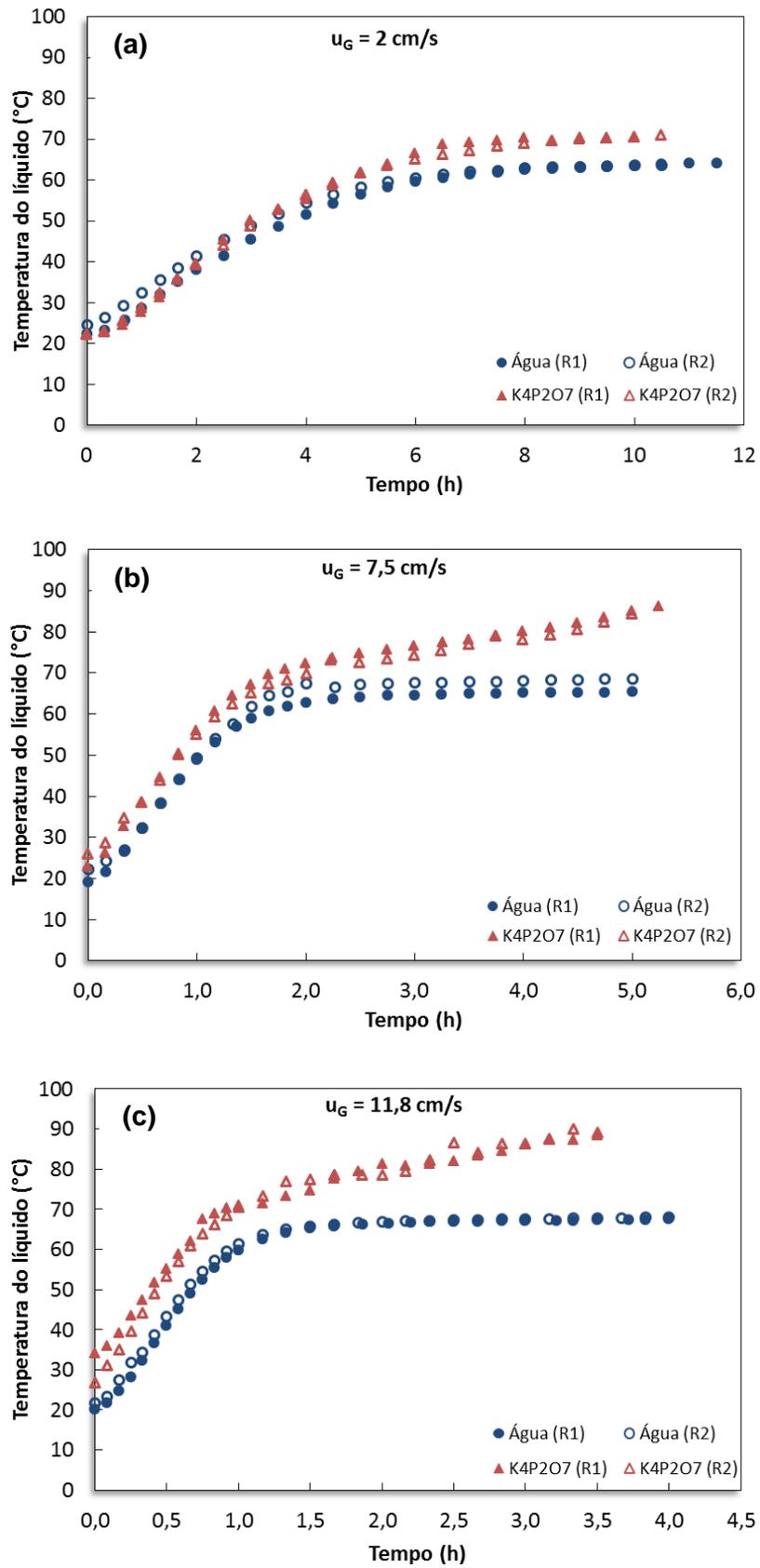


Figura 4.29: Temperatura da fase líquida para velocidade superficial de: 2 cm/s (a), 7,5 cm/s (b) e 11,8 cm/s (c).

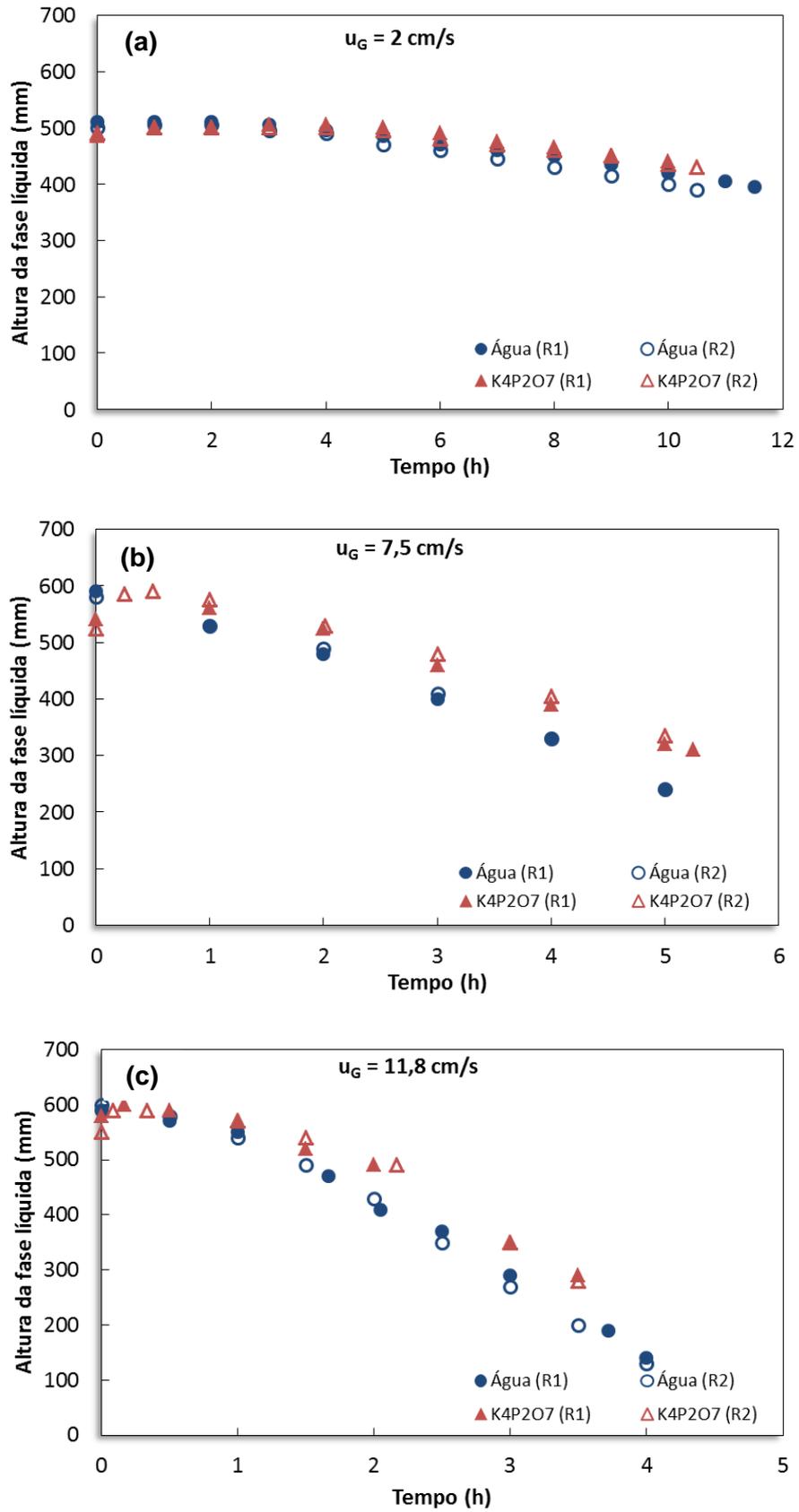


Figura 4.30: Altura da fase líquida (mm) para velocidade superficial do gás de: 2 cm/s (a), 7,5 cm/s (b) e 11,8 cm/s(c).

Para os ensaios realizados com água pura, independentemente da velocidade superficial do ar que entrou na coluna, foi possível atingir um estado quase estacionário, a partir do qual a taxa de evaporação se manteve praticamente constante. Além disso, quanto maior a velocidade superficial, mais rápido tal estado foi alcançado. Um acréscimo na velocidade produziu, ainda, uma elevação da taxa de vaporização em regime pseudoestacionário. Este efeito constitui uma consequência direta da maior quantidade de energia disponível por unidade de tempo com o aumento da vazão de gás (RIBEIRO e LAGE, 2004).

Durante os experimentos realizados com a velocidade superficial do gás de 2 cm/s, apesar de a temperatura da fase líquida durante a evaporação de água ter sido significativamente menor do que aquela resultante para a solução de pirofosfato de potássio, não foi observada diferença significativa para a taxa de evaporação, conforme apresentado na Tabela 4.15. No entanto, a taxa de evaporação está diretamente relacionada com o equilíbrio líquido vapor dentro da coluna e esse, consequentemente, com a temperatura da fase líquida. Sendo assim, entendeu-se que a análise estatística não identificou diferença significativa para a taxa de evaporação na menor velocidade em virtude do erro experimental alto, que foi de 12,7% e 10,6% para água e pirofosfato de potássio, respectivamente. Para as velocidades maiores, a taxa de evaporação das soluções de pirofosfato de potássio foi significativamente menor quando comparada à taxa de evaporação da água pura nas mesmas condições experimentais.

O aumento da viscosidade e da tensão superficial da solução em virtude do acréscimo de eletrólitos afeta diretamente o tamanho das bolhas de modo o aumentar o diâmetro médio das mesmas, influenciando a taxa de evaporação durante a evaporação por contato direto (JAMIALAHMADI *et al.*, 2001). Porém, a influência do soluto presente, sobre o equilíbrio líquido vapor no interior da coluna, é o principal responsável pela variação causada na taxa de evaporação da solução de pirofosfato de potássio quando comparada com aquela obtida com água pura. A presença de um soluto provoca a diminuição da pressão de vapor e, quanto maior a concentração desse, menor será a pressão de vapor da solução, para uma determinada temperatura. Como consequência, a temperatura da fase líquida também foi alterada, considerando a mesma velocidade superficial do gás, quando o sal estava presente (Figura 4.29).

Tabela 4.15: Taxa de vaporização (g/h), temperaturas da fase contínua (T_L) e dispersa (T_G) obtidas no processo de evaporação por contato direto para a água e para as soluções salinas.

Velocidade (cm/s)	Água	$K_4P_2O_7$
Taxa de vaporização (g/h)		
2	48,31±6,15 ^a	41,32±4,39 ^a
7,5	240,00±33,04 ^a	185,48±40,44 ^b
11,8	391,8±7,80 ^a	334,14±6,20 ^b
T_L fase líquida (°C)		
2	63,9±1,1 ^a	70,8±1,1 ^b
7,5	67,0±6,9 ^a	85,3±1,3 ^b
11,8	67,8±1,1 ^a	88,7±0,6 ^b
T_G entrada da coluna (°C)		
2	220±15 ^a	218±9 ^a
7,5	342±19 ^a	330±13 ^a
11,8	421±17 ^a	405±22 ^a
T_G saída da coluna (°C)		
2	64,3±0,9 ^a	60,7±0,6 ^b
7,5	68,3±0,6 ^a	64,1±3,9 ^b
11,8	70,3±4,7 ^a	68,1±0,9 ^a

Letras diferentes (na mesma linha) significam diferença estatística, considerando nível de confiabilidade de 95%.

Ainda para as soluções de pirofosfato de potássio foi observado que a partir de um dado momento, a taxa de evaporação novamente passou a aumentar com o tempo. Esse fenômeno foi mais evidente durante o estudo da velocidade superficial de gás de 11,8 cm/s, porém, também foi perceptível ao final do experimento aplicando a velocidade de 7,5 cm/s. De fato, foi observado que no momento em que houve nova elevação da taxa de evaporação, o ar atravessava a fase contínua na forma de “bolsões de ar”, de forma que o regime era “slug”. Duas hipóteses podem estar relacionadas à elevação da taxa de evaporação em função do novo regime de escoamento. A primeira diz respeito à possibilidade desses bolsões terem provocado constantes variações de pressão no interior da coluna e dos condensadores, drenando o água que ficava acumulada nas curvas da serpentina do condensador, gerando um falso acréscimo na taxa de evaporação. Uma segunda hipótese seria a geração de uma zona de “mist” ou névoa, a qual provocou respingos da solução de sal sobre a parede interna da coluna, aumentando a taxa de vaporização.

A Figura 4.31 mostra a concentração de sal presente na coluna à medida que o processo evoluiu. Para as temperaturas de 80°C e 90°C, a solubilidade do pirofosfato de potássio em água é igual a 285,2 e 292,4 g/100g de água, respectivamente (MICHAELS e JOHNSON, 1998). Pode-se perceber que durante a evaporação na velocidade mais alta, a quantidade de sal ultrapassou muito a concentração de saturação, resultando em uma mistura extremamente viscosa e com particulados, o que provocou a transição para o regime “slug”.

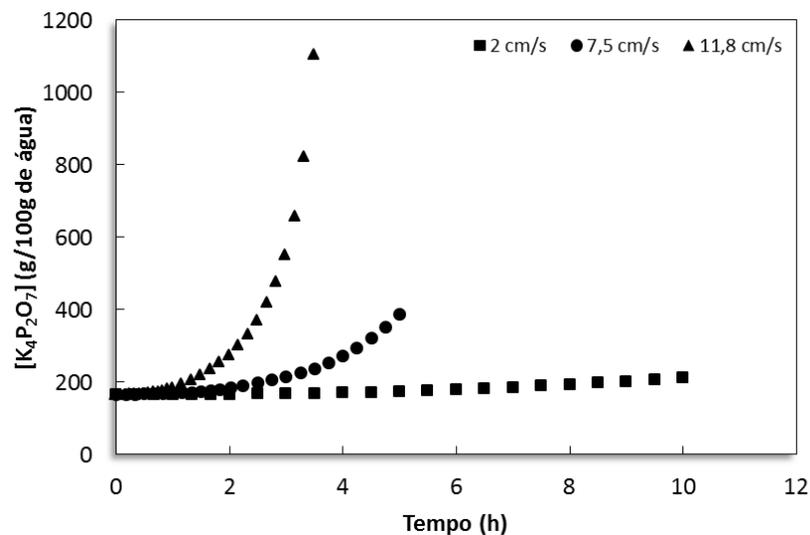


Figura 4.31: Concentração de sal presente na coluna durante a evaporação por contato direto para as velocidades superficiais de gás estudadas.

RIBEIRO e LAGE (2004) avaliaram as velocidades superficiais de 2,2, 4,4, 6,6 e 12,1 cm/s, as quais resultaram em 45, 90, 145 e 300 g/h de taxa de evaporação para água, respectivamente. Os resultados encontrados para água no presente trabalho foram um pouco superiores àqueles encontrados por RIBEIRO e LAGE (2004), uma vez que estes trabalharam com temperaturas mais baixas de entrada do gás na coluna (entre 215 e 321°C), enquanto que nesse a temperatura variou entre 220 e 421°C. Apesar disso, os resultados encontrados aqui seguiram o mesmo comportamento com a velocidade superficial que os de RIBEIRO e LAGE (2004).

Observou-se que a temperatura de equilíbrio da fase líquida (T_L) cresceu com o aumento da velocidade superficial (Figura 4.29 e Tabela 4.15). Esse fenômeno está relacionado com o aumento da pressão de operação do evaporador devido à maior perda de carga nos condensadores (RIBEIRO e LAGE, 2004). Além disso, verificou-se que a temperatura de equilíbrio da solução salina sempre foi significativamente maior

do que a temperatura de equilíbrio obtida na vaporização de água, considerando a mesma velocidade superficial.

A variação da temperatura da fase líquida entre as soluções pode ser atribuída ao levantamento ebulioscópico, uma vez que a presença de solutos diminui a pressão de vapor da solução, quando comparada com a pressão de vapor do solvente puro, aumentando, conseqüentemente, o ponto de ebulição da solução (GE e WANG, 2009). A elevação ebulioscópica pode ser definida por:

$$\Delta T_e = K_e \cdot m \cdot I \quad (4.12)$$

onde K_e é a constante ebulioscópica, característica do solvente, sendo que, para a água, a constante tem valor de 0,512 °C.kg/mol, m é a molalidade do soluto e I é o fator de van't Hoff que representa o número de íons formados a partir da dissociação do soluto em questão. Para o caso de soluções de pirofosfato de potássio o fator I tem valor igual a 5 (quatro íons K^+ e um íon $P_2O_7^{-4}$).

A Tabela 4.16 apresenta a elevação ebulioscópica (ΔT_e) da solução de pirofosfato antes de iniciar o borbulhamento e ao final do processo de concentração para cada velocidade superficial de gás estudada. O acréscimo de sal provocou elevação ebulioscópica de 12,86°C, atingindo até 23,78°C na condição de maior concentração. Esses resultados, junto com o aumento da pressão de operação, justificaram os valores mais altos para temperatura da fase líquida (T_L) encontrados para tal solução, conforme apresentado na Tabela 4.15.

Tabela 4.16: Elevação ebulioscópica da solução de pirofosfato de potássio.

	u_G (cm/s)	ΔT_e (°C)
Início		12,86±0,00
	2	14,65±0,14
Final	7,5	20,41±0,41
	11,8	23,78±0,05

Em relação à temperatura do gás na entrada da coluna, observou-se que a mesma não apresentou diferença significativa entre os experimentos, quando se avaliou a mesma velocidade de gás (Tabela 4.15). Isso já era esperado, uma vez que a única variável relacionada com a temperatura do gás na entrada na coluna era a própria vazão do gás. Ao mesmo tempo, uma vez que maiores vazões resultam em velocidades maiores, resultarão em coeficientes de transferência de calor maiores

dentro do tubo no interior do forno. Consequentemente, quanto maior a velocidade superficial do gás, mais eficiente foi a troca térmica entre o gás e as paredes da tubulação, o que resultou em maiores temperaturas do gás na entrada da coluna à medida que a velocidade superficial do mesmo era aumentada.

A temperatura do gás na saída da coluna se mostrou significativamente menor durante os testes utilizando solução de pirofosfato de potássio, exceto para a maior velocidade superficial do gás. Novamente, o erro experimental mais elevado foi responsável pela análise estatística não ter identificado diferença significativa nesse caso.

Comparando a temperatura do gás na saída da coluna e da fase líquida durante a evaporação de água foi evidente o equilíbrio líquido vapor, uma vez que elas foram iguais entre si. Durante a evaporação das soluções de pirofosfato de potássio, a temperatura do gás na saída da coluna foi significativamente menor que a temperatura da fase líquida. Apesar de a Tabela 4.15 não apresentar a análise estatística entre essas temperaturas, a mesma foi realizada e não foi observada diferença entre os valores em questão.

Devido à elevada viscosidade da solução de pirofosfato de potássio, o borbulhamento de ar resultava em respingos da solução em parte da borda livre da coluna, ou seja, na parede interna entre o limite da fase líquida e o topo da coluna. A solução presente na parede devido aos respingos ocasionou, consequentemente, a queda da temperatura do gás no topo da coluna, uma vez que ele perdia energia na forma de calor latente para essa camada de líquido respingada.

4.4 INTEGRAÇÃO DO PROCESSO

A evaporação osmótica é uma tecnologia com um potencial interesse para concentração em baixas temperaturas de sucos tropicais e extratos de plantas, uma vez que mantém as características físico-químicas, bioquímicas, nutricionais e sensoriais. No entanto, diversos autores afirmaram a necessidade de um estudo econômico para avaliar o impacto dessa tecnologia no custo final do produto (KUJAWSKI *et al.*, 2013, CISSÉ *et al.*, 2011, RODRIGUES *et al.*, 2004).

A análise energética representa uma parte necessária para se realizar a análise da viabilidade econômica de um processo e, neste trabalho, avaliou-se a integração do processo pela análise da viabilidade energética do mesmo. Essa foi determinada comparando a energia necessária para concentrar uma determinada massa de suco pelo processo de evaporação térmica (processo tradicional) e pelo processo combinando evaporação osmótica para concentração do suco e evaporação por contato direto para regeneração da solução hipertônica.

4.4.1 Correlações utilizadas

Uma vez que não foram encontrados dados suficientes na literatura para prever todas as propriedades físicas do suco de laranja e da solução de pirofosfato de potássio necessárias para os cálculos de gastos energéticos nos diferentes processos, adotaram-se como padrão as propriedades físicas da água pura.

4.4.1.1 Calor específico

Considerando os dados apresentados por PERRY *et al.* (1997), o calor específico da água em kJ/kg.K em função da temperatura absoluta, para a faixa de 273,15 K a 423,15 K pode ser expressa conforme a equação (4.13)

$$C_p = 1E10^{-5}T^2 - 0,0070T + 5,2454 \quad (4.13)$$

4.4.1.2 Entalpia de vaporização

A partir dos dados reportados por MARSH (1987) foi possível expressar a entalpia de vaporização (ΔH_w) em kJ/kg da água em função da temperatura absoluta (T) variando entre 273,15 K e 473,15 K, considerando pressão atmosférica, conforme equação (4.14):

$$\Delta H_w = -0,0036T^2 - 0,0517T + 2782,6 \quad (4.14)$$

4.4.1.3 Calor latente e sensível

A energia necessária para aquecer ou resfriar uma corrente líquida (calor sensível) foi quantificada a partir da equação (4.15), na qual (\dot{Q}) é a taxa de calor em kJ/h adicionada ou retirada de uma corrente com vazão mássica (\dot{m}), enquanto que (T_f) e (T_i) representam a temperatura após e antes a troca térmica em questão.

$$\dot{Q} = \dot{m}C_p(T_f - T_i) \quad (4.15)$$

A equação (4.16), por sua vez, apresenta a relação utilizada para determinar a quantidade de energia por unidade de tempo (\dot{Q}) envolvida na vaporização ou condensação (calor latente) da corrente de vazão mássica (\dot{m}) em análise.

$$\dot{Q} = \dot{m}\Delta H_v \quad (4.16)$$

4.4.2 Condição estudada

VIEIRA *et al.* (2010) avaliaram algumas características físico-químicas ao longo do processo de concentração por evaporação térmica de suco de laranja. Amostras de suco foram coletadas em 7 pontos ao longo da linha de produção de suco de laranja de uma empresa localizada no estado de São Paulo, conforme apresentado na Figura 4.32. As amostras eram compostas de uma mistura de 4 variedades: Hamlin, Pera, Natal e Valência. Esses autores observaram uma diferença significativa na quantidade de sólidos solúveis presente nas amostras coletadas nos diferentes estágios de concentração. Imediatamente após a extração, o suco tinha 10,5 °Brix. A filtração não afetou significativamente o conteúdo de sólidos solúveis, no entanto, após a centrifugação existiu uma queda significativa no total de sólidos. Durante a filtração foi removido pedaços de sementes, resíduos de membranas, fragmentos da pele e partículas mais grosseiras da polpa. Na centrifugação, partículas menores da polpa foram removidas, contribuindo para o menor conteúdo de sólidos finais. Durante o primeiro estágio de concentração, houve pequena variação na concentração de sólidos solúveis. Na verdade, o suco foi primeiramente aquecido principalmente para inativar as enzimas naturais tais como as pectinases e para reduzir os microrganismos patogênicos. Após, o suco seguiu para o segundo estágio, atingindo 22,7 °Brix, chegando a 68,2 °Brix no final do terceiro estágio. Para finalizar, óleos essenciais e suco fresco foram incorporados ao suco concentrado para recuperação das

características sensoriais perdidas durante a concentração e para padronizar a concentração de sólidos solúveis em 65 °Brix, respectivamente.

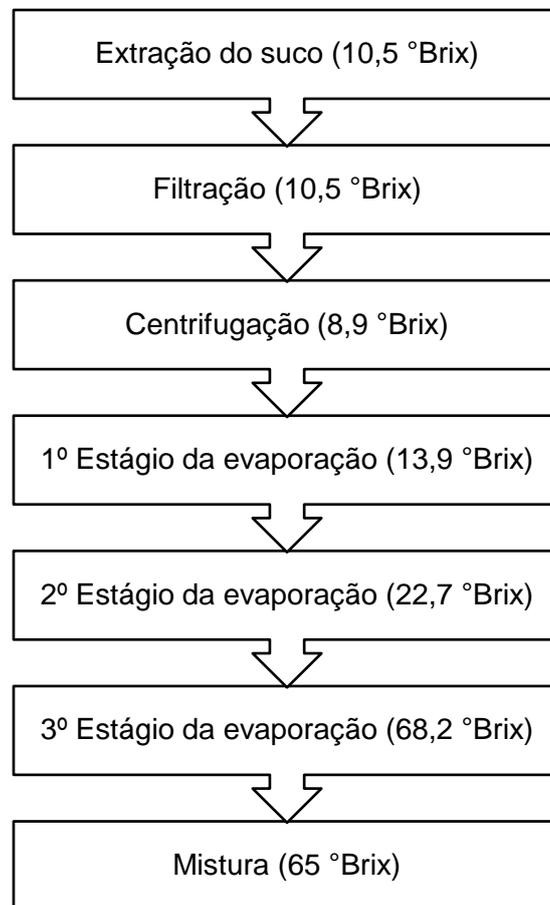


Figura 4.32: Etapas do processo de concentração de suco de laranja avaliadas por VIEIRA *et al.* (2010).

A partir dos dados apresentados por VIEIRA *et al.* (2010) foram determinadas as condições para comparação dos gastos energéticos dos diferentes processos de concentração (evaporação térmica e evaporação osmótica combinada com evaporação por contato direto). Foi considerada uma produção de 1.000 kg/h de suco concentrado (\dot{m}_{sc}) a 68,2 °Brix ($C_{ss}^{out}=0,682$), obtidos a partir de suco fresco a 8,9 °Brix ($C_{ss}^{in}=0,089$), conforme apresentado na Figura 4.33. Uma vez que o suco fresco passa por uma etapa de centrifugação, considerou-se que os sólidos presentes no suco que chega à etapa de concentração consistiam apenas de sólidos solúveis. A partir dessas considerações, aplicando o balanço de massa global para os sólidos solúveis, conforme equações (4.12) e (4.18), foi necessária uma vazão mássica de suco fresco a ser concentrada (\dot{m}_{sf}) de 7.662,9 kg/h. Dessa quantidade, 6.662,9 kg/h era

equivalente à água que deveria ser evaporada (M^{ev}), definida pela equação (4.19). O suco fresco foi considerado estar a 20°C e o suco concentrado ao final do processo a 5°C.

$$\dot{m}_{ss}^{out} = \dot{m}_{ss}^{in} \quad (4.17)$$

$$\dot{m}_{sf} C_{ss}^{in} = \dot{m}_{sc} C_{ss}^{out} \quad (4.18)$$

$$M^{ev} = \dot{m}_{\text{água}}^{in} - \dot{m}_{\text{água}}^{out} = \dot{m}_{sf}(1 - C_{ss}^{in}) - \dot{m}_{sc}(1 - C_{ss}^{out}) \quad (4.19)$$

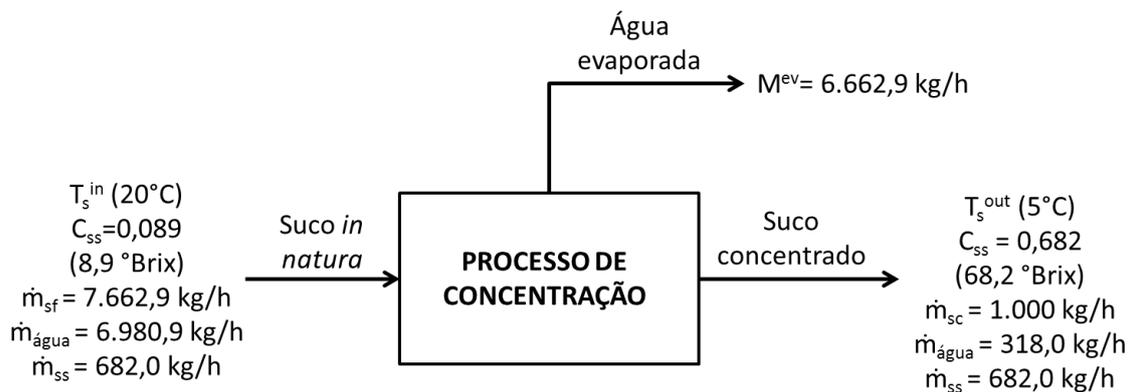


Figura 4.33: Condições gerais de concentração consideradas para análise energética dos diferentes processos de concentração.

4.4.2.1 Evaporação térmica

As condições específicas do processo de concentração por evaporação térmica estão presentes na Figura 4.34. Uma etapa de aquecimento e outra de resfriamento foram adicionadas. A primeira consistia em elevar a temperatura do suco até 65°C (temperatura de concentração considerada), enquanto que a segunda etapa de troca térmica consistia no resfriamento do suco concentrado até 5°C.

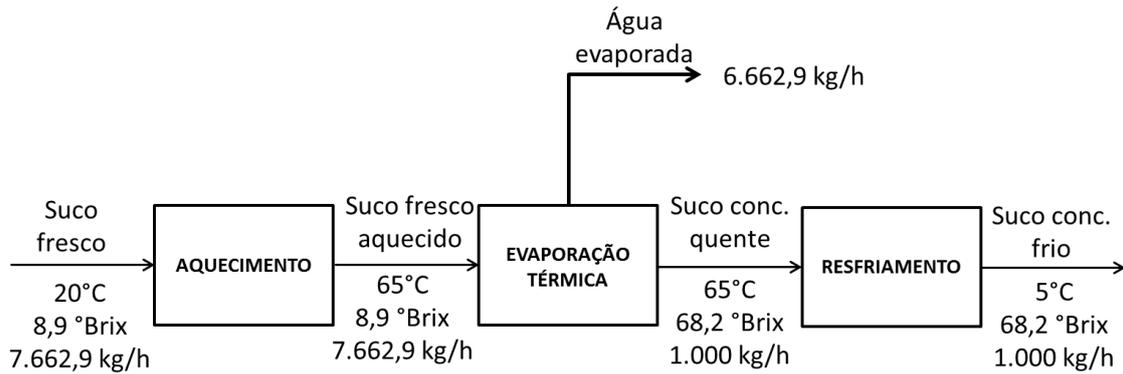


Figura 4.34: Condições do processo de concentração por evaporação térmica.

4.4.2.2 Processo proposto

A vazão de entrada da solução hipertônica concentrada na evaporação osmótica foi estimada em função da queda da atividade de água dessa solução devido à diluição da mesma à medida que o suco concentra. Na condição mais crítica, na qual a presença da solução osmótica não influencia no fluxo permeado, a atividade de água da solução hipertônica deve ser igual à atividade de água do suco concentrado. Nessa situação, a fugacidade da solução a ser concentrada e da solução extratora serão iguais, considerando a temperatura de operação igual para as duas soluções, de modo que a força motriz será nula, não havendo fluxo permeado. Sendo assim, estimou-se que a atividade de água da solução hipertônica na entrada da evaporação osmótica será mínima (solução saturada) e na saída ela deverá ser 50% menor que a atividade de água do suco concentrado a 68,2 °Brix.

A partir dos resultados encontrados anteriormente, a atividade de água em função da molalidade (m) das soluções de pirofosfato de potássio pode ser definida conforme equação (4.20). Para o suco a ser concentrado, a atividade de água foi aproximada àquela obtida para as soluções de sacarose, conforme equação (4.21).

$$a_w = \frac{1}{1 + 0,018(2,1291 + 0,0653m^{2,8817})m} \quad (4.20)$$

$$a_w = \frac{1}{1 + 0,018(0,5509 + 0,0012m^{3,8127})m} \quad (4.21)$$

A Figura 4.35 apresenta as concentrações e as atividades de água das correntes que passam pela evaporação osmótica. A partir das considerações feitas, a solução a ser concentrada entra na evaporação osmótica com atividade de água igual a 0,997 e sai concentrada com 0,827. Sendo assim, a solução hipertônica que deixa a

evaporação osmótica deve apresentar atividade de água igual a 0,413, retornando à evaporação osmótica com atividade de água igual a 0,267.

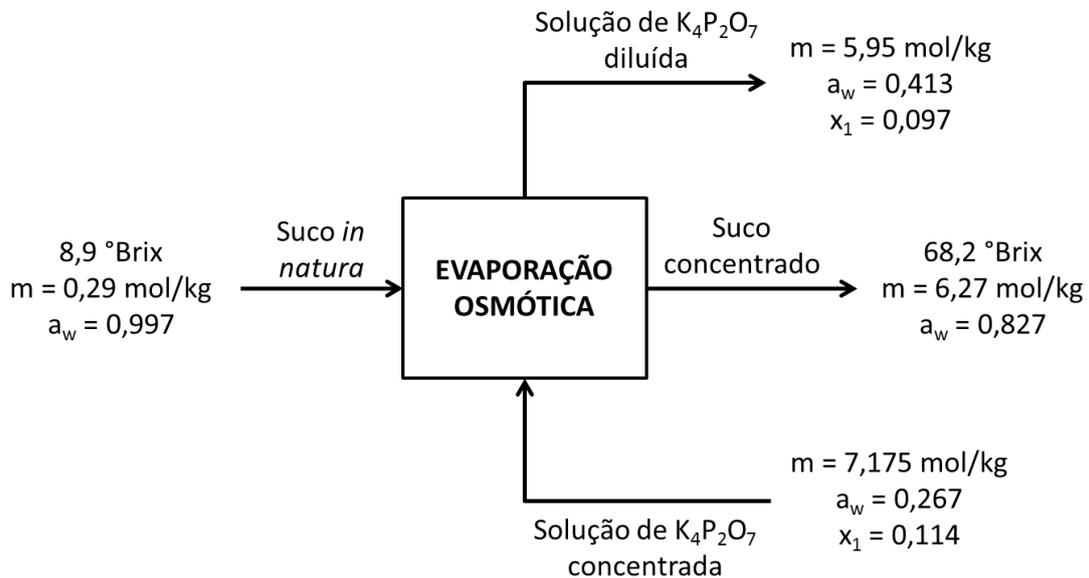


Figura 4.35: Concentrações e atividades de água das correntes que passam pela evaporação osmótica.

O balanço de massa global para a corrente de solução osmótica é dado pela equação (4.22), enquanto que o balanço de massa para o sal presente nessa solução é representado pela equação (4.23), onde (\dot{m}_{sal}^{out}) e x_1^{out} são, respectivamente, a vazão mássica e a fração molar da corrente de solução hipertônica diluída que sai da evaporação osmótica, (\dot{m}_{sal}^{in}) e x_1^{in} são, respectivamente, a vazão mássica e a fração molar da corrente de solução hipertônica concentrada que retorna à evaporação osmótica e M^{ev} é a vazão mássica de água que é extraída da solução a ser concentrada (suco).

$$\dot{m}_{sal}^{out} = \dot{m}_{sal}^{in} + M^{ev} \quad (4.22)$$

$$\dot{m}_{sal}^{out} x_1^{out} = \dot{m}_{sal}^{in} x_1^{in} \quad (4.23)$$

Combinando as equações (4.22) e (4.23) é possível determinar a vazão mássica de salmoura (equação (4.24)) que deve ingressar na evaporação osmótica de modo a garantir uma solução hipertônica com atividade de água no mínimo 50% menor que a atividade de água do suco concentrado que deixa a evaporação osmótica.

$$\dot{m}_{sal}^{in} = - \frac{M^{ev} x_1^{out}}{x_1^{out} - x_1^{in}} \quad (4.24)$$

Portanto, a vazão de solução hipertônica diluída que sai da evaporação osmótica é igual a 43196,7 kg/h, da qual, 6662,9 kg/h representa a quantidade de água que deve ser removida por meio da evaporação por contato direto, a fim de resultar em uma corrente de 36533,8 kg/h de solução hipertônica concentrada e uma corrente de 1000 kg/h de suco concentrado a 68,2 °Brix.

Durante a evaporação osmótica, a temperatura de entrada da solução hipertônica foi considerada igual a 20°C, enquanto que o suco a ser concentrado entrava na evaporação osmótica a 35°C. Essas condições de operação foram definidas a partir dos ensaios realizados anteriormente, uma vez que elas resultaram no melhor fluxo permeado.

Apesar de a membrana separar as duas correntes de solução que passam pela evaporação osmótica, ela não impede a transferência de calor entre essas soluções. Foi admitido que o tempo de residência dessas soluções na evaporação osmótica é suficiente para que as temperaturas das soluções nas saídas sejam iguais entre si (T^{out}). Sendo assim, as temperaturas de saída foram definidas em função da correlação apresentada na equação (4.25), na qual (\dot{Q}_{sal}^{aq}) é o calor sensível recebido pela solução que aquece (solução hipertônica) e (\dot{Q}_{suco}^{rf}) é o calor sensível cedido pela solução que resfria (suco).

$$\dot{Q}_{sal}^{aq} = -\dot{Q}_{suco}^{rf} \quad (4.25)$$

Aplicando a equação (4.15) na equação (4.25) é possível definir T^{out} , conforme a equação (4.26), onde a vazão mássica de cada solução é a média entre a sua vazão mássica que entra e que sai da evaporação osmótica. Uma vez que as propriedades físicas das duas correntes de solução foram consideradas iguais às da água, o calor específico nas diferentes soluções é muito próximo, de modo que foi eliminado da correlação. Sendo assim, a temperatura de saída das soluções na evaporação osmótica foi igual a 21,5°C.

$$T^{out} = \frac{\dot{m}_{sal} T_{sal}^{in} + \dot{m}_{suco} T_{suco}^{in}}{\dot{m}_{sal} + \dot{m}_{suco}} \quad (4.26)$$

Para a operação da coluna de evaporação por contato direto, foi considerada a condição que resultou na taxa de evaporação mais elevada nos experimentos anteriormente realizados. Nessa condição a temperatura da fase líquida se manteve

em aproximadamente 88°C. Dessa forma, além das etapas de aquecimento e resfriamento do suco, duas etapas de aquecimento e resfriamento da solução osmótica também foram adicionadas. A primeira etapa consistia em aquecer a solução hipertônica até a temperatura de operação da coluna de evaporação por contato direto. A etapa de resfriamento, por sua vez, consistia em resfriar a solução hipertônica até a temperatura de entrada na evaporação osmótica.

Uma análise prévia mostrou que, para as condições definidas, a energia requerida para aquecimento da solução osmótica diluída e o resfriamento da solução hipertônica concentrada representavam mais de 50% do total da energia gasta no processo como um todo. Concluiu-se, portanto, que a adição de uma etapa de integração energética entre as correntes de entrada e saída da solução hipertônica na evaporação por contato direto é fundamental.

A integração energética consiste na passagem das soluções em um trocador de calor, de modo que ocorra a troca de calor sensível entre a corrente quente e a fria. Para trocadores de calor do tipo casco-tubo é usual admitir uma temperatura de saída do fluido mínimo (aquele com menor produto entre vazão mássica e calor específico) igual a 10°C acima da temperatura de entrada do outro fluido. Nesse caso, o fluido mínimo é representado pela corrente de salmoura concentrada, que pode, então, ser resfriada de 88°C até 31,5°C, uma vez que a temperatura de entrada da corrente fria é igual a 21,5°C. A determinação da temperatura de saída da outra corrente pode ser obtida, portanto, por balanço térmico, de modo que a mesma foi igual a 69,3°C, considerando o calor específico igual para as duas soluções.

A Figura 4.36 apresenta o processo proposto acrescido da etapa de troca de calor entre as correntes de entrada e saída de solução hipertônica da evaporação por contato direto.

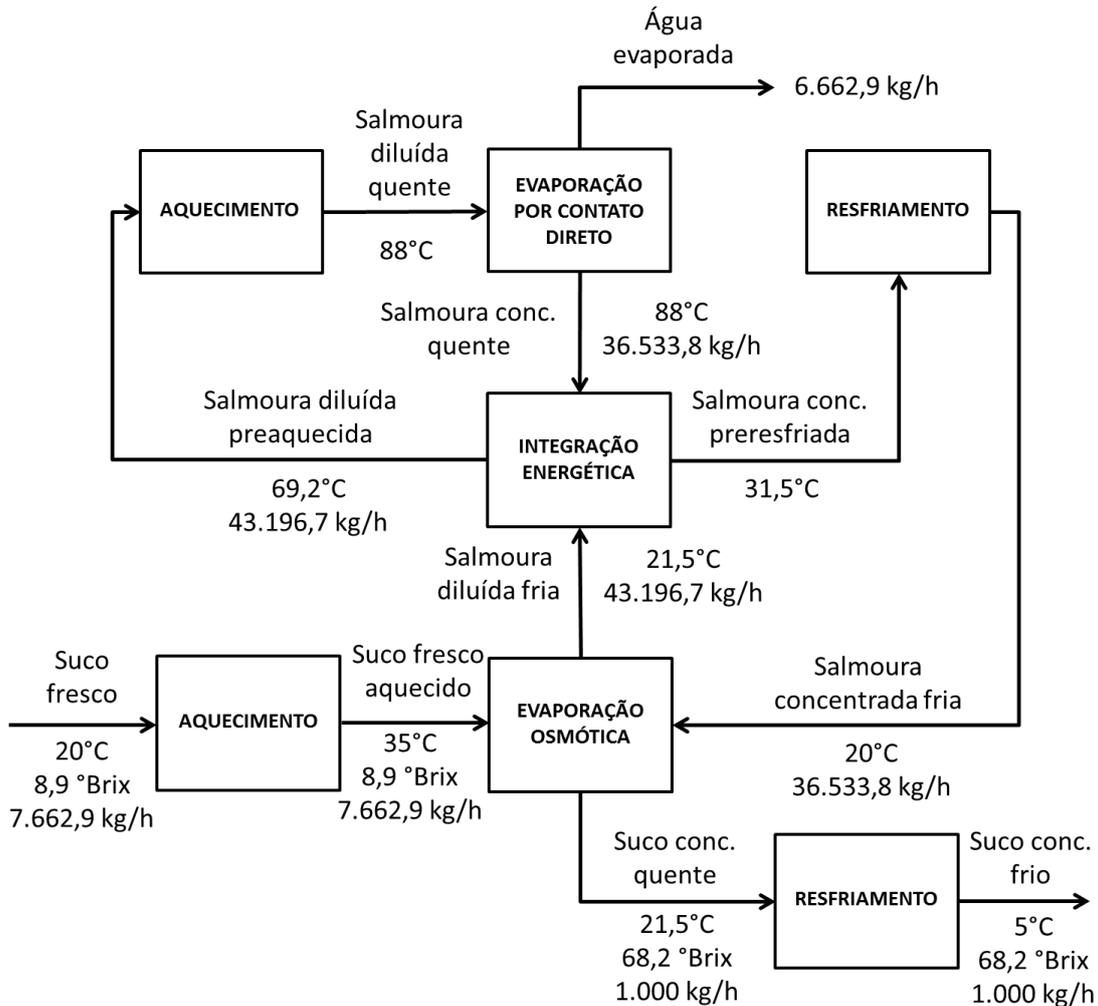


Figura 4.36: Condições do processo de concentração por evaporação osmótica combinada com evaporação por contato direto.

4.4.3 Análise energética

As seguintes considerações foram feitas para a avaliação energética dos diferentes processos:

- A evaporação térmica foi assumida com 85% de eficiência energética, baseada nos resultados apresentados por BALKAN *et al.* (2005), durante avaliação do desempenho de um evaporador de triplo efeito durante concentração de suco de laranja;
- A evaporação por contato direto foi considerada com 95% de eficiência energética, conforme reportado por RIBEIRO e LAGE (2005);
- A caldeira para geração de vapor foi considerada utilizando gás natural como combustível. Nesse caso, o rendimento da mesma, segundo

NOGUEIRA *et al.* (2005) varia entre 80% e 90%. Sendo assim, para os presentes cálculos, o rendimento da caldeira foi estimado em 85%.

- Para as trocas térmicas que utilizaram vapor como fonte de energia foi considerado vapor saturado à pressão de 1 bar, o qual tem entalpia de vaporização de 2.257,92 kJ/kg e temperatura de saturação de 372,78 K (99,63°C) (PERRY *et al.*, 1997). Esse valor de pressão está próximo ao reportado por BALKAN *et al.* (2005) para aplicação de vapor no primeiro estágio de um evaporador de triplo efeito, durante a concentração de suco de laranja;
- O gás de combustão foi considerado como sendo gerado a partir da queima de gás natural leve, o qual apresenta entalpia de combustão igual a $5,2 \times 10^4$ kJ/kg a 298,15 K (PERRY *et al.*, 1997);
- Os sistemas de resfriamento foram considerados operando por meio de energia elétrica, de modo que a energia a ser retirada da solução para resfriamento foi convertida em kWh. Além disso, para grandes unidades de refrigeração usando energia elétrica é usual assumir um coeficiente de desempenho (COP) igual a 3, ou seja, a energia elétrica consumida foi considerada igual a 1/3 da energia térmica removida.
- O custo da energia elétrica foi considerado igual a R\$0,39231/kWh (ANEEL, 2014), que corresponde à tarifa industrial praticada pela distribuidora de energia elétrica Light no estado do Rio de Janeiro;
- O custo do gás natural foi considerado igual a R\$1,1320/m³ (FENOSA, 2014), que corresponde à tarifa industrial para consumo acima de 3 milhões de m³/mês, praticado pela distribuidora de gás natural Fenosa, no estado do Rio de Janeiro;
- O custo da geração de vapor foi considerado a partir da equação (4.27) relatada por NOGUEIRA *et al.* (2005), aplicada a uma caldeira que opera com gás natural. Para gás natural, o custo do m³ ($Custo_{comb}$) foi igual a R\$1,1320 (FENOSA, 2014), a entalpia do vapor saturado (H_v) para pressão de operação de 1 bar é de 2.257,92 kJ/kg, o poder calorífico inferior do gás natural (PCI_{comb}) é 38.309,70 kJ/m³. O rendimento da caldeira ($\eta_{caldeira}$) foi previamente considerado como 85%. Aplicando a equação (4.27), chegou-se a um custo de geração de vapor igual a R\$0,0785/kg de vapor.

$$Custo\ do\ vapor = \left(\frac{Custo_{comb} H_v}{PCI_{comb} \eta_{caldeira}} \right) \quad (4.27)$$

A Tabela 4.17 apresenta a energia requerida em cada etapa da concentração térmica, assim como o custo total resultante e na Tabela 4.18 estão presentes as mesmas variáveis, porém para o processo proposto. Durante a concentração térmica, a evaporação propriamente dita foi a etapa com maior consumo de energia. Da mesma forma, no processo proposto a etapa que dependia de energia térmica (evaporação por contato direto da salmoura) foi responsável pelo maior custo energético.

Tabela 4.17: Energia e custo envolvidos nas etapas da evaporação térmica.

Etapa	Energia envolvida (kJ/h x 10 ⁶)	Fonte de energia		Custo total
		Tipo	Consumo	
Aquecimento do suco fresco	1,39	Vapor	615,80 kg	R\$ 48,34
Evaporação térmica do suco	18,45	Vapor	8.170,46 kg	R\$ 641,32
Resfriamento do suco concentrado	0,24	Energia elétrica	22,43 kWh	R\$ 7,37
TOTAL	20,08			R\$ 697,03

Tabela 4.18: Energia e custo envolvidos nas etapas do processo proposto.

Etapa	Energia envolvida (MJ/h)	Fonte de energia		Custo total
		Tipo	Consumo	
Aquecimento do suco fresco	0,46	Vapor	205,91 kg	R\$ 16,16
Evaporação osmótica do suco	--	--	--	--
Resfriamento do suco concentrado	0,07	Energia elétrica	6,19 kWh	R\$ 2,04
Aquecimento da solução osmótica	3,25	Vapor	1.439,82 kg	R\$ 113,02
Evaporação por contato direto da solução osmótica	15,29	Gás de combustão	417,47 m ³	R\$ 472,58
Resfriamento da solução osmótica	1,70	Energia elétrica	157,01 kWh	R\$ 51,61
TOTAL	20,77			R\$ 655,41

Em linhas gerais, o custo envolvido com energia representou R\$0,70/kg de suco concentrado pelo método de concentração térmica, enquanto que no processo proposto esse custo foi igual a R\$0,66/kg. Em função das considerações feitas, pode-

se assumir que não há diferença significativa entre os custos energéticos operacionais entre os processos avaliados. Vale salientar que o uso de gás natural como fonte de energia para a evaporação por contato direto foi tomada como base apenas para os cálculos. O ideal para este processo seria utilizar os gases de exaustão do processo industrial, tais como aqueles liberados por caldeiras ou qualquer outro equipamento ou etapa que gere uma corrente gasosa com temperatura elevada. Uma vez que a etapa de evaporação por contato direto possa ser feita com gases residuais, os custos com a recuperação da solução hipertônica poderão ser drasticamente reduzidos.

KUJAWSKI *et al.* (2013) afirmaram que o problema da evaporação osmótica é o reuso da solução hipertônica, porém, essa tecnologia requer menos energia que o processo tradicional de evaporação. No entanto, a partir dos resultados encontrados durante a análise energética dos diferentes processos, foi possível verificar que os gastos energéticos totais foram iguais, quando uma etapa de concentração térmica utilizando gás natural foi utilizada para regenerar a solução hipertônica. A vantagem do processo ora proposto é a possibilidade de uso de gases de exaustão como fonte térmica para regeneração da solução osmótica, de modo a diminuir os gastos. Além disso, a aplicação da evaporação osmótica como técnica de concentração de suco de frutas elimina a necessidade de uma etapa adicional de recuperação dos compostos voláteis, essencial durante a evaporação térmica do suco. Sendo assim, a qualidade final do produto obtido por meio da evaporação osmótica pode ser maior, conforme já verificado por AGUIAR *et al.* (2012) e KOZÁK *et al.*, (2008).

4.4.4 Área das Unidades de Concentração

Para finalizar a avaliação da integração do processo ora proposto, fez-se uma estimativa da área de membrana para a evaporação osmótica e da área da seção reta do evaporador por contato direto necessárias para se obter a produção de suco de laranja concentrado na vazão mássica de 1.000 kg/h e concentração de sólidos solúveis equivalente a 68,2 °Brix, conforme inicialmente considerado. Esse procedimento foi feito com o intuito de verificar se o tamanho dos equipamentos seria factível. A Tabela 4.19 apresenta os dados levados em consideração nessa análise.

Em relação à evaporação por contato direto, a taxa de evaporação foi considerada igual à obtida na melhor condição de evaporação, ou seja, na maior velocidade superficial do gás. Nesse caso, foi possível atingir a taxa de evaporação de 334 g/m²h, equivalente a 79,8 kg/m²h, uma vez que a área da seção reta da coluna utilizada era de 4,19x10⁻³ m². Sendo assim, uma área total de 83,5 m² para

evaporação por contato direto seria necessária, equivalente a uma coluna com diâmetro de 10,3 m, caso fosse utilizada apenas uma coluna durante o processo. No entanto, a aplicação de gás de combustão pode fornecer taxa de evaporação mais elevada. BURDICK *et al.* (1949) obtiveram taxa de evaporação entre 30,7 e 4275 kg/m²h durante a concentração de licor de casca de frutas cítricas em uma unidade industrial operando com gás de combustão. DURKEE e LOWE (1973), durante recuperação de salmoura utilizada na produção de pickles, por meio da evaporação por contato direto com gás de combustão, encontraram taxa de evaporação de 230,8 kg/m²h. Sendo assim, uma vez que a taxa de evaporação obtida por meio do uso de gases de combustão pode ser mais elevada, a área da seção reta necessária para evaporação por contato direto será menor.

Para a evaporação osmótica, considerando o melhor fluxo permeado obtido (1,46 kg/m²h), seriam necessários, aproximadamente, 4.600 m² de área de membrana. Membranas do tipo fibra oca tem densidade de empacotamento, ou seja, a relação entre a área de membrana disponível para permeação e o volume do módulo, na ordem de 1.000 m²/m³ (HABERT *et al.*, 2006). Os módulos utilizados nos experimentos desse trabalho tinham densidade de empacotamento igual a 578 m²/m³. Considerando essa mesma relação, para a produção de 1.000 kg/h de suco concentrado, seria necessário um volume equivalente a, aproximadamente, 8 m³.

Tabela 4.19: Dados das etapas de evaporação do processo ora proposto.

Parâmetro	Evaporação osmótica	Evaporação por contato direto
Massa de água a ser evaporada (kg/h)	6.662,9	6.662,9
Taxa de evaporação (kg/m ² h)	1,46	79,8
Área necessária (m ²)	4.563,6	83,5

Uma ideia inicial para o arranjo entre as unidades de evaporação osmótica e evaporação por contato direto está representada na Figura 4.37. Nessa, os módulos de membranas estão arranjados de acordo com a denominação conhecida por “árvore de natal”, no qual o número de módulos em cada estágio deve ser menor que no estágio anterior, ideal para sistemas contínuos (HABERT *et al.*, 2006). Para cada estágio da evaporação osmótica há um evaporador por contato direto para regenerar a solução hipertônica respectiva a cada estágio. Dessa forma, o tamanho de cada unidade de evaporação por contato direto depende do volume a ser concentrado e da

diluição da solução hipertônica em cada estágio da evaporação osmótica, totalizando, portanto, uma área menor ou igual a 83,5 m².

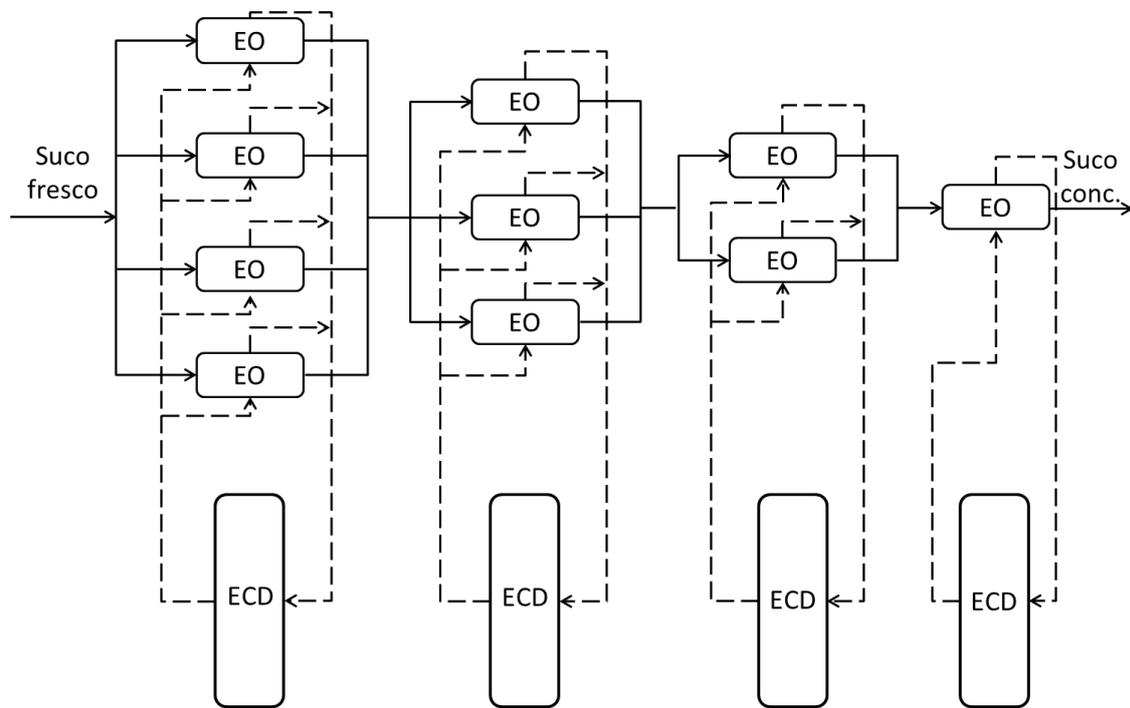


Figura 4.37: Arranjo entre as unidades de evaporação osmótica e evaporação por contato direto.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

Algumas propriedades físicas das soluções aplicadas nesse trabalho foram estudadas. O índice de refração, a atividade de água e a condutividade elétrica em função da concentração foram definidos, uma vez que essas são as principais propriedades utilizadas para avaliar o processo. O índice de refração e a atividade de água podem ser utilizados para acompanhar a evolução da concentração das soluções. A condutividade elétrica, por sua vez, representa a principal ferramenta para avaliar a efetividade do processo no que diz respeito à integridade da membrana e à intrusão de líquido nos poros, com consequente contaminação da solução de alimentação com sal proveniente da solução osmótica. Correlações para a viscosidade e densidade em função da temperatura e da concentração também foram obtidas.

Apesar de o cloreto de cálcio ser o sal mais estudado na literatura e que tem demonstrado os melhores resultados em relação ao fluxo permeado obtido, utilizou-se o pirofosfato de potássio como agente osmótico. Isso porque a aplicação de cloreto de cálcio impossibilita o uso de gases de combustão na etapa de regeneração da solução hipertônica devido à presença de gás carbônico. Além disso, os testes preliminares aplicando cloreto de sódio, cloreto de cálcio e pirofosfato de potássio como agentes osmóticos demonstraram que o pirofosfato de potássio pode resultar em fluxo permeado semelhante ao obtido com cloreto de cálcio.

Para a avaliação da evaporação osmótica foi montado um sistema exclusivo de evaporação, o qual era dotado de controle de vazão e temperatura, tanto da solução de alimentação (solução a ser concentrada) quanto da solução extratora (solução osmótica). Como a literatura era pobre no que diz respeito a estudos avaliando a influência de diferentes condições de operação sobre o fluxo permeado aplicando solução extratora de pirofosfato de potássio, a efeito da temperatura e da velocidade de escoamento de cada solução foi estudo. Os resultados encontrados demonstraram que, para as condições avaliadas, apenas a temperatura da solução de alimentação teve efeito significativo sobre o fluxo permeado. Sendo assim, um gradiente de temperatura entre a solução de alimentação e a solução osmótica de 15°C foi definido, resultando na melhor resposta para fluxo permeado, equivalente a $1,46 \pm 0,11 \text{ kg/m}^2\text{h}$.

Os resultados encontrados mostraram que a aplicação de gases de combustão como fonte energética para recuperação da solução hipertônica por meio da

evaporação por contato direto foi viável no que diz respeito à passagem de CO₂ pela membrana. Uma vez que a solubilidade desse gás na solução de sal concentrada foi muito baixa, a passagem do mesmo pela membrana não foi perceptível. Sendo assim, foi possível afirmar que a regeneração da solução salina por meio da evaporação por contato direto não representa fonte de contaminação da solução de alimentação com gás carbônico. Uma vez que foi observado esse comportamento para CO₂, acredita-se que outros gases de combustão apresentaram o mesmo comportamento, de modo a não prejudicar a qualidade do produto final.

Ainda na avaliação da evaporação osmótica foi estudada a perda e a passagem através da membrana de compostos voláteis responsáveis pelo aroma característico de suco de frutas (acetato de etila, butirato de etila, hexanal e linalol). Foram realizados testes com e sem ambientação do sistema experimental. Uma vez que a unidade tinha capacidade de processamento para apenas 1 litro de solução, o efeito da ambientação foi significativo em relação à perda de aromas. A perda foi avaliada utilizando a solução de pirofosfato de potássio e a solução de cloreto de sódio. Durante a concentração utilizando solução de cloreto de sódio foi verificada a presença de compostos voláteis nessa, sendo que o acetato de etila estava presente em maior concentração (2 µL/L). Ao mesmo tempo, durante a aplicação de pirofosfato de potássio nenhum traço dos compostos voláteis estudados foi encontrado na solução extratora. Esse comportamento foi justificado pela alta solubilidade do pirofosfato em água, o que reduziu drasticamente a solubilidade dos compostos voláteis na solução extratora. Concluiu-se, portanto, que a perda identificada ocorreu em virtude da adsorção dos compostos voláteis no material polimérico da unidade experimental e da membrana. Sendo assim, a evaporação osmótica aplicando esse sal tornou o processo mais atrativo no que diz respeito à qualidade sensorial que pode ser obtida com o produto final. Além disso, a perda de aromas durante a evaporação osmótica foi comparada com a perda que ocorreu durante a concentração por evaporação térmica. Mesmo ocorrendo perda significativa dos aromas para o sistema experimental de evaporação osmótica, essa foi significativamente menor do que a perda durante a evaporação térmica do suco, na qual houve 100% de redução dos compostos avaliados.

Para finalizar os ensaios com a evaporação osmótica, suco de laranja *in natura* foi concentrado para avaliar possíveis alterações entre o suco fresco e o suco reconstituído gerado a partir do concentrado obtido pelo processo. Apenas o parâmetro L* (luminosidade) e a atividade de água apresentaram diferença

significativa entre o suco fresco e o reconstituído. Porém, essa diferença provavelmente ocorreu devido às interações entre a água e os constituintes presentes no suco fresco. A estabilidade do ácido ascórbico, fator de qualidade importante, também foi avaliada durante a evaporação osmótica e não houve diferença significativa de concentração desse componente durante o processo.

Os ensaios durante a evaporação por contato direto tiveram como objetivo avaliar a influência da temperatura na regeneração da solução hipertônica. Os resultados foram comparados com a evaporação de água pura nas mesmas condições operacionais. Para a água foi possível atingir um estado quase estacionário, a partir do qual a taxa de evaporação se manteve praticamente constante, assim como a temperatura da fase líquida. Para as soluções de pirofosfato de potássio, a condição pseudoestacionário também ocorreu, mas à medida que a concentração avançou, a taxa de evaporação diminuiu e a temperatura da fase líquida aumentou. Isso ocorreu em função do aumento da concentração da solução osmótica, diretamente relacionado com o equilíbrio líquido vapor, alterando, portanto, as características do processo. No entanto, a regeneração da solução hipertônica por evaporação por contato direto se mostrou efetiva, obtendo-se taxas de evaporação compatíveis com os fluxos permeados obtidos durante a evaporação osmótica.

Um estudo da integração dos dois processos (evaporação osmótica e evaporação por contato direto) foi realizado comparando os gastos energéticos envolvidos durante a evaporação térmica do suco e aqueles decorrentes do processo ora proposto. Além de o processo ora proposto ter resultado em um custo energético igual ao do processo de evaporação térmica, ele não necessita de uma etapa adicional de recuperação dos compostos voláteis, necessária durante a concentração térmica. A comparação dos gastos energéticos entre os processos, apesar da simplicidade, uma vez que poucas variáveis foram levadas em conta, assim como as considerações feitas, serviu para mostrar que a combinação da evaporação osmótica para concentrar suco de frutas, combinando com evaporação por contato direto para regeneração da solução hipertônica tem potencial para aplicação em maior escala.

Para finalizar, uma vez que os resultados encontrados nesse trabalho demonstraram o potencial do processo proposto, foi gerado um pedido de patente (BR112014002287-9), intitulado “Processo de concentração de soluções líquidas combinando evaporação osmótica com evaporação por contato direto”. O referido pedido foi depositado no INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial), com data de depósito em 30/01/2014.

Em resumo, as contribuições originais deste trabalho foram:

- Correlações para o índice de refração, atividade de água e condutividade elétrica em função da concentração e para a densidade e viscosidade em função da concentração e temperatura da solução de $K_4P_2O_7$ foram definidas;
- O $K_4P_2O_7$ se mostrou um potencial substituto ao uso de cloreto de cálcio com agente osmótico;
- Apenas a temperatura da solução de alimentação teve efeito significativo sobre o fluxo permeado durante a EO utilizando $K_4P_2O_7$;
- Gás carbônico apresentou solubilidade muito baixa nas soluções de $K_4P_2O_7$, não havendo passagem do mesmo através da membrana;
- A aplicação de $K_4P_2O_7$ como agente osmótico resultou em menor perda de compostos voláteis;
- A EO não resultou em perdas significativas de ácido ascórbico e variações nas propriedades físico-químicas do suco *in natura*;
- A regeneração da solução osmótica por meio da ECD se mostrou efetiva, obtendo-se taxas de evaporação compatíveis com os fluxos permeados obtidos durante a EO;
- O processo ora proposto resultou em um custo energético igual ao do processo de evaporação térmica;
- Em função dos resultados encontrados, a combinação dos processos de EO e ECD tem potencial para aplicação em maior escala.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O processo de evaporação osmótica é bastante promissor no sentido de obter sucos concentrados com alta qualidade. Porém, os fluxos permeados obtidos ainda são baixos, o que exige área de membrana elevada, podendo dificultar a aplicação industrial do processo. Portanto, o desenvolvimento de membranas próprias para aplicação em processos de evaporação osmótica deve ser destacado. Membranas com alta porosidade e baixa espessura, mas que não permitam a intrusão de líquido em seus poros pode ser o caminho para a obtenção de fluxos permeados mais elevados, aumentando a atratividade do processo em questão.

A viabilidade da evaporação osmótica na produção de sucos de frutas com qualidade superior pode ser utilizada como ferramenta para o aproveitamento

industrial de diversas frutas tropicais originárias do Brasil e que são de pouco conhecimento. Portanto, o estudo da evaporação osmótica na produção de sucos concentrados para exportação, ou até mesmo para consumo interno, de cajá, bacuri, caraguatá, jaboticaba branca, guaraná, pitomba, bacupari, cruá, entre outras frutas pode ser estudada. Vale ressaltar que, devido às características das polpas obtidas dessas frutas, um tratamento enzimático das mesmas, previamente à concentração, far-se-á necessário a fim de extrair o suco da polpa.

Uma vez que o pirofosfato de potássio se mostrou um bom substituinte aos agentes osmóticos mais utilizados (cloreto de sódio e cloreto de cálcio) na evaporação osmótica, o estudo de diferentes parâmetros de processos fica como sugestão para trabalhos futuros. Dentre esses parâmetros, a aplicação de módulos de membrana com diferentes fatores de empacotamento, a fim de facilitar o escoamento das soluções, principalmente quando as mesmas estiverem mais concentradas, pode reduzir efeitos de polarização da concentração e temperatura, resultando em fluxos permeados melhores. A avaliação de diferentes concentrações da solução de pirofosfato de potássio também pode ser avaliada, comparativamente ao efeito das mesmas sobre as condições de escoamento.

Existe uma série de sais da mesma família do pirofosfato de potássio que também pode ser estudada como agente osmótico, tais como, monohidrogenopirofosfato de potássio ($K_3HP_2O_7$), dihidrogenopirofosfato de potássio ($K_2H_2P_2O_7$), ortofosfato de potássio (K_3PO_4), monohidrogenoortofosfato de potássio (K_2HPO_4) e dihidrogenoortofosfato de potássio ($KH_2P_2O_7$).

Após os testes iniciais feitos em laboratório, o passo seguinte é aplicar o processo em maior escala. Os resultados obtidos em escala piloto estão mais próximos do comportamento que o processo pode apresentar em escala industrial. Sendo assim, sugere-se a avaliação do processo ora proposto em escala piloto, principalmente no que se refere à perda de aromas durante a evaporação osmótica, uma vez que a aplicação de soluções saturadas de pirofosfato de potássio indicou que a perda de aromas para a solução osmótica não ocorre.

A literatura é rica em estudos aplicando a evaporação osmótica em processos de concentração, porém, todos são experimentos de curta duração (algumas horas). Sendo assim, a verdadeira durabilidade da membrana em relação ao *fouling* formado ainda é desconhecida. Experimentos de longa duração são necessários para avaliar o efeito da matéria orgânica sobre a membrana e a efetividade da mesma ao longo do tempo de uso.

Os estudos aqui realizados foram feitos com uma corrente de ar aquecida eletricamente, o que limitou a temperatura de estudo do gás de entrada na coluna. No entanto, a utilização de gases de combustão (oriundos da geração de vapor em caldeiras, por exemplo) pode fornecer maior quantidade de energia. Isso aumentará a taxa de evaporação do processo, que será necessária quando a evaporação osmótica for realizada em maior escala. Sendo assim, estudos utilizando os gases oriundos de um combustor ao invés de uma corrente de gás proveniente de um forno elétrico vêm contribuir para o aprimoramento do processo ora proposto, uma vez que não existe na literatura trabalhos utilizando essa tecnologia para concentrações de soluções de pirofosfato de potássio.

A análise da viabilidade energética é o primeiro passo para demonstrar o potencial econômico do processo sugerido. No entanto, uma análise mais detalhada envolvendo custos de capital e de produção pode ser efetuada, a fim de garantir a viabilidade econômica do processo em escala industrial.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGROANALYSIS, 2009, Disponível em: <http://www.agroanalysis.com.br/>. Acessado em: 15/04/2014.

AGUIAR, I. B., MIRANDA, N. G. M., GOMES, F. S., SANTOS, M. C. S., FREITAS, D. de G. C., TONON, R. V., CABRAL, L. M. C., 2012, "Physicochemical and sensory properties of apple juice concentrated by reverse osmosis and osmotic evaporation", **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 16, n. 1, pp. 137-142.

ALI F., DORNIER, M., DUQUENOY, A., REYNES, M., 2003, "Evaluating transfer of aroma compounds during the concentration of sucrose solutions by osmotic distillation in a batch-type pilot plant", **Journal of Food Engineering**, v. 60, n. 1, pp. 1-8.

ALPER N., BAHÇEÇI, S., ACAR, J., 2005, "Influence of processing and pasteurization on color values and total phenolic compounds of pomegranate juice", **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 29, n. 5-6, pp. 357-368.

ALVAREZ, E., SANJURJO, B., CANCELA, A., NAVAZA, J. M., 2000, "Mass transfer and influence of physical properties of solutions in a bubble column", **Chemical Engineering Research and Design**, v. 78, n. 6, pp. 889-893.

ALVES, V. D., COELHO, I. M., 2006, "Orange juice concentration by osmotic evaporation and membrane distillation: A comparative study", **Journal of Food Engineering**, v. 74, n. 1, pp. 125-133.

ALVES, V. D., KOROKNAI, B., BÉLAFI-BAKÓ, K., COELHO, I. M., 2004, "Using membrane contactors for fruit juice concentration", **Desalination**, v. 162, n. 1, pp. 263-270.

AMETA, R. K., SINGH, M., KALE, R. K., 2013, "Comparative study of density, sound velocity and refractive index for (water + alkali metal) phosphates aqueous systems at T = (298.15, 303.15, and 308.15) K", **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 60, n. 1, pp. 159-168.

ANEEL, 2014, disponível em: www.aneel.gov.br. Acessado em: 20/04/2014.

AOAC, 1997, **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists**, 16th ed., 3. rev., Gaithersburg.

BADU, B. R., RASTOGI, N. K., RAGHAVARAO, K. S. M. S., 2006, "Mass transfer in osmotic membrane distillation of phycocyanin colorant and sweet-lime juice", **Journal of Membrane Science**, v. 272, n. 1-2, pp. 58-69.

BADU, B. R., RASTOGI, N. K., RAGHAVARAO, K. S. M. S., 2008, "Concentration and temperature polarization effects during osmotic membrane distillation", **Journal of Membrane Science**, v. 322, n. 1, pp. 146-153.

BAGGER-JORGENSEN, R., MEYER, A. S., VARMING C., JONSSON, G., 2004, "Recovery of volatile aroma compounds from black currant juice by vacuum membrane distillation", **Journal of Food Engineering**, v. 64, n. 1, pp. 23-31.

BAILEY, A. F. G., BARBE, A. M., HOGAN, P. A., JOHNSON, R. A., SHENG, J., 2000, "The effect of ultrafiltration on the subsequent concentration of grape juice by osmotic distillation", **Journal of Membrane Science**, v. 164, n. 1-2, pp. 195-204.

BEHRENS, J. H., SILVA, M. A. A. P., WAKELING, I. N., 1999, "Avaliação da aceitação de vinhos brancos varietais brasileiros através de testes sensoriais afetivos e técnica multivariada de mapa de preferência interno", **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 2, pp. 214-220.

BÉLAFI-BAKÓ, K., KOROKNAI, B., 2006, "Enhanced water flux in fruit juice concentration: Coupled operation of osmotic evaporation and membrane distillation", **Journal of Membrane Science**, v. 269, n. 1-2, pp. 187-193.

BI, H. T., GRACE, J. R., 1996, "Regime transitions: analogy between gas-liquid co-current upward flow and gas-solid upward transport", **International Journal of Multiphase Flow**, v. 22 (sup), pp. 1-19.

BOUAIFI, M., HEBRARD, G., BASTOUL, D., ROUSTAN, M., 2001, "A comparative study of gas hold-up, bubble size, interfacial area and mass transfer coefficients in stirred gas-liquid reactors and bubble columns", **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 40, n. 2, pp. 97-111.

BUI, A. V., NGUYEN, H. M., 2004, "Prediction of viscosity of glucose and calcium chloride solutions", **Journal of Food Engineering**, v. 62, n. 4, pp. 345-349.

BUI, A. V., NGUYEN, H. M., JOACHIM, M., 2003, "Prediction of water activity of glucose and calcium chloride solutions", **Journal of Food Engineering**, v. 57, n. 3, pp. 243-248.

BUI, A. V., NGUYEN, H. M., JOACHIM, M., 2005, "Characterization of the polarizations in osmotic distillation of glucose solutions in hollow fiber module", **Journal of Food Engineering**, v. 68, n. 3, pp. 391-402.

BURDICK, E. M., ANDERSON, C. O., DUNCAN, W. E., 1949, "Application of submerged combustion to processing of citrus waste products", **Chemical Engineering Progress**, v. 45, n. 9, pp. 539-544.

CAMARASA E., VIAL, C., PONCIN, S., WILD, G., MIDOUX, N., BOUILLARD, J., 1999, "Influence of coalescence behavior of the liquid and gas sparging on hydrodynamics and bubble characteristics in a bubble column", **Chemical Engineering And Processing**, v. 38, n. 4-6, pp. 329-344.

CASSANO, A., DRIOLI, E., 2007, "Concentration of clarified kiwifruit juice by osmotic distillation", **Journal of Food Engineering**, v. 79, n. 4, pp. 1397-1404.

CASSANO. A., DRIOLI, E., GALAVERNA, G., MARCHELLI, R., DI SILVESTRO, G., CASAGNASSO, P., 2003, "Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane processes", **Journal of Food Engineering**, v. 57, n. 2, pp. 153-163.

CELERE, M., GOSTOLI, C., 2004, "Osmotic distillation with propylene glycol, glycerol and glycerol-salt mixtures", **Journal of Membrane Science**, v. 229, n. 1-2, pp. 159-170.

CHEMBLINK (2011). Disponível em: <http://www.chemblink.com/php/reports.php?cas=66-25-1&prod=Hexanal>. Acessado em: 25/08/2011.

CHEN, C. S., 1989, "Water activity – concentration models for solutions of sugars, salts and acids", **Journal of Food Science**, v. 54, n. 5, pp. 1318-1321.

CHENLO, F., MOREIRA, R., PEREIRA, G., AMPUDIA, A., 2002, "Viscosities of aqueous solutions of sucrose and sodium chloride of interest in osmotic dehydration processes", **Journal of Food Engineering**, v. 54, n. 4, pp. 347-352.

CISSÉ, M., VAILLANT, F., BOUQUET, S., PALLET, D., LUTIN, F., REYNES, M., DORNIER, M., 2011, "Athermal concentration by osmotic evaporation of roselle extract, apple and grape juices and impact on quality", **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 12, n. 3, pp. 352-360.

CISSÉ, M., VAILLANT, F., PEREZ, A., DORNIER, M., REYNES, M., 2005, "The quality of orange juice processed by coupling crossflow microfiltration and osmotic

evaporation”, **International Journal of Food Science and Technology**, v. 40, n. 1, pp. 105-116.

CLIFT, R., GRACE, J. R., WEBER, M. E., 1978, **Bubbles, Drops and Particles**. 1st ed. New York, Academic Press.

COLELLA, D., VINCI, D., BAGATIN, R., MASI, M., BAKR, E. A., 1999, “A study on coalescence and breakage mechanisms in three different bubble columns”, **Chemical Engineering Science**, v. 54, n. 21, pp. 4767-4777.

COUREL, M., DORNIER, M., HERRY, J. M., RIOS, G. M., REYNES, M., 2000, “Effect of operating conditions on water transport during the concentration of sucrose solutions by osmotic distillation”, **Journal of Membrane Science**, v. 170, n. 2, pp. 281-289.

COUREL, M., TRONEL-PEYROZ, E., RIOS, G. M., DORNIER, M., REYNES, M., 2001, “The problem of membrane characterization for the process of osmotic distillation”, **Desalination**, v. 140, n. 1, pp. 15-25.

CRONAN, C. S., 1956, “Submerged combustion flare anew”, **Chemical Engineering**, v. 63, n. 2, pp. 163-167.

DAS GUPTA, D. K., JAYARAMA, K. S., 1996, “Studies on the membrane concentration of watermelon juice”, **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 55, n. 12, pp. 966-970.

DECKWER, W. D., SCHUMPE, A., 1993, “Improved tools for bubble column reactor design and scale-up”, **Chemical Engineering Science**, v. 48, n. 5, pp. 889-911.

DESCHENES, L. A., BARRETT, J., MULLER, L. J., FOURKAS, J. T., MOHANTY, U., 1998, “Inhibition of bubble coalescence in aqueous solutions. 1. Electrolytes”, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 26, pp. 5115-5119.

DESTANI, F., CASSANO, A., FAZIO, A., VINCKEN, J. P., GABRIELE, B., 2013, “Recovery and concentration of phenolic compounds in blood orange juice by membrane operations”, **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 3, pp. 263-271.

DOVA, M. I., PETROTOS, K. B., LAZARIDES, H. N., 2007, “On the direct osmotic concentration of liquid foods. Part I: Impact of process parameters on process performance”, **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 2, pp. 422-430.

DUAN, Z., SUN, R., 2003, "An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar", **Chemical Geology**, v. 193, n. 3-4, pp. 257-271.

DURKEE, E. L., LOWE, E., 1973, "Field tests of salt recovery system for spent pickle brine", **Journal of Food Science**, v. 38, n. 3, pp. 507-511.

EISON-PERCHONOK, M. H., DOWNES, T. W., 1982, "Kinetics of ascorbic acid autoxidation as a function of dissolved oxygen concentration and temperature", **Journal of Food Science**, v. 47, n. 3, pp. 765-767.

FAZAELI, M., YOUSEFI, S., EMANDJOMEH, Z., 2013, "Investigation on the effects of microwave and conventional heating methods on the phytochemicals of pomegranate (*Punica granatum* L.) and black mulberry juices", **Food Research International**, v. 50, n. 2, pp. 568-573.

FENOSA, 2014, disponível em: www.gasnaturalfenosa.com.br. Acessado em: 20/04/2014.

FERRENTINO, G., BARLETTA, D., BALABAN, M. O., FERRARI, G., POLETTO, M., 2010, "Measurement and prediction of CO₂ solubility in sodium phosphate monobasic solutions for food treatment with high pressure carbon dioxide", **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 52, n. 1, pp. 142-150.

FERRENTINO, G., BARLETTA, D., DONSI, F., FERRARI, G., POLETTO, M., 2010, "Experimental measurements and thermodynamic modeling of CO₂ solubility at high pressure in model apple juices", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 6, pp. 2992-3000.

FRANCESCO, G., FREEMAN, G., LEE, E., MARCONI, O., PERRETI, G., 2014, "Effects of operating conditions during low-alcohol beer production by osmotic distillation", **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 14, pp. 3279-3286.

GALAVERNA, G., DI SILVESTRO, G., CASSANO, A., SFORZA, S., DOSSENA, A., DRIOLI, E., MARCHELLI, R., 2008, "A new integrated membrane process for the production of concentrated blood orange juice: effect on bioactive compounds and antioxidant activity", **Food Chemistry**, v. 106, n. 3, pp. 1021-1030.

GARCÍA-ABUÍN, A., GÓMEZ-DÍAZ, D., NAVAZA, J. M., SANJURJO, B., 2010, "Effect of surfactant nature upon absorption in a bubble column", **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 15, pp. 4484-4490.

GE, X., WANG, X., 2009, "Calculations of freezing point depression, boiling point elevation, vapor pressure and enthalpies of vaporization of electrolyte solutions by a modified three-characteristic parameter correlation model", **Journal of Solution Chemistry**, v. 38, n. 9, pp. 1097-1117.

GHARSALLAOUI, A., ROGÉ, B., GÉNOTELLE, J., MATHLOUTHI, M., 2008, "Relationship between hydration number, water activity and density of aqueous sugar solutions", **Food Chemistry**, v. 106, n. 4, pp. 1443-1453.

GOSTOLI, C. O., CERVELLTI, A., ZARDI, G., 1999, "Gas membrane extraction: a new technique for the production of high quality juices", **Fruit Processing**, v. 8, n. 10, pp. 417-421.

GOSTOLI, C., 1999, "Thermal effects in osmotic distillation", **Journal of Membrane Science**, v. 163, n. 1, pp. 75-91.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., 2006, **Processos de Separação por Membranas**. 1ª ed. Rio de Janeiro, e-papers.

HASANOGLU, A., REBOLLEDO, F., PLAZA, A., TORRES, A., ROMERO, J., 2012, "Effect of the operating variables on the extraction and recovery of aroma compounds in an osmotic distillation process coupled to a vacuum membrane distillation system", **Journal of Food Engineering**, v.111, n. 4, pp. 632-641.

HONGVALEERAT, C., CABRAL, L. M. C., DORNIER, M., REYNES, M., NINGSANOND, S., 2008, "Concentration of pineapple juice by osmotic evaporation", **Journal of Food Engineering**, v. 88, n. 4, pp. 548-552.

IGUAL, M., GARCÍA-MARTÍNEZ, E., CAMACHO, M. M., MATÍNEZ-NAVARRETE, N., 2011, "Changes in flavonoid content of grapefruit juice caused by thermal treatment and storage", **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 12, n. 2, pp. 153-162.

JACOBS, H. R., 1988, "Direct-contact heat transfer for process Technologies", **Journal of Heat Transfer**, v. 110, n. 4b, pp. 1259-1270.

JAMIALAHMADI, M., ZEHTABAN, M. R., MÜLLER-STEINHEGEN, H., SARRAFI, A., SMITH, J. M., 2001, "Study of bubble formation under constant flow conditions", **Chemical Engineering Research and Design**, v. 79, n. 5, pp. 523-532.

JARIEL, O., REYNES, M., COUREL, M., DURAND, N., DORNIER, M., 1996, "Comparison de quelques techniques de concentration des jus de fruits", **Fruits**, v. 51, n. 6, pp. 437-450.

JIAO, B., CASSANO, A., DRIOLI, E., 2004, "Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review", **Journal of Food Engineering**, v. 63, n. 3, pp. 303-324.

JORGE, L. M. M., RIGHETTO, A. R., POLLI, P. A., SANTOS, O. A. A., FILHO, R. M., 2010, "Simulation and analysis of a sugarcane juice evaporation system", **Journal of Food Engineering**, v. 99, n. 3, pp. 351-359.

KARLSSON, H. O. E., TRAGARDH, G., 1996, "Applications of pervaporation in food processing", **Trends in Food Science and Technology**, v. 7, n. 3, pp. 77-83.

KOMTHONG, P., KATOH, T., IGURA, N., SHIMODA, M., HAYAKAWA, I., 2006, "Ascending bubble extraction of terpenes from freshly squeezed orange juice", **Food Research International**, v. 39, n. 1, pp. 53-58.

KÖSEOĞLU, S. S., LAWHON, J. T., LUSAS, E. W., 1990, "Use of membranes process for producing concentrated fruit juices", **Desalination**, v. 200, n. 1-3, pp. 540-542.

KOZÁK, Á., REKTOR, A., VATAI, G., 2006, "Integrated large-scale membrane process for producing concentrated fruit juices", **Desalination**, v. 200, n. 1-3, pp. 540-542.

KOZÁK, A., BÁNVÖLGYI, S., VINCZE, I., KISS, I., BÉKÉSSY-MOLNÁR, E., VATAI, G., 2008, "Comparison of integrated large scale and laboratory scale membrane processes for the production of black currant juice", **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 7, pp. 1171-1177.

KUJAWSKI, W., SOBOLEWSKA, A., JARYNKA, K., GÜELL, C., FERRANDO, M. WARCZOK, J., 2013, "Application of osmotic membrane distillation process in red grape juice concentration", **Journal of Food Engineering**, v.116, n. 4, p. 801-808.

KUNZ, W., BENHABILES, A., BEN-AIM, R., 1996, "Osmotic evaporation through macroporous hydrophobic membranes: a survey of current research and applications", **Journal of Membrane Science**, v. 121, n. 1, pp. 25-36.

KURZ, G., GÜTHOFF, H., 1987, "Submerged combustion gathers a variety of applications", **Process Engineering**, v. 68, n. 1, pp. 31-32.

LAGE, P. L. C., CAMPOS, F. B., 2004, "Advances in direct-contact evaporator design", **Chemical Engineering and Technology**, v. 27, n. 1, pp. 91-96.

LEFEBVRE, M. S. M., 1992, "Osmotic distillation process and semipermeable barriers therefore", US Patent 5098566, 24 março 1992.

LEONHARDT, G. F., KUNIG, L., WESTPHALEN, D. L., 1997, **Operações Unitárias da Indústria de Alimentos: Concentração ou evaporação**. 1ª ed. Mauá: Escola de Engenharia.

LI, H., PRAKASH, A., 2002, "Analysis of flow patterns in bubble and slurry bubble columns based on local heat transfer measurements", **Chemical Engineering Journal**, v. 86, n. 3, pp. 269-276.

LIDE, D. R., 2009, **Handbook of Chemistry and Physics**. 90th ed. New York, CRC Press.

LIN, J., ROUSEFF, R. L., BARROS, S., NAIM, M., 2002, "Aroma composition changes in early season grapefruit juice produced from thermal concentration", **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 4, pp. 813-819.

LIN, T. J., WANG, S. P., 2001, "Effects of macroscopic hydrodynamics on heat transfer in bubble columns", **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 3, pp. 1143-1149.

LIU, Y., HOU, M., YANG, G., HAN, B., 2011, "Solubility of CO₂ in aqueous solutions of NaCl, KCl, CaCl₂ and their mixed salts at different temperatures and pressures", **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 56, n. 2, pp. 125-129.

LUEDICKE, A. H. J., HENDRICKSON, B., PIGOTT, G. M., 1979, "A method for the concentration of proteinaceous solutions by submerged combustion", **Journal of Food Science**, v. 44, n. 5, pp. 1469-1473.

MADAENI, S. S., KHODABAKHSHI, A., 2008, "Dehydration of alcohols using osmotic concentration – Dehydration of aqueous glycerol solution", **Journal of Food Engineering**, v. 86, n. 1, pp. 49-54.

MAIA, G. A., SOUSA, P. H. M., LIMA, A. S., 2007, **Processamento de Sucos de Frutas Tropicais**. 1ª ed. Fortaleza, Edições UFC.

MANNHEIM, C. H., PASSY, N., 1975, "Aroma recovery and retention in liquid foods during concentration and drying – part I – processes", **Processes Biotechnology**, v. 10, n. 4, pp. 3-10.

MAO, S., ZHANG, D., LI, Y., LIU, N., 2013, "An improved model for calculating CO₂ solubility in aqueous NaCl solutions and the application to CO₂-H₂O-NaCl fluid inclusions", **Chemical Geology**, v. 347, n. 1, pp. 43-58.

MARCOTTE, M., STEWART, B., FUSTIER, P., 1998, "Abused thermal treatment impact on degradation products of chilled pasteurized Orange juice", **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 5, pp. 1991-1996.

MARSH, K. N., 1987, **Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties**, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 500p.

MARTINS, F. L., 2006, **Desenvolvimento experimental, modelagem e simulação do processo de evaporação osmótica para concentração de soluções de sacarose contendo aroma de frutas tropicais**. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

McCUTCHEON, J. R., McGINNIS, R. L., ELIMELECH, M., 2006, "Desalination by ammonia-carbon dioxide forward osmosis: influence of draw and feed solution concentrations on process performance", **Journal of Membrane Science**, v. 278, n. 1-2, pp. 114-123.

MEDINA, B. G., GARCIA, A., 1988, "Concentration of Orange juice by reverse osmosis", **Journal of Food Process Engineering**, v. 10, n. 3, pp. 217-230.

MICHAELS, A. S., JOHNSON, R., 1998, "Methods and apparatus for osmotic distillation", US Patent 5824223, 20 outubro, 1998.

MONSALVO, M., BÖHM, U., 2007, "Influence of structure packing on gas holdup in a three-phase bubble column", **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 23, pp. 6595-6603.

NAGARAJ, N., PATIL, G., BADU, B. R., HEBBAR, U. H., RAGHAVARAO, K. S. M. S., NENE, S., 2006, "Mass transfer in osmotic membrane distillation", **Journal of Membrane Science**, v. 268, n. 1, pp. 48-56.

NGUYEN, P. T., HAMPTON, M. A., NGUYENN, A. V., BIRKETT, G. R., 2012, "The influence of gas velocity, salt type and concentration on transition concentration for bubble coalescence inhibition and gas hold up", **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 1, pp. 33-39.

NINDO, C. I., TANG, J., POWERS, J. R., SINGH, P., 2005, "Viscosity of blueberry and raspberry juices for processing applications", **Journal of Food Engineering**, v. 69, n. 3, pp. 343-350.

NOGUEIRA, L. A. H., ROCHA, C. R., NOGUEIRA, F. J. H., MONTEIRO, M. A. G., 2005, **Eficiência energética no uso de vapor: Manual prático**, Publicações Eletrobras, 94 p.

OKONKWO, A. D., WANG, M., AZZOPARDI, B., 2013, "Characterization of a high concentration ionic bubble column using electrical resistance tomography", **Flow Measurement and Instrumentation**, v. 31, n. 1, pp. 69-76.

ONSEKIZOGLU, P., 2013, "Production of high quality clarified pomegranate juice concentrate by membrane processes", **Journal of Membrane Science**, v. 442, n. 1, pp. 264-271.

ONSEKIZOGLU, P., BAHCECI, K. S., ACAR, J., 2010a, "The use of factorial design for modeling membrane distillation", **Journal of Membrane Science**, v. 349, n. 1-2, pp. 225-230.

ONSEKIZOGLU, P., BAHCECI, K. S., ACAR, M. J., 2010b, "Clarification and concentration of apple juice using membrane processes: A comparative quality assessment", **Journal of Membrane Science**, v. 352, n. 1-2, pp. 160-165.

ORDÓÑEZ, J. A., 2005, **Tecnologia de Alimentos: Componentes dos Alimentos e Processos**. Vol. 01, 1ª ed. Porto Alegre, Artmed.

OWEN, J. J., MOGGIO, W. A., 1955, "Submerged combustion evaporation of neutral sulphite spent cooking liquor", **TAPPI Journal**, v. 38, n. 2, pp. 144-147.

ÖZKAN, M., KIRCA, A., CEMEROGLU, B., 2004, "Effects of hydrogen peroxide on the stability of ascorbic acid during storage in various fruit juices", **Food Chemistry**, v. 88, n. 4, pp. 591-597.

PACHECO, C. R. F., FRIONI, L. S. M., 2004, "Experimental results for evaporation of sucrose solution using a climbing/falling film plate evaporator", **Journal of Food Engineering**, v. 64, n. 4, pp. 471-480.

PATIL, G., RAGHAVARAO, K. S. M. S., 2007, "Integrated membrane process for the concentration of anthocyanin", **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 4, pp. 1233-1239.

PATIL, S., BOURKE, P., FRIAS, J. M., TIWARI, B. K., CULLEN, P. J., 2009, "Inactivation of *Escherichia coli* in orange juice using ozone", **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 10, n. 4, pp. 551-557.

PERRY, R. H., GREEN, D. W., MALONEY, J. O., 1997, **Perry's Chemical Engineers Handbook**. 7th ed. New York, McGraw-Hill.

PETROTOS, K. B., LAZARIDES, H. N., 2001, "Osmotic concentration of liquid foods", **Journal of Food Engineering**, v. 49, n. 2-3, pp. 201-206.

PETROTOS, K. B., QUANTICK, P., PETROPAKIS, H., 1998, "A study of the direct osmotic concentration of tomato juice in tubular membrane – module configuration. I. The effect of certain basic process parameters on the process performance", **Journal of Membrane Science**, v. 150, n. 1, pp. 99-110.

POHORECKI, R., MONIUK, W., ZDRÓJKOWSKI, A., BIELSKI, P., 2001, "Hydrodynamics of pilot plant bubble column under elevated temperature and pressure", **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 3, pp. 1167-1174.

POPPER, K., CAMIRAND, W. M., NURY, F., STANLEY, W. L., 1966, "Dialyzer concentrates beverages", **Food Engineering**, v. 38, n. 4, pp. 102-104.

RABHA, S., SCHUBERT, M., HAMPEL, U., 2013, "Intrinsic flow behavior in a slurry bubble column: A study on the effect of particle size", **Chemical Engineering Science**, v. 93, n. 1, pp. 401-411.

RAGHAVARAO, K. S. M. S., NAGARAJ, N., PATIL, G., BADU, B. R., NIRANJAN, K., 2005, "Athermal membrane processes for the concentration of liquid foods and natural colors". In: Sun, DA-WEN (ed), **Emerging Technologies for Food Processing**, 1 ed., chapter 10, London, UK, Elsevier Academic Press.

RAMTEKE, R. S., SINGH, N. I., REKHA, M. N., EIPESON, W. E., 1993, "Methods for concentration of fruit juices: a critical evaluation", **Journal of Food Science and Technology**, v. 30, n. 6, pp. 391-402.

RATTANATHANALERK, M., CHIEWCHAN, N., SRICHUMPOUNG, W., 2005, "Effect of thermal processing on the quality loss of pineapple juice", **Journal of Food Engineering**, v. 66, n. 2, pp. 259-265.

REKTOR, A., VATAI, G., BÉKÁSSY-MOLNÁR, E., 2006, "Multi-step membrane processes for the concentration of grape juice", **Desalination**, v. 191, n. 1-3, pp. 446-453.

RIBEIRO, C. P., MEWES, D., 2006, "On the effect of liquid temperature upon bubble coalescence", **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 17, pp. 5704-5716.

RIBEIRO, C. P., BORGES, C. P., LAGE, P. L. C., 2005, "A new route combining direct-contact evaporation and vapour permeation for obtaining high-quality fruit juice concentrates. Part I: Experimental analysis", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 17, pp. 6888-6902.

RIBEIRO, C. P., BORGES, C. P., LAGE, P. L. C., 2007, "Sparger effects during the concentration of synthetic fruit juices by direct-contact evaporation", **Journal of Food Engineering**, v. 79, n. 3, pp. 979-988.

RIBEIRO, C. P., LAGE, L. C., 2004, "Direct-contact evaporation in the homogeneous and heterogeneous bubbling regimes. Part I: experimental analysis", **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 47, n. 17-18, pp. 3825-3840.

RIBEIRO, C. P., LAGE, P. L. C., BORGES, C. P., 2004, "A combined gas-stripping vapor permeation process for aroma recovery", **Journal of Membrane Science**, v. 238, n. 1-2, pp. 9-19.

RODRIGUES, M. I., IEMMA, A., F., 2005, **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia sequencial de planejamentos**. Campinas: Casa do Pão Editora. 326 p.

RODRIGUES, R. B., MENEZES, H. C., CABRAL, L. M. C., DORNIER, M., RIOS, G. M., REYNES, M., 2004, "Evaluation of reverse osmosis and osmotic evaporation to concentrate camu-camu juice (*Myrciaria dubia*)", **Journal of Food Engineering**, v. 63, n. 1, pp. 97-102.

RUZICKA, M. C., VECER, M. M., ORVALHO, S., DRAHOS, J., 2008, "Effect of surfactante on homogeneous regime stability in bubble column", **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 4, pp. 951-967.

SANADA, T., WATANABE, M., FUKANO, T., 2005, "Effects of viscosity on coalescence of a bubble upon impact with a free surface", **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 19, pp. 5372-5384.

SHAH, Y. T., KELKAR, B. G., GODBOLE, S. P., DECKWER, W. D., 1982, "Design parameters estimations for bubble column reactors", **AIChE Journal**, v. 28, n. 3, pp. 353-379.

SHAW, P. E., LEBRUN, M., DORNIER, M., DUCAMP, M. N., COUREL, M., REYNES, M., 2001, "Evaluation of concentrated orange and passionfruit juices prepared

by osmotic evaporation”, **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v. 34, n. 2, pp. 60-65.

SHENG, J., 1994, “Pilot scale brine concentration process using membrane pervaporation”, **Journal of Membrane Science**, v. 87, n. 1-2, pp. 131-137.

SHENG, J., JOHNSON, R. A., LEFEBVRE, M. S., 1991, “Mass and heat transfer mechanisms in the osmotic distillation process”, **Desalination**, v. 80, n. 2-3, pp. 113-121.

SONG, K-H., SONG, J-H., LEE, K-R., 2003, “Vapor permeation of ethyl acetate, propyl acetate and butyl acetate with hydrophobic inorganic membrane”, **Separation and Purification Technology**, v. 30, n. 2, pp. 169-176.

SOUZA, A. L. R., PAGANI, M. M., DORNIER, M., GOMES, F. S., TONON, R. V., CABRAL, L. M. C., 2013, “Concentration of camu-camu juice by the coupling of reverse osmosis and osmotic evaporation processes”, **Journal of Food Engineering**, v. 119, n. 1, pp. 7-12.

STONE, M. L., WILSON, A. D., HARRUP, M. K., STEWART, F. F. 2013, “An initial study of hexavalent phosphazene salts as draw solutes in forward osmosis”, **Desalination**, v. 312, n. 1, pp. 130-136.

SWINDIN, N., 1949, “Recent developments in submerged combustion”, **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 27, pp. 209-211.

SYEDA, S. R., REZA, M. J., 2011, “Effect of surface tension gradient on gas hold-up enhancement in aqueous solutions of electrolytes”, **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 12, pp. 2552-2559.

THAKER, K., RAO, D. P., 2007, “Effects of gas redispersion and liquid height on gas-liquid hydrodynamics in a multistage bubble column”, **Chemical Engineering Research and Design**, v. 85, n. 10, pp. 1362-1374.

THANEDGUNBAWORN, R., JIRARATANANON, R., NGUYEN, M. H., 2007, “Mass and heat transfer analysis in fructose concentration by osmotic distillation process using hollow fiber module”, **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 1, pp. 126-135.

THORAT, B. N., SHEVADE, A. V., BHILEGAONKAR, K. N., AGLAWE, R. H., PARASU VEERA, U., THAKRE, S. S., PANDIT, A. B., SAWANT, S. B., JOSHI, J. B., 1998, “Effect of sparger design and height to diameter ratio on fractional gas hold-up in

bubble columns”, **Chemical Engineering Research and Design**, v. 76, n. 7, pp. 823-834.

TRYPUC, M., KIELKOWSKA, U., 1998, “Solubility in the $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ system. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 43, n. 2, pp. 201-204.

UNEP PUBLICATIONS (2002). Disponível em: <http://www.chem.unep.ch/irptc/sids/oecd/sids/78706.pdf>. Acessado em: 25/08/2011.

URSEANU, M. I., GUIT, R. P. M., STANKIEWICZ, A., VAN KRANENBURG, G., LAMMEN, J. H. G. M., 2003, “Influence of operating pressure on the gas hold-up in bubble columns for high viscous media”, **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 3-6, pp. 697-704.

VAILLANT, F., CISSE, M., CHAVERRI, M., PEREZ, A., DORNIER, M., VIQUEZ, F., DHUIQUE-MAYER, C., 2005, “Clarification and concentration of melon juice using membrane processes”, **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 6, n. 2, pp. 213-220.

VAILLANT, F., JEANTON, E., DORNIER, M., O'BRIEN, G. M., REYNES, M., DECLoux, M., 2001, “Concentration of passion fruit juice on an industrial pilot scale using osmotic evaporation”, **Journal of Food Engineering**, v. 47, n. 3, pp. 195-202.

VALDÉS, H., ROMERO, J., SAAVEDRA, A., PLAZA, A., BUBNOVICH, V., 2009, “Concentration of noni juice by means of osmotic distillation”, **Journal of Membrane Science**, v. 330, n. 1-2, pp. 205-213.

VANDU, C. O., KRISHNA, R., 2004, “Volumetric mass transfer coefficients in slurry bubble columns operating in the churn-turbulent flow regime”, **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 43, n. 8, pp. 987-995.

VARAVUTH, S., JIRARATANANON, R., ATCHARIYAWUT, S., 2009, “Experimental study on dealcoholization of wine by osmotic distillation process”, **Separation and Purification Technology**, v. 66, n. 2, pp. 313-321.

VARMING, C., ANDERSEN, M. L., POLL, L., 2004, “Influence of thermal treatment on black currant (*Ribes nigrum* L.) juice aroma”, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 25, pp. 7628-7636.

VÁZQUEZ, G., CANCELA, M. A., RIVEROL, C., ALVAREZ, E., NAVAZA, J. M., 2000, “Application of the Danckwerts method in bubble column: Effects of surfactants on mass transfer coefficient and interfacial area”, **Chemical Engineering Journal**, v. 78, n. 1, pp. 13-19.

VERSARI, A., FERRARINI, R., TORNIELLI, G. B., PARPINELLO, G. P., GOSTOLI, C., CELOTTI, E., 2004, "Treatment of grape juice by osmotic evaporation", **Journal of Food Science**, v. 69, n. 8, pp. 422-427.

VIEIRA, S. M., SILVA, T. M., GLÓRIA, M. B. A., 2010, "Influence of processing on the levels of amines and proline on the physico-chemical characteristics of concentrated orange juice", **Food Chemistry**, v. 119, n. 1, pp. 7-11.

VILA, J., GINÉS, P., RILO, E., CABEZA, O., VARELA, L. M., 2006, "Great increase of the electrical conductivity of ionic liquids in aqueous solutions", **Fluid Phase Equilibria**, v. 247 n. 1-2, pp. 32-39.

VINCI, G., BOTRÈ, F., MELE, G., RUGGIERI, G., 1995, "Ascorbic acid in exotic fruits: a liquid chromatographic investigation", **Food Chemistry**, v. 53, n. 2, pp. 211-214.

WANG, Z., ZHENG, F., WANG, S., 2001, "Experimental study of membrane distillation with brine circulated in the cold side", **Journal of Membrane Science**, v. 183, n. 2, pp. 171-179.

WARCZOK J., GIERSZEWSKA, M., KUJAWSKI, W., GÜELL C., 2007, "Application of osmotic membrane distillation for reconcentration of sugar solutions from osmotic dehydration", **Separation and Purification Technology**, v. 57, n. 3, pp. 425-429.

WATSON, B. R., 1966, "The combustion heating of liquids", **Metals Engineering Quarterly**, v. 6, n. 4, pp. 56-60.

WEISMAN, W. I., 1961, "Submerged combustion equipment", **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 53, n. 9, pp. 708-712.

WILKE, C. R., CHANG, C. T., LEDESMA, V. L., PORTER, J. W., 1963, "Direct contact heat transfer for seawater evaporation", **Chemical Engineering Progress**, v. 59, n. 12, pp. 69-75.

WILLIAMS, A., 1965, "Submerged combustion for water plants", **Mechanical Engineering**, v. 87, n. 7, pp. 34-37.

WILLIAMS, R., WALKER, R. B., 1997, "Submerged combustion: lower costs, higher quality and faster throughput in acid pickling", **Iron and Steel Engineer**, v. 74, n. 6, pp. 55-58.

WROLSTAD, R. E., McDANIEL, M. R., DURST, R. W., MICHEALS, N., LAMPI, K. A., BEAUDRY, E. G., 1993, "Composition and sensory characterization of red raspberry juice concentrated by direct-osmosis or evaporation", **Journal of Food Science**, v. 58, n. 3, pp. 633-637.

XIA, S., DONG, X., ZHU, Y., WEI, W., XIANGLI, F., JIN, W., 2011, "Dehydration of ethyl acetate-water mixtures using PVA/ceramic composite pervaporation membrane", **Separation and Purification Technology**, v. 77, n. 1, pp. 53-59.

ZAHRADNÍK, J., KUNCOVÁ, G., FIALOVÁ, M., 1999, "The effect of surface active additives on bubble coalescence and gas holdup in viscous aerated batches", **Chemical Engineering Science**, v. 54, n. 13-14, pp. 2401-2408.

ZAIDA, A. H., SARMA, S. C., GROVER, P. D., HELDMAN, D. R., 1986, "Milk concentration by direct contact heat Exchange", **Journal of Food Process Engineering**, v. 9, n. 1, pp. 63-79.

ZHANG, S. Q., FOUUDA, A. E., MATSUURA, T., CHAN, K., 1991, "Some experimental results and design calculations for reverse osmosis concentration of green tea", **Desalination**, v. 80, n. 2-3, pp. 211-234.

ZHAO, S., ZOU, L., YANG, C. Y., MULCAHY, D. 2012, "Recent developments in forward osmosis: Opportunities and challenges", **Journal of Membrane Science**, v. 396, n. 1, pp. 1-21.

ZIEMINSKI, S. A., CARON, M. M., BLACKMORE, R. B., 1967, "Behavior of air bubbles in dilute aqueous solutions", **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 6, n. 2, pp. 233-242.

ZURITZ, C.A., MUÑOZ PUNTES, E., MATHEY, H.H., PÉREZ, E.H., GASCÓN, A., RUBIO, L.A., CARULLO, C.A., CHERNIKOFF, R.E., CABEZA, M.S., 2005, "Density, viscosity and coefficient of thermal expansion of clear grape juice at different soluble solid concentrations and temperatures" **Journal of Food Engineering**, v. 71, n. 2, p.143-149.

ANEXO 1: DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE USO DO AMOSTRADOR AUTOMÁTICO DA FASE VAPOR

Este anexo contém os resultados e a metodologia experimental desenvolvida para obtenção das condições de utilização do amostrador automático da fase vapor para avaliação de compostos voláteis aplicando GCMS-HS.

1. INTRODUÇÃO

A técnica de cromatografia gasosa e de espectrometria de massa utilizando amostrador automático da fase vapor consiste na análise dos compostos presentes em uma fase vapor que está em equilíbrio com uma fase líquida, de forma que a aplicação de amostrador automático da fase vapor é ideal para análise de compostos voláteis. A fase líquida contém os compostos voláteis de interesse a serem analisados, enquanto que a fase vapor, da qual é retirada uma amostra a ser injetada no cromatógrafo, contém os voláteis em equilíbrio com a fase líquida (Figura A.1).

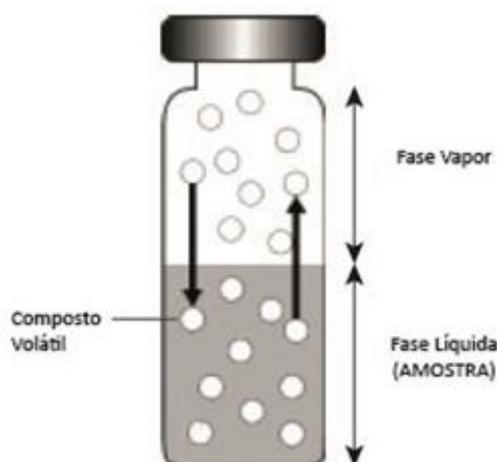


Figura A.1: Frasco para aplicação no amostrador automático da fase vapor e fases formadas.

Posteriormente, com a utilização de uma curva de calibração, é possível relacionar a concentração dos voláteis presentes na amostra (fase líquida) em função da área dos picos obtidos para cada composto durante a cromatografia que por sua vez, está relacionada com a concentração desses compostos na fase vapor.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1. Cromatografia

Utilizou-se um GCMS da Perkin Elmer (cromatógrafo a gás modelo Clarus 600 e espectrômetro de massa modelo Clarus 600T). Ao cromatógrafo estava acoplado o amostrador automático da fase vapor (Perkin Elmer), modelo Turbo Matrix 40 Trap. A cromatografia foi realizada com uma rampa de aquecimento iniciando em 50°C terminando em 200°C com taxa de aquecimento de 20°C/min, totalizando 7,5 minutos de corrida. Utilizou-se coluna capilar PE-5MS com comprimento de 30 m e 250 µm de diâmetro interno, sendo hélio o gás de arraste, com vazão de 1 mL/min e injetor com divisão de fluxos (*split*) com razão de 40:1. A temperatura do injetor foi mantida em 150°C, assim como a temperatura da linha de transferência entre o amostrador automático e o cromatógrafo. Na espectrometria de massa foi realizada varredura (m/z) de 35 a 350, modo de ionização EI+ e tempo de escaneamento 0,2 s.

Foi analisada uma solução de sacarose com concentração de 160 g/L contendo 6 compostos voláteis: acetato de etila (15 µL/L), butirato de etila (35 µL/L), linalol (40 µL/L), D-limoneno (130 µL/L), β-mirceno (5 µL/L) e 1-pentanol (1000 µL/L).

2.2. Planejamento Experimental

Foi realizado um planejamento experimental fracionado do tipo 2^{5-1} com 4 pontos centrais totalizando 20 experimentos, no qual foram avaliados os efeitos das seguintes condições de operação do amostrador automático da fase vapor, conforme Tabela A.1: temperatura de termostatização (T_T), tempo de termostatização (t_T), tempo de pressurização (t_p), tempo de injeção (t_i) e tempo de trapeamento (t_t). Esta estratégia reduz à metade o número de ensaios que seria necessário num planejamento completo de 2ª ordem com 5 variáveis. Esta opção é interessante, pois permite avaliar os efeitos das variáveis principais, fornecendo informações quanto à importância dos efeitos sobre as respostas

Não foi utilizada a condições de equilíbrio entre as duas fases uma vez que um número elevado de análises de GCMS será efetuado e o tempo necessário para o equilíbrio entre as fases (tempo de termostatização) ser elevado, o que representaria um tempo de dedicação às análises de GCMS muito grande. Dessa forma, todas as análises que serão utilizadas aplicando amostrador automático da fase vapor deverão seguir as mesmas condições operacionais para garantir que o efeito do tratamento

que a amostra sofrerá no amostrador automático seja o mesmo, não alterando o resultado final.

Tabela A.1: Valores utilizados no planejamento fatorial fracionado.

	Níveis avaliados		
	-1	0	+1
T_T (°C)	65	80	95
t_T (min)	5	15	25
t_p (min)	0,1	1,0	1,9
t_i (min)	0,01	0,05	0,09
t_t (min)	0,1	0,5	0,9

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A Tabela A.2 apresenta os resultados obtidos para a concentração (área dos picos) de cada composto volátil analisado para os 20 ensaios, enquanto que na Tabela A.3 estão presentes as estimativas dos efeitos de cada variável sobre as respostas (concentração).

A avaliação das respostas foi feita levando em consideração a área dos picos, que está diretamente relacionada à quantidade do composto em questão presente na fase vapor. Quanto maior a área do pico, maior é a concentração do componente na fase vapor.

De acordo com os dados apresentados na Tabela A.3 verificou-se que todos os parâmetros apresentaram efeitos positivos sobre as respostas, exceto temperatura de termostatização e tempo de trapeamento para o D-limoneno e β -mirceno, porém esses parâmetros não foram significativos para esses compostos. Temperatura e tempo de termostatização se mostraram significativos apenas para alguns compostos. Uma vez que o tempo de termostatização apresentou efeito positivo, optou-se por um valor acima do ponto central avaliado, nesse caso, 20 minutos. A temperatura de termostatização também apresentou efeito positivo sobre a resposta, mas, em virtude da estabilidade térmica do sistema de vedação dos frascos utilizados para análise (*vials*), preferiu-se trabalhar com 80°C (ponto central).

Considerando nível de significância de 95%, verificou-se que o tempo de injeção da amostra no cromatógrafo foi significativo para todos os voláteis analisados, optando-se por trabalhar com tempos de injeção de 0,09 minutos (maior nível). Ao contrário do tempo de injeção, o tempo de trapeamento em nenhum momento se

mostrou um fator importante, de forma que se adotou o ponto central como padrão de trabalho. O tempo de pressurização, apesar de ter apresentado efeito significativo para alguns compostos, foi adotado como padrão o ponto central, ou seja, tempo de pressurização de 1 minuto.

Esse planejamento foi realizado com o intuito de entender o efeito de cada parâmetro sobre a extração dos voláteis da amostra, a fim de definir os parâmetros de aplicação do amostrador automático da fase vapor baseado em resultados experimentais com os compostos estudados. Em função dos resultados adotou-se como padrão para aplicação do amostrador automático temperatura (T_T) e tempo de termostatização (t_T) de 80 °C e 20 minutos, respectivamente, tempo de injeção (t_i) de 0,09 minuto, tempo de pressurização (t_p) de 1 minuto e tempo de trapeamento (t_t) de 0,5 minuto.

Tabela A.2: Matriz do planejamento 2^{5-1} e respostas obtidas para área dos picos de cada volátil analisado.

PARÂMETROS					ÁREA DOS PICOS					
T_T	t_T	t_p	t_i	T_t	Ac. de Etila	But. de Etila	Pentanol	Mirceno	Limoneno	Linalol
-1	-1	-1	-1	1	417491	1830541	4055352	2456716	107080952	830283
1	-1	-1	-1	-1	916645	3664919	15192126	1937253	80309968	1808857
-1	1	-1	-1	-1	690433	3656497	6687001	1430374	61925164	948474
1	1	-1	-1	1	2800016	13367601	44526884	3340557	133682456	7467229
-1	-1	1	-1	-1	1096628	5237140	9876874	4715596	177976816	1413373
1	-1	1	-1	1	2631587	11176664	42060880	3507728	138871584	6004941
-1	1	1	-1	1	1434192	7476081	11801691	2702787	107419008	1819358
1	1	1	-1	-1	4682642	24451358	64146164	4103816	154745536	12637337
-1	-1	-1	1	-1	4030503	18249222	43674762	13482382	412258144	6539153
1	-1	-1	1	1	12073625	38756190	133801160	3796570	151746704	26807068
-1	1	-1	1	1	6090336	32352932	58365812	12006939	385032512	10222258
1	1	-1	1	-1	16263479	50286564	236966224	17379020	557672896	40722360
-1	-1	1	1	1	5183538	34190816	74133232	30335632	773641088	12798366
1	-1	1	1	-1	9230049	51912164	212165768	22228056	655974784	29824646
-1	1	1	1	-1	6992392	54506200	88779192	29932224	745809216	16982106
1	1	1	1	1	22971455	88024696	315398432	16584147	523813024	58625364
0	0	0	0	0	8982581	43288920	108950816	23007518	620382400	19457194
0	0	0	0	0	9286455	44969068	114890240	13709831	425991456	20043784
0	0	0	0	0	9190234	44390668	114652328	14256784	449749984	20796870
0	0	0	0	0	9242927	43234144	116418752	13717354	427340032	20589098

Tabela A.3: Estimativa dos efeitos para as respostas (área dos picos).

	Acetato de Etila		Butirato de Etila		Linalol	
	Efeito	p-valor	Efeito	p-valor	Efeito	p-valor
Média	6710360	0,0000*	30751119	0,0000*	15816905	0,0000*
T _T	5704248	0,0039*	15517591	0,0151*	16543054	0,0011*
t _T	3293110	0,0659	13638034	0,0289*	7924725	0,0705
t _p	1367494	0,4214	14351332	0,0226*	5594976	0,1885
t _i	8520718	0,0001*	37177248	0,0000*	21198934	0,0001*
t _t	1212434	0,4748	1901432	0,7394	1712320	0,6786
	Limoneno		Mirceno		Pentanol	
	Efeito	p-valor	Efeito	p-valor	Efeito	p-valor
Média	354571186	0,0000*	11731564	0,0000*	90827185	0,0000*
T _T	-46790744	0,5102	-3023188	0,3121	95860465	0,0007*
t _T	21529972	0,7604	627491	0,8308	36463906	0,1216
t _p	173567783	0,0251*	7285022	0,0242*	34386614	0,1424
t _i	405492111	0,0000*	15193768	0,0001*	120617201	0,0001*
t _t	-65673150	0,3590	-2559706	0,3896	831917	0,9705

* estatisticamente significativo (nível de significância de 95%).

ANEXO 2: CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Neste anexo são apresentadas as curvas de calibração para os equipamentos e métodos utilizados ao longo dos experimentos.

1. EQUIPAMENTOS

1.1. Rotômetros

A seguir são apresentadas as curvas de calibração para os rotômetros utilizados na unidade de evaporação por contato direto aplicada para regeneração da salmoura e para a extração/recuperação de aromas. A unidade consta de dois rotômetros, sendo um de baixa vazão com escala entre 100 e 1000 L/h (Figura B.1) e outro de alta vazão com escala adimensional entre 0 e 140 (Figura B.2). Para cada vazão teórica (medida no rotômetro) era determinada a vazão real com o auxílio de um gasômetro, sendo que as medidas foram feitas nas mesmas condições operacionais dos ensaios, isto é, com ar comprimido à pressão de 4 kgf/cm² e com a descarga do gasômetro para o ambiente. Os experimentos foram realizados em triplicata.

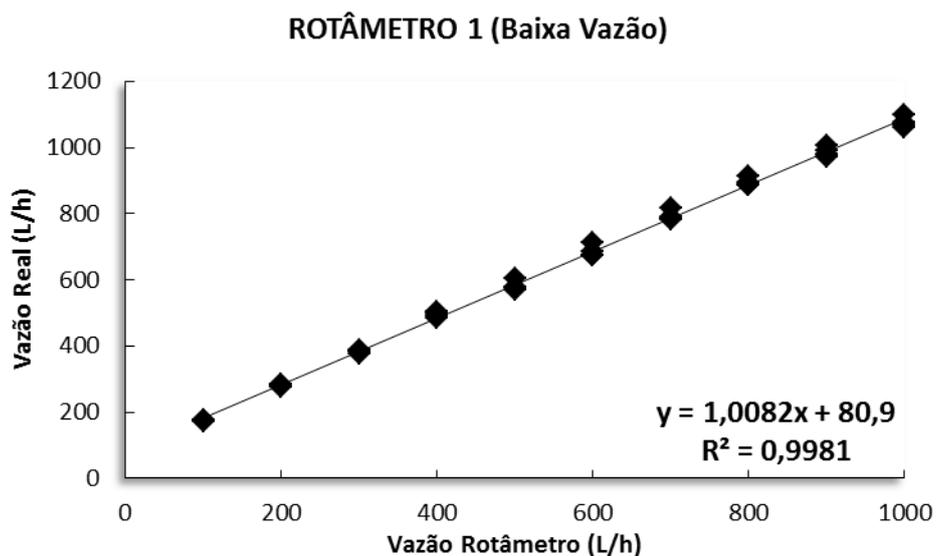


Figura B.1: Curva de calibração para rotômetro de baixa vazão.

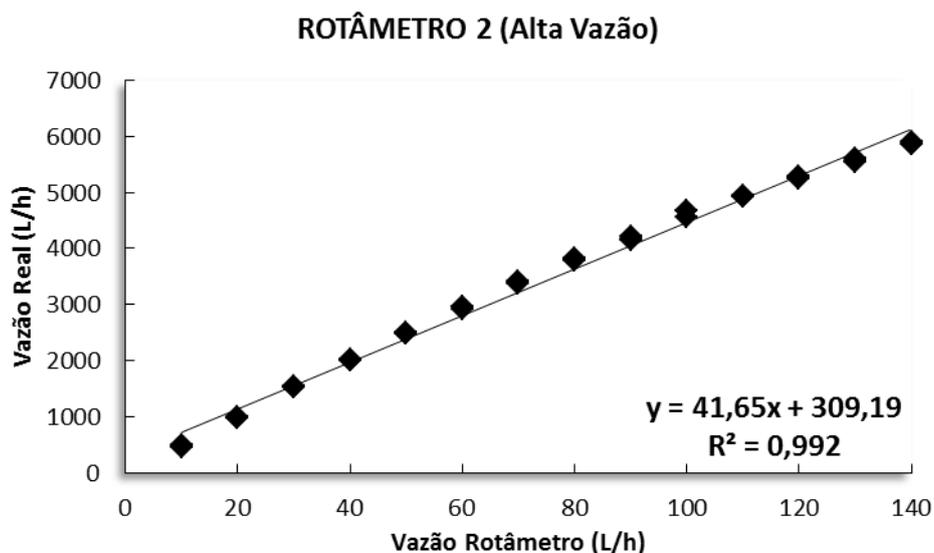


Figura B.2: Curva de calibração para rotâmetro de alta vazão.

1.2. Bombas

As bombas estão presentes na unidade de evaporação osmótica para concentração do suco. São duas bombas de deslocamento positivo com as mesmas especificações, modelo 75211-10 (Cole-Parmer, EUA), sendo uma utilizada para escoamento da solução osmótica (Figura B.3) e outra para escoamento da solução sintética/suco (Figura B.4). As curvas de calibração foram necessárias uma vez que essas bombas são analógicas. Os testes foram efetuados utilizando água à temperatura ambiente e esses consistiam na determinação do tempo necessário para escoar um volume fixo de 2 litros de água. Foram avaliados os 11 pontos presentes no marcador analógico de cada bomba e os experimentos foram realizados em triplicada.

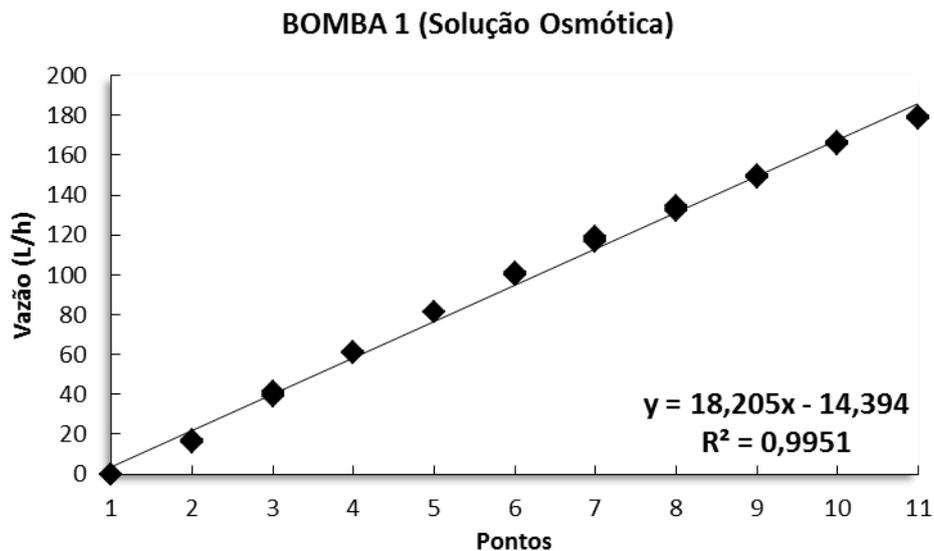


Figura B.3: Curva de calibração para bomba utilizada na linha de solução osmótica.

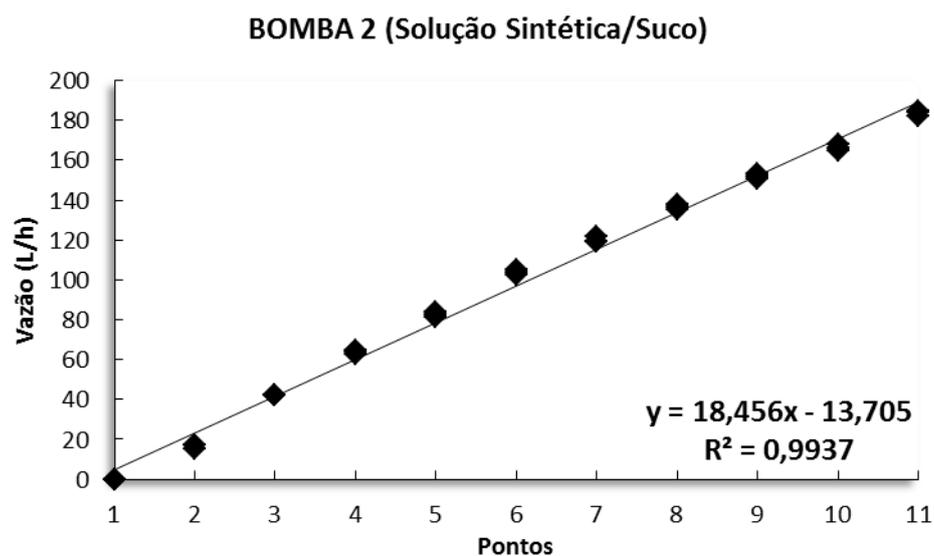


Figura B.4: Curva de calibração para bomba utilizada na linha de solução sintética/suco.

2. ANÁLISES

2.1. Análise de Aromas

As curvas de calibração dos compostos voláteis e responsáveis pelas características sensoriais associadas ao aroma de sucos de frutas foram feitas utilizando solução sintética contendo os compostos a serem estudados, sendo: acetato

de etila, butirato de etila, linalol, limoneno e mirceno. Curva de calibração para cromatografia gasosa de hexanal também foi obtida. A metodologia utilizada para obter as curvas de calibração por meio de GC está descrita no item **Erro! Fonte de eferência não encontrada.**

2.1.1. Compostos Analisados em GC (Injeção Automática)

A seguir são apresentadas as curvas de calibração para acetato de etila (Figura B.5), butirato de etila (Figura B.6), hexanal (Figura B.7), linalol (Figura B.8), limoneno (Figura B.9) e mirceno (Figura B.10), obtidas a partir da cromatografia gasosa, com injeção automática de amostras.

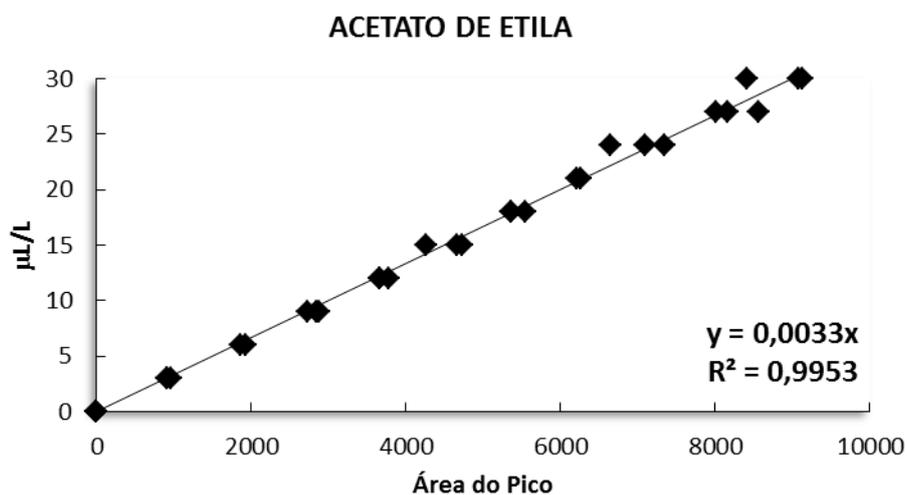


Figura B.5: Curva de calibração para acetato de etila obtida por GC (injeção automática).

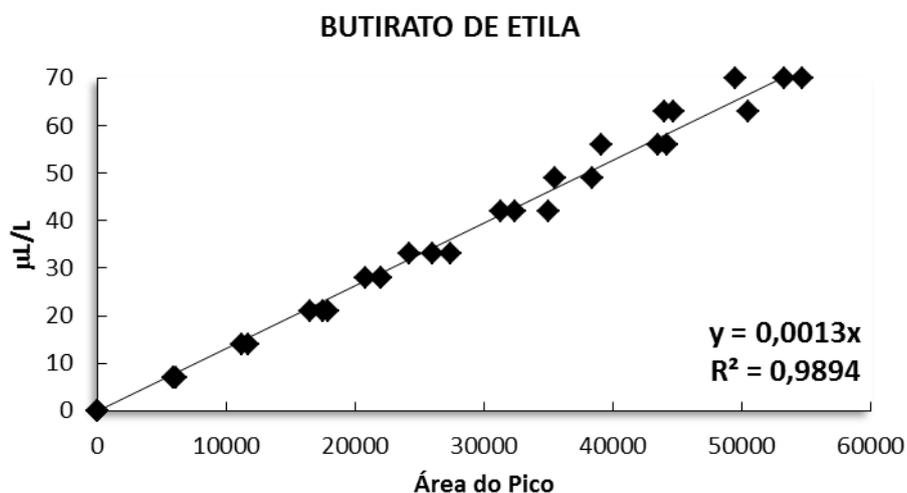


Figura B.6: Curva de calibração para butirato de etila obtida por GC (injeção automática).

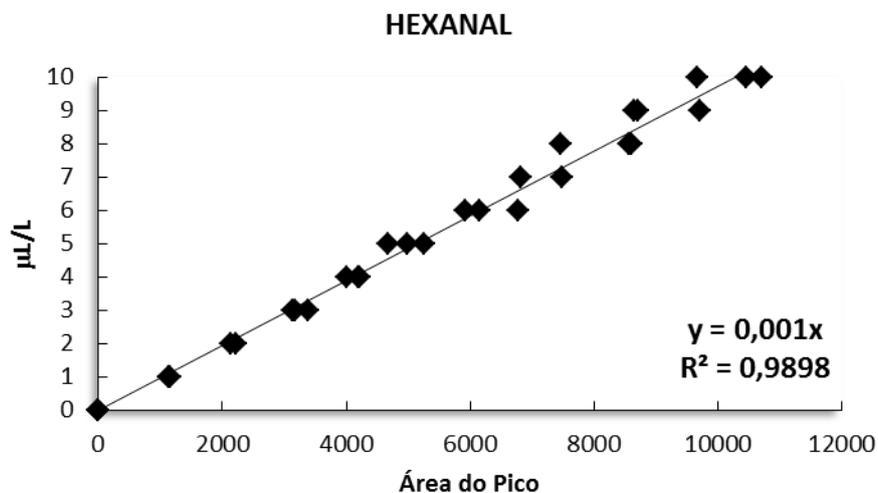


Figura B.7: Curva de calibração para hexanal obtida por GC (injeção automática).

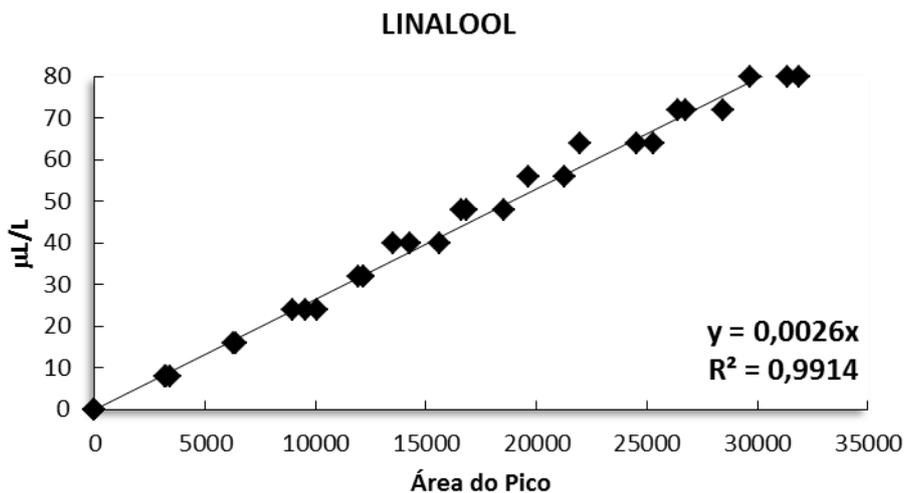


Figura B.8: Curva de calibração para linalol obtida por GC (injeção automática).

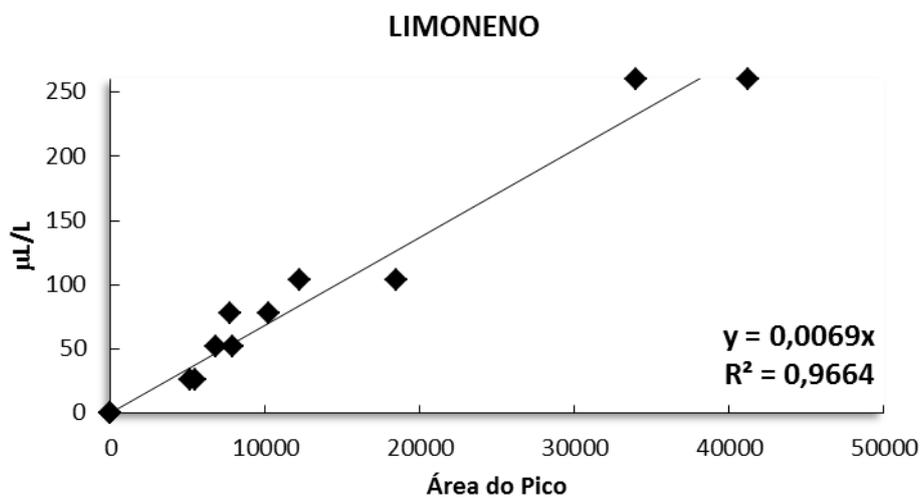
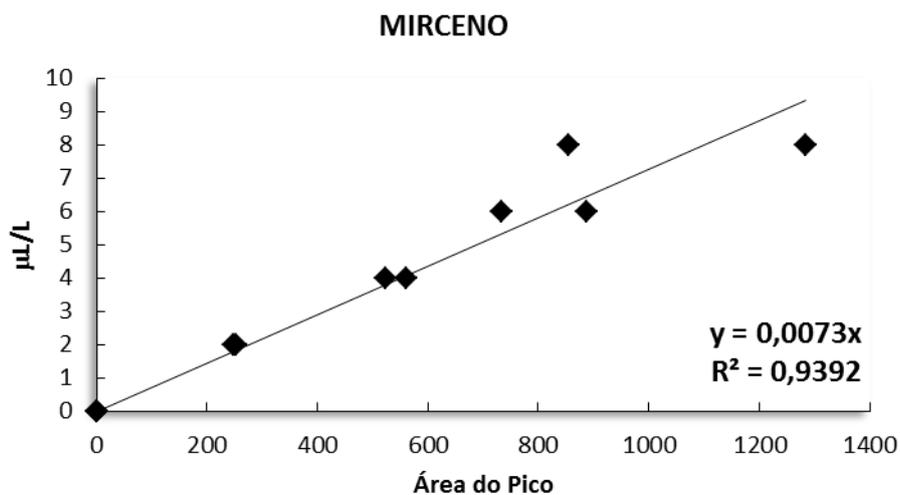
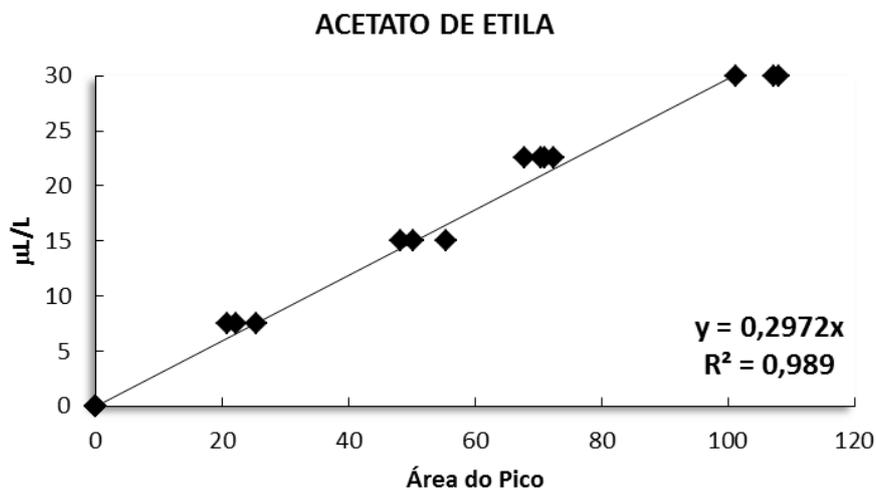


Figura B.9: Curva de calibração para limoneno obtida por GC (injeção automática).**Figura B.10:** Curva de calibração para mirceno obtida por GC (injeção automática).**2.1.2. Compostos Analisados em CG (Injeção Manual)**

A seguir são apresentadas as curvas de calibração para acetato de etila (Figura B.11), butirato de etila (Figura B.12) e linalol (Figura B.13), obtidas a partir da cromatografia gasosa com injeção manual de amostras.

**Figura B.11:** Curva de calibração para acetato de etila obtida por CG (injeção manual).

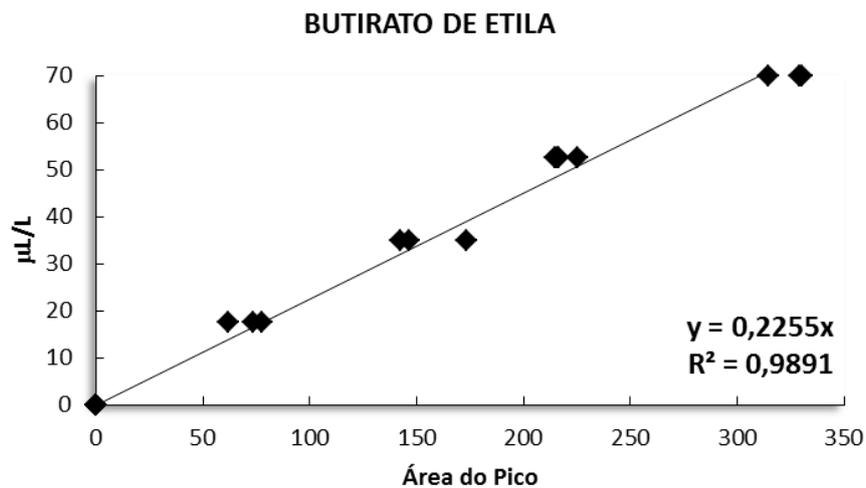


Figura B.12: Curva de calibração para butirato de etila obtida por CG (injeção manual).

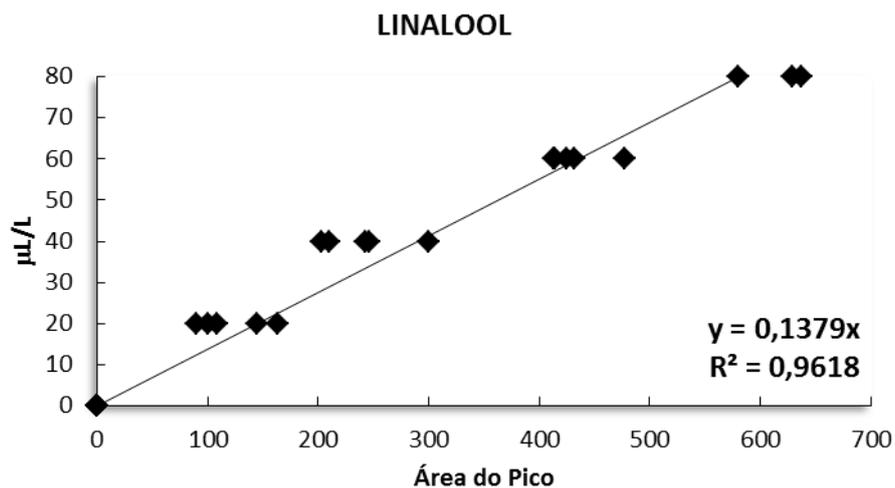


Figura B.13: Curva de calibração para mirceno obtida por CG (injeção manual).

2.2. Análise de Ácido Ascórbico

A metodologia utilizada para obter a curva de calibração de ácido ascórbico (Figura B.14) por meio de HPLC está descrita no item 3.2.4.

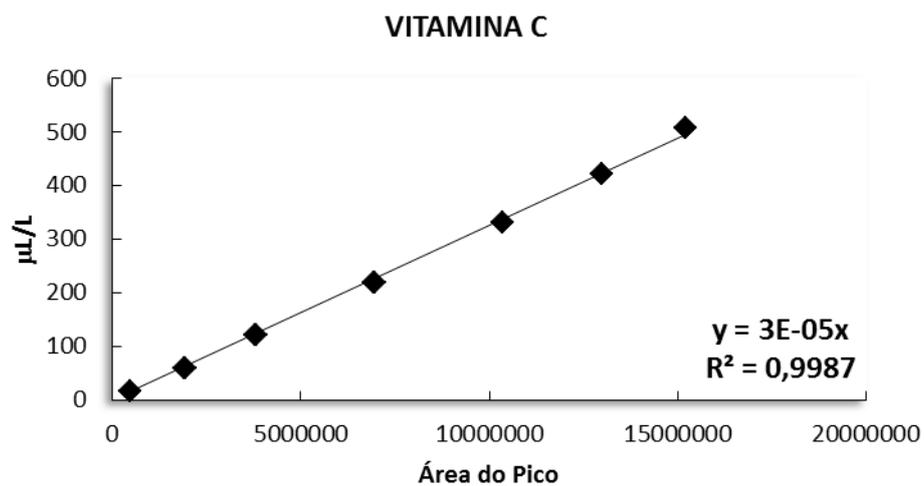


Figura B.14: Curva de calibração para ácido ascórbico obtida por HPLC.

ANEXO 3: EXTRAÇÃO DE AROMAS

Uma alternativa à rota de processamento proposta seria a inclusão de duas etapas anteriores à concentração do suco por evaporação osmótica, sendo elas: extração dos aromas utilizando coluna de borbulhamento e recuperação dos mesmos por meio de permeação de vapor (Figura C.1). Em virtude disso, este anexo contém uma primeira parte apresentando uma revisão sobre a aplicação de processos de separação com membranas na permeação de vapor de aromas de sucos de frutas. Em uma segunda parte é apresentado artigo submetido à revista *Journal of Food Engineering*, o qual contém experimentos relacionados à extração de compostos aromáticos utilizando coluna de borbulhamento, assim como a aplicação de antiespumante para inibir a formação de espuma durante o borbulhamento e a influência do borbulhamento sobre as características físico-químicas e estabilidade do ácido ascórbico do suco *in natura*.

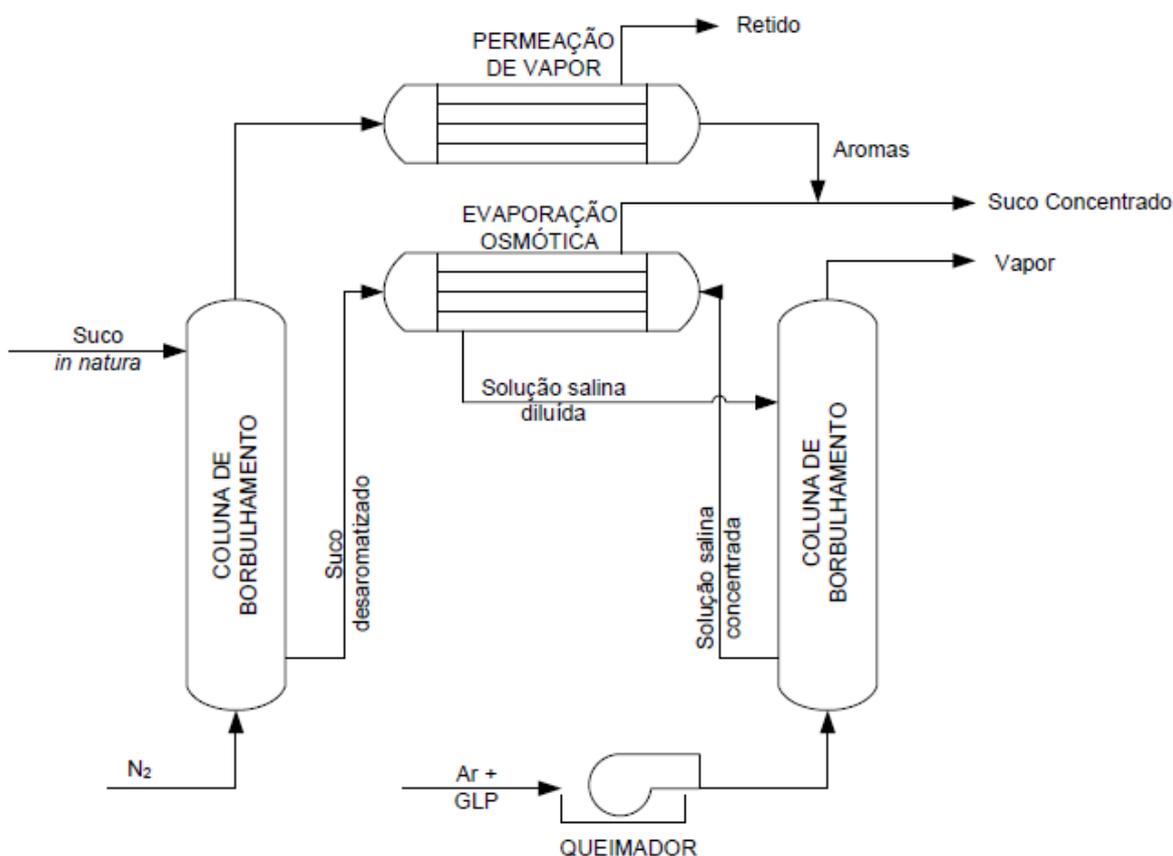


Figura C.1: Rota de processamento alternativa, incluindo as etapas de extração e recuperação de aromas.

PARTE 1: PERMEAÇÃO DE VAPOR – REVISÃO DA LITERATURA

1. INTRODUÇÃO

A permeação de vapor é um processo de separação por membranas no qual um permeado gasoso é obtido a partir de uma alimentação fluida, também na fase gasosa. Nesse processo, a separação é efetuada com membranas densas, as quais consistem de uma matriz sólida isenta de poros com diâmetro superior às distâncias intermoleculares.

A permeação seletiva de diferentes espécies através de uma membrana é, essencialmente, um processo de transferência de massa, de modo que o gradiente de potencial químico das espécies constitui a força motriz para sua ocorrência (CUSSLER, 1984). Na permeação de vapor, o gradiente de potencial químico é promovido por uma diferença de pressão parcial do componente nas correntes de alimentação e permeado.

O processo de permeação através das membranas pode ser explicado com base no denominado modelo de sorção-difusão, no qual o soluto se dissolve na membrana para, em seguida, difundir e desorver do outro lado (WIJMANS e BAKER, 1995). Neste, admite-se que o transporte ocorra em três etapas consecutivas (Figura C.2): sorção do componente da fase alimentação para a membrana; difusão do componente sorvido através da membrana e desorção do componente da membrana para a fase vapor no lado do permeado.

As etapas de sorção e desorção representam mecanismos termodinâmicos, enquanto que a etapa de difusão está associada a aspectos cinéticos. Devido à manutenção de vácuo no lado do permeado, a etapa de desorção é, normalmente, a mais rápida, não fornecendo uma contribuição significativa para a resistência global ao processo de transferência de massa (FLEMING, 1990, FLEMING e SLATER, 1992). Assim sendo, o fluxo e a seletividade da membrana são determinados pelas etapas de sorção e difusão.

A difusividade de uma espécie em um polímero é determinada principalmente pelo tamanho desta e pela estrutura do polímero. Em qualquer material polimérico, o coeficiente de difusão de uma espécie diminui à medida que a massa molar desta cresce, já que quanto maior a molécula, maior será a interação desta com os segmentos da cadeia polimérica (BAKER *et al.*, 1998). A queda do coeficiente de

difusão, no entanto, mostra-se, em geral, mais significativa em um polímero vítreo do que em um elastômero (STRATHMANN *et al.*, 1990b).

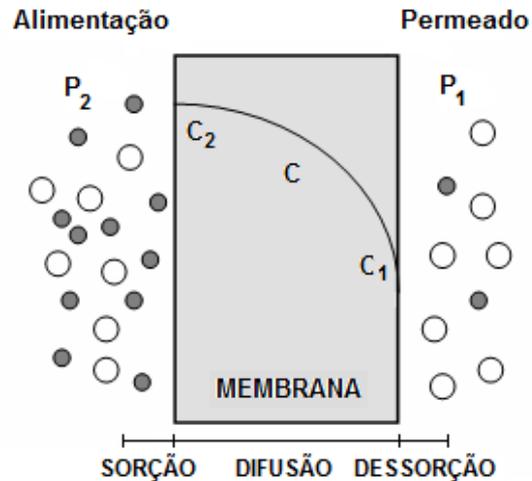


Figura C.2: Mecanismo de sorção e difusão (HABERT *et al.*, 2006).

A sorção, por sua vez, depende da afinidade química entre o polímero da membrana e as moléculas do permeante. No caso de espécies quimicamente semelhantes, como, por exemplo, uma série de álcoois ou de alcanos, a solubilidade aumenta com o ponto de ebulição, o qual, por sua vez, cresce de acordo com o tamanho da espécie (BAKER *et al.*, 1998). Verifica-se, portanto, que o aumento do tamanho das espécies possui, em geral, efeitos contrários nas duas etapas do mecanismo de transporte através da membrana.

Em polímeros vítreos ou semicristalinos, nos quais o movimento das cadeias é bastante limitado, a passagem de moléculas pela matriz polimérica mostra-se extremamente difícil, sendo a difusão a etapa mais importante do mecanismo. Por outro lado, nos polímeros elastoméricos, a difusão tem importância reduzida, pois o constante rearranjo espacial das cadeias facilita o movimento de moléculas através da matriz polimérica. Neste caso, a sorção constitui a etapa determinante, e quanto maior for a afinidade química existente entre o polímero e o permeante, maior será a transferência de massa através da membrana (STRATHMANN *et al.*, 1990a).

Com base nessas considerações, conclui-se que um polímero vítreo ou semicristalino será usualmente escolhido em um problema de separação no qual os componentes com menores massas molares devem permear preferencialmente. Caso deseje-se o transporte preferencial das maiores espécies através da membrana, esta deverá ser fabricada a partir de um polímero elastomérico.

O desempenho da permeação de vapor é, normalmente, descrito em termos de três parâmetros: fluxo permeado, seletividade ou fator de separação e o fator de enriquecimento. O fluxo é definido como a vazão mássica de permeado por unidade de área da membrana. Conhecendo-se a composição do permeado, pode-se calcular o fluxo J_i associado a cada componente i .

Tanto a seletividade quanto o fator de enriquecimento descrevem a habilidade da membrana em separar os componentes i e j presentes na corrente de alimentação, sendo respectivamente dados por:

$$\alpha_{ij} = \frac{C_i^P/C_j^P}{C_i^A/C_j^A} \quad (1.1)$$

$$\beta = \frac{C_i^P}{C_i^A} \quad (1.2)$$

onde C_i^P e C_j^A são as concentrações do componente i no permeado e na alimentação, respectivamente, e C_j^P e C_j^A são as concentrações do componente j no permeado e na alimentação, respectivamente.

Uma seletividade unitária ($\alpha=1$) significa inexistência de separação. À medida que α aumenta, a membrana se torna cada vez mais eficiente em separar os componentes i e j , uma vez que, por definição, o valor de α não pode ser menor que 1 (um). O fator de enriquecimento (β), por sua vez, indica a capacidade de concentração do processo em relação ao componente i .

2. VARIÁVEIS DO PROCESSO

2.1. Membrana

O polidimetilsiloxano (PDMS), também conhecido como silicone (Figura C.3), é o material mais utilizado na fabricação de membranas destinadas à recuperação de orgânicos, o que se justifica devido à elevada seletividade e permeabilidade a esses solventes. Porém, o elevado grau de inchamento provocado pelos mesmos diminui a resistência mecânica da membrana.

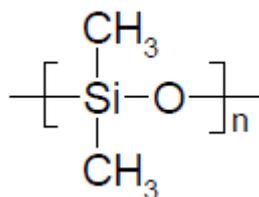


Figura C.3: Representação química da estrutura de PDMS.

2.2. Vazão de Alimentação

A vazão de alimentação pode influenciar o processo de permeação de vapor de duas formas distintas e contrárias. A primeira forma, presente em todos os processos de separação por membranas, é a influência sobre o tempo de residência do componente a ser permeado. Para uma determinada área de permeação, vazões elevadas reduzem o tempo de residência e, por consequência, a remoção de determinado componente da corrente de alimentação. Por outro lado, o efeito da polarização de concentração é intensificado em vazões baixas, reduzindo o fluxo permeado e, conseqüentemente, a remoção dos componentes desejados. Por causa da influência antagônica desses dois efeitos, o projeto e operação do sistema de membrana devem considerar a hidrodinâmica da corrente de alimentação dentro dos módulos de permeação.

2.3. Concentração da Alimentação

A influência da concentração é exercida diretamente na força motriz para a permeação de vapor, já que, mantendo-se constante a pressão do permeado e aumentando-se a concentração da alimentação, aumenta-se a diferença da pressão parcial na membrana ocasionando fluxos mais elevados.

Se a membrana sofrer efeito de plastificação por um determinado permeante, este efeito será mais severo à medida que a alimentação for mais rica nesse componente. A plastificação da membrana provoca um aumento da permeabilidade e, conseqüentemente, do fluxo de permeado de todas as espécies, não só do plastificante, podendo acarretar na diminuição da seletividade.

Com uma maior quantidade de soluto, a concentração de solvente diminui, podendo-se esperar, em princípio, uma queda no fluxo desse último. Todavia, no caso de soluções muito diluídas, a variação observada para a concentração de solvente é

pouco expressiva, de modo que o fluxo deste permanece praticamente constante (ADÃO, 1999, CHA *et al.*, 1997, RUFINO, 1996). Nesses casos, para misturas binárias, observa-se uma redução do fator de enriquecimento de compostos voláteis em função da concentração, como mostram os dados de SHEPHERD (2000) e SAMPRANPIBOON *et al.* (2000) para o butirato de etila em membranas de polidimetilsiloxano (PDMS) e polioctilmetilsiloxano (POMS).

2.4. Pressão do Permeado

Para uma determinada composição e pressão de alimentação, quanto menor for a pressão do permeado, maior será a diferença de pressão parcial entre os lados da membrana, ou seja, maior será a força motriz da permeação de vapor. Como a pressão do permeado afeta diretamente a força motriz, tanto o grau de recuperação quanto o fluxo de permeado diminuem com o aumento da pressão do permeado (CEN e LICHTENTHALER, 1995). Uma forma para maximizar a força motriz do processo é trabalhar com vácuo no lado do permeado.

Quando se eleva a pressão do permeado, a etapa de dessorção se torna progressivamente mais lenta. Este efeito será mais significativo quanto menor for a pressão de saturação do permeante, uma vez que a pressão do permeado não pode se igualar à pressão de saturação sob pena de tornar a etapa de dessorção controladora do processo de permeação.

2.5. Temperatura

O efeito da temperatura sobre a permeação de vapor também possui influências antagônicas, intensificadas pelo tipo de interação entre a molécula permeante e a membrana. O aumento da temperatura favorece a mobilidade segmental das cadeias poliméricas facilitando a solubilização, enquanto o gás torna-se menos condensável (HABERT *et al.*, 2006). Além disso, tal aumento também facilita a difusão do permeante através das cadeias poliméricas. Porém, se a temperatura de operação for menor que a temperatura crítica, o componente é condensável e denominado vapor, para o qual o aumento da temperatura provoca a redução da fugacidade, diminuindo a força motriz. Em geral, esse efeito é mais expressivo que os provocados pelos aumentos da mobilidade segmental, resultando na diminuição da permeabilidade.

A predominância de determinado efeito é definida pela diferença entre a temperatura crítica do componente e a temperatura de operação da permeação. Se a temperatura de operação for maior que a temperatura crítica do componente, o mesmo é considerado gás permeante e a influência mais significativa do aumento da temperatura de operação será a maior mobilidade segmental das cadeias poliméricas, provocando aumento da permeabilidade.

3. ESTADO DA ARTE

Ainda que existam relatos de verificação da polarização de concentração na permeação de vapor para recuperação de orgânicos diluídos em correntes gasosas (YEOM *et al.*, 2002, YEOM *et al.*, 2002a) a menor sensibilidade do processo a este fenômeno é frequentemente apontada como uma vantagem em relação à pervaporação (PETTERSEN e LIEN, 1995, SCHEHLMANN *et al.*, 1995). Isto normalmente é atribuído aos maiores coeficientes de difusão na fase gasosa, os quais são, no mínimo, 1000 vezes superiores aos alusivos à fase líquida.

Apesar da eficácia da permeação de vapor para a recuperação de vapores orgânicos em soluções gasosas diluídas já ter sido comprovada por vários autores (Tabela C.1), seu emprego na recuperação de aromas permanece pouco estudado. Dentre os compostos característicos de sucos de frutas, o acetato de etila é o que foi mais amplamente estudado até o momento (GALES *et al.*, 2002, LEEMANN *et al.*, 1996, RIBEIRO *et al.*, 2005, SONG *et al.*, 2003). É possível encontrar trabalhos avaliando a separação de outros compostos voláteis, tais como acetato de propila (SONG *et al.*, 2003), acetato de butila (RIBEIRO *et al.*, 2005, SONG *et al.*, 2003), metanol (GALES *et al.*, 2002, LUE *et al.*, 2008, OBUSKOVIC *et al.*, 2003), propanol (FIALOVÁ *et al.*, 2006, UCHYTIL e PETRICKOVIC, 2002) e acetona (GALES *et al.*, 2002, OBUSKOVIC *et al.*, 2003) que também estão presentes em sucos de frutas. Apesar desses estudos, o estado da arte no que diz respeito à aplicação da permeação de vapor para recuperação de voláteis ainda é mínima quando comparada à recuperação de tais compostos por pervaporação.

Dentre as membranas utilizadas nos processos de permeação de vapor, a maioria é de PDMS (REBOLLAR-PÉREZ *et al.*, 2012, GALES *et al.*, 2002, LEEMANN *et al.*, 1996, LÜDTKE *et al.*, 1998, OBUSKOVIC *et al.*, 2003, RIBEIRO *et al.*, 2004), sendo que também é possível encontrar trabalhos mais recentes aplicando membranas de polietileno (LUE *et al.*, 2008, FIALOVÁ *et al.*, 2006). Além das

membranas poliméricas, a aplicação de membranas cerâmicas já foi estudada por SONG *et al.* (2003), que utilizaram membrana de alumina (Al_2O_3) coberta com silano fluorado ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$) durante estudo de permeação de vapor de acetato de etila, acetato de propila e acetato de butila.

Atenção especial deve ser dada ao trabalho de RIBEIRO *et al.* (2004) que avaliaram uma nova rota de processamento para recuperação de aromas, integrando o processo de permeação de vapor (para recuperação dos aromas) e coluna de borbulhamento (para remoção/extração dos aromas). O processo de permeação de vapor foi realizado com um módulo de membrana do tipo fibra oca de PDMS e $0,36\text{m}^2$. Três vazões de gás foram estudadas (33,5, 66,5 e $83,1\text{ cm}^3/\text{s}$) assim como o efeito desse parâmetro no desempenho do processo. O permeado era coletado em um sistema de condensação em múltiplos estágios dispostos em série. O primeiro era operado a -30°C e era resfriado por meio de uma solução aquosa de etanol (56%), a qual tinha a temperatura controlada por um banho refrigerado. Tanto a segunda quanto a terceira etapas operavam a -117°C e eram resfriadas por meio de etanol (99,8%) congelado. Na quarta etapa o frasco estava submerso em nitrogênio líquido, operado a -196°C . Todos os experimentos foram realizados com solução de acetato de etila (100 mg/L) e o sistema era operado em batelada. Os resultados apontaram eficiência de 92% na extração do acetado de etila utilizando coluna de borbulhamento e eficiência de 98% na recuperação dos voláteis presentes na corrente gasosa, a partir da permeação de vapor.

Tabela C.1: Estado da técnica da permeação de vapor.

ALIMENTAÇÃO	MEMBRANA	CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	RECUPERAÇÃO (%) ou FLUXO PERMEADO	AUTORES
Tolueno (fração molar: 0,005 a 0,027) 1,3-Butadieno (fração molar: 0,002 a 0,05) Propileno (fração molar: 0,001 a 0,075)	Fibra oca PDMS 55 cm ² 2 μm	P _{permeado} : 3 a 5 mbar T: 23°C Vazão _{alimentação} : 220 a 550 mL/min (tolueno), 160 a 875 mL/min (1,3-butadieno), 180 a 890 mL/min (propileno)	70 a 340 g/m ² h (tolueno) 5 a 350 g/m ² h (1,3-butadieno) 5 a 220 g/m ² h (propileno)	REBOLLAR-PÉREZ <i>et al.</i> (2012)
Metanol (p/p ⁰ : 0,26 a 0,95)/ N ₂ Tolueno (p/p ⁰ : 0,20 a 0,99)/ N ₂ Xileno (p/p ⁰ : 0,24 a 0,09)/ N ₂	Plana PE 19,63 cm ² 180μm	P _{permeado} : 0,2 kPa P _{alimentação} : 101,3 kPa T: 25°C Vazão _{alimentação} : 2,37x10 ⁻⁶ m ³ /s	40,32 a 218,88 g/m ² h (metanol) 49,68 a 463,68 g/m ² h (tolueno) 7,63 a 209,88 g/m ² h (xileno)	LUE <i>et al.</i> (2008)
Propanol (p/p ⁰ : 0,05 a 0,98)/N ₂	Plana PE 572 mm ² 50μm	T: 20 a 50°C Vazão _{alimentação} : 45mL/min Vazão _{permeado} : 30mL/min	0,28 a 5,83 g/m ² h	FIALOVÁ <i>et al.</i> (2006)
Acetato de etila (1000 mg/L) Butirato de etila (1000 mg/L)	Fibra oca PDMS 0,36m ²	P _{permeado} : <0,4 kPa T: 25°C Velocidade _{alimentação} : 1,2 e 2,3 cm/s	70 a 91% (acetato de etila) 72 a 92%butirato de etila)	RIBEIRO <i>et al.</i> (2005)

Continuação Tabela C.1:

Acetona (11000 $\mu\text{L/L}$)/ N_2 Metanol (9200 e 292 $\mu\text{L/L}$)/ N_2 Tolueno (1953 e 215 $\mu\text{L/L}$)/ N_2	Fibra oca PDMS 560 cm^2	P_{permeado} : vácuo T: 25°C Vazão _{alimentação} : 100 a 200 cm^3/min (acetona), 100 a 600 cm^3/min (metanol), 150 a 310 cm^3/min (tolueno)	50 a 77% (acetona) 23 a 83% (metanol) 56 a 96% (tolueno)	OBUSKOVIC <i>et al.</i> (2003)
Acetona (fração molar: 0,0295 a 0,0308)/ N_2/O_2 Acetato de etila (fração molar: 0,0096 a 0,1182) / N_2/O_2 Etanol (fração molar: 0,0076 a 0,0196) / N_2/O_2	Fibra oca PDMS 2 μm	P_{permeado} : 40 a 100 kPa $P_{\text{alimentação}}$: 126 a 400 kPa T: 20°C Re: 110 a 5000	0,55 a 0,6 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ (acetona) 0,50 a 0,75 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ (acetato de etila) 0,50 a 0,65 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ (etanol)	GALES <i>et al.</i> (2002)
Butano (2,2%)/ N_2	Plana PDMS 0,8 e 4,4 μm 5 cm^2	P_{permeado} : 30 kPa $P_{\text{alimentação}}$: 250 a 600 kbar T: 20°C Re: 450 a 2300	---	LÜDTKE <i>et al.</i> (1998)
Acetato de etila (1000 a 10000 ppm)/ar Tolueno (1000 a 10000 ppm)/ar	Fibra oca PDMS 50 a 80 μm 700 a 950 cm^2	P_{permeado} : 0,1 e 20 kPa $P_{\text{alimentação}}$: 100 kPa T: 20 a 95°C	0,5 a 6,8 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ (tolueno) 0,6 a 6,3 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ (acetato de etila)	LEEMANN <i>et al.</i> (1996)

4. REFERÊNCIAS

ADÃO, L. G., 1999, **Tratamento do efluente aquoso do processo de concentração do suco de laranja com recuperação de aromas**. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BAKER, R. W., WIJMANS, J. G., KASCHEMEKAT, J. H., 1998, "The design of membrane vapor-gas separation systems", **Journal of Membrane Science**, v. 151, n. 1, pp. 55-62.

CEN, Y., LICHTENTHALER, R. N., 1995, "Vapor permeation". In: NOBLE, R. D., STERN, S. A. (Ed.). **Membrane Separations Technology – Principles and Applications**. Amsterdam, Elsevier Science, p. 85-112.

CHA, J. S., MALIK, V., BHAUMIK, D., LI, R., SIRKAR, K. K., 1997, "Removal of VOCs from waste gas streams by permeation in a hollow fiber permeator", **Journal of Membrane Science**, v. 128, n. 2, pp. 195-211.

CUSSLER, E. L., 1984, **Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems**. 1st ed. New York, Cambridge University Press.

FIALOVÁ, K., PETRYCHKOYCH, R., SHARMA, M., UCHYTIL, P., 2006, "Steady state sorption measurement and the transport mechanism in polymeric membrane during vapor permeation", **Journal of Membrane Science**, v. 275, n. 1-2, pp. 166-174.

FLEMING, H. L., 1990, "Membrane pervaporation: separation of organic/aqueous mixtures", **Separation Science and Technology**, v. 25, n. 13-15, pp. 1239-1255.

FLEMING, H. L., SLATER, C. S., 1992, Pervaporation. In: WINSTON, W. S., SIRKAR, K. K. (Ed.). **Membrane Handbook**. New York, Van Nostrand Reinhold, pp. 103-159.

GALES, L., MENDES, A., COSTA, C., 2002, "Removal of acetone, ethyl acetate and ethanol vapors from air using a hollow fiber PDMS membrane module", **Journal of Membrane Science**, v. 197, n. 1-2, pp. 211-222.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., 2006, **Processos de Separação por Membranas**. 1^a ed. Rio de Janeiro, e-papers.

LEEMANN, M., EIGENBERGER, G., STRATHMANN, H., 1996, "Vapor permeation for the recovery of organic solvents from waste air streams: separation

capacities and process optimization”, **Journal of Membrane Science**, v. 113, n. 2, pp. 313-322.

LÜDTKE, O., BEHLING, R. D., OHLROGGE, K., 1998, “Concentration polarization in gas permeation”, **Journal of Membrane Science**, v. 146, n. 2, pp. 145-157.

LUE, S. J., CHEN, W. W., WU, S. Y., WANG, L. D., KUO, C. H., 2008, “Vapor permeation modeling of multi-component systems using a poly(dimethylsiloxane) membrane”, **Journal of Membrane Science**, v. 311, n. 1-2, pp. 380-389.

OBUSKOVIC, G., MAJUNDAR, S., SIRKAR, K. K., 2003, “Highly VOC-selective hollow fiber membrane for separation by vapor permeation”, **Journal of Membrane Science**, v. 217, n. 1-2, pp. 99-116.

PETTERSEN, T., LIEN, K. M., 1995, “Design of hybrid distillation and vapor permeation processes”, **Journal of Membrane Science**, v. 102, pp. 21-30.

REBOOLAR-PÉREZ, G., CARRETIER, E., LESAGE, N., MOULIN, P., 2012, “Vapour permeation of VOC emitted from petroleum activities: Application for low concentrations”, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 4, pp. 1339-1352.

RIBEIRO, C. P., BORGES, C. P., LAGE, P. L. C., 2005, “A new route combining direct-contact evaporation and vapour permeation for obtaining high-quality fruit juice concentrates. Part I: Experimental analysis”, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 17, pp. 6888-6902.

RIBEIRO, C. P., LAGE, P. L. C., BORGES, C. P., 2004, “A combined gas-stripping vapor permeation process for aroma recovery”, **Journal of Membrane Science**, v. 238, n. 1-2, pp. 9-19.

RUFINO, J. R. M., 1996, **Recuperação de componentes de aromas por pervaporação**. Dissertação M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SAMPRANPIBOON, P., JIRARATANANON, R., UTTAPAP, D., FENG, X., HUANG, R. Y. M., 2000, “Separation of aroma compounds from aqueous solutions by pervaporation using polyoctylmethyl siloxane (POMS) and polydimethyl siloxane (PDMS) membranes”, **Journal of Membrane Science**, v. 174, n. 1, pp. 55-65.

SCHEHLMANN, M. S., WIEDEMANN, E., LICHTENTHALER, R. N., 1995, “Pervaporation and vapor permeation at the azeotropic point or in the vicinity of the

LLE boundary phases of organic/aqueous mixtures”, **Journal of Membrane Science**, v. 107, n. 3, pp. 277-282.

SHEPHERD, A. G., 2000, **Projeto, construção e avaliação de módulos de fibras ocas para recuperação, por pervaporação, de aromas do suco de laranja**. Dissertação M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SONG, K-H., SONG, J-H., LEE, K-R., 2003, “Vapor permeation of ethyl acetate, propyl acetate and butyl acetate with hydrophobic inorganic membrane”, **Separation and Purification Technology**, v. 30, n. 2, pp. 169-176.

STRATHMANN, H., BAUER, B., KERRES, J., 1990a, “Polymer membranes with selective gas and vapor permeation properties”, **Macromolekulare Chemie – Macromolecular Symposia**, v. 33, n. 1, pp. 161-178.

STRATHMANN, H., BELL, C. M., KERRES, J., 1990b, “Gas separation and pervaporation: membrane and module development”, **Desalination**, v. 77, n. 1-3, pp. 259-278.

UCHYTIL, P., PETRICKOVIC, R., 2002, “Vapor permeation and pervaporation of propano-1-ol and propano-2-ol in polyethylene membrane”, **Journal of Membrane Science**, v. 209, n. 1, pp. 67-79.

WIJMANS, J. G., BAKER, R. W., 1995, “The solution-diffusion model: a review”, **Journal of Membrane Science**, v. 107, n. 1-2, pp. 1-21.

YEOM, C. K., LEE, S. H., LEE, J. M., SONG, H. Y., 2002a, “Modeling and evaluation of boundary layer resistance at feed in the permeation of VOC/N₂ mixtures through PDMS membrane”, **Journal of Membrane Science**, v. 204, n. 1-2, pp. 303-322.

YEOM, C. K., LEE, S. H., SONG, H. Y., LEE, J. M., 2002b, “A characterization of concentration polarization in a boundary layer in the permeation of VOCs/N₂ mixtures through PDMS membrane”, **Journal of Membrane Science**, v. 205, n. 1-2, pp. 155-174.

**PARTE 2: ARTIGO SUBMETIDO À REVISTA JOURNAL OF FOOD
ENGINEERING**

**Extraction of aroma compounds of fruit juices by air
stripping using a bubble column and its effect on juice
properties.**

Ricardo Schmitz Ongaratto, Marselle Marmo do Nascimento Silva, Paulo
Laranjeira da Cunha Lage*, Cristiano Piacsek Borges

Programa de Engenharia Química – COPPE – Universidade Federal do Rio de
Janeiro, P.O. Box 68502, 21941-972 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

* *Corresponding author*: Tel.: +55 21 25628346; fax: +55 21 25628300

E-mail address: paulo@peq.coppe.ufrj.br (Paulo Lage)

Abstract

The objective of this work was to evaluate the effect of bubbling on physicochemical juice properties and ascorbic acid concentration during the extraction of volatile compounds from fruit juice using a bubble column operated with air. The necessary concentration of a commercial antifoam agent based on silicone was also evaluated. For the operating range of gas superficial velocity between 1 and 2 cm/s, the ideal antifoam concentration was determined to be 25-35 ppm. The ethyl butyrate had the best extraction efficiency (97%), followed by hexanal (93%), ethyl acetate (81%) and linalool (32%). However, there was no significant variation of these

efficiencies for the gas superficial velocities employed. After 4 hours of air bubbling, there were no changes of pH, total soluble solids, titratable total acidity and color of the juice and just a 15% reduction in the concentration of the ascorbic acid. The use of a bubble column proved to be an interesting alternative to extract aroma compounds from fruit juice without causing any change in its properties.

Key words: Bubble column, fruit juice, aroma extraction, antifoam, ascorbic acid

1. Introduction

Aroma extracts are widely used in food industry to improve the flavor of formulated foods or to compensate for the flavor loss during industrial processing of natural raw products. Food industries and aroma manufactures are thus seeking technologies that allow the selective extraction of aroma compounds from odorous wastewater.

The volatile compounds present in fresh and processed fruit juices are largely responsible for their flavor and aroma, which are a complex mixture of aldehydes, alcohols, ketones, esters, lactones, terpenes and other substances (Riu-Aumattel et al., 2004). During juice processing, its aroma can be seriously altered. Conventional thermal concentration of liquid foods presents major drawbacks such as the deterioration induced by heat and the loss of the nutritional value of the concentrated product. It is well known that most of the aroma compounds in the raw juice are lost in the first few minutes of evaporative concentration. The aroma profile degrades irreversibly causing a reduction in the product quality (Petrotos and Lazarides, 2001). A possible way of minimizing these changes is to use various separation techniques for the recovery of the aroma compounds.

Various methods such as distillation (Sahraoui et al., 2011; Yanniotis et al., 2007), solvent extraction (Cheong et al., 2013; Ramírez et al., 2010; Wag et al., 2013), adsorption (Diban et al., 2007; Edris et al., 2003; Yanniotis et al., 2007), gas stripping (Komthong et al., 2006; Ribeiro Jr. et al., 2004), supercritical fluid extraction (Gracia et al., 2007; Moldão-Martins et al., 2000; Opstaele et al., 2012) and membrane processes, as pervaporation (Isci et al., 2006; Lipnizki et al., 2002; Mafi et al., 2013; Pereira et al., 2006), vapor permeation (Ribeiro Jr. et al., 2004), vacuum membrane distillation (Bagger-Jorgensen et al., 2004; Hasanoglu et al., 2012; Viladomat et al., 2006) and liquid-liquid extraction with membrane contactors (Kertész and Schlosser, 2005; Souchon et al., 2004) have been utilized or studied to extract and/or recover the aroma compounds from the natural sources or waste streams. Distillation and liquid/liquid extraction, based on the volatility and hydrophobicity of the molecules to be extracted, respectively, cover the majority of industrial applications (Souchon et al., 2004). However, these techniques suffer from several limitations, which have led to the search for a highly efficient and low-cost alternative technology.

The gas stripping is an alternative to extract aroma compounds from fruit juice. Ribeiro Jr. et al. (2004) studied a new aroma recovery process, in which aroma extraction was brought about by gas stripping in a bubble column and aroma concentration was performed by vapor permeation. Ribeiro Jr. et al. (2005) proposed an alternative route for fruit juice processing, whose first step was this process of extraction and recovery of aroma compounds. Komthong et al. (2006) removed terpene hydrocarbons from the freshly squeezed orange juice using a bubble column. In all cases, an aqueous solution containing aroma compounds was used as a surrogate of the fruit juice.

At the same time, foaming is a problem associated to the gas stripping process applied to fruit juice. Foaming is a phenomenon occurring in different industrial technologies involving gas-liquid processes, such as the processing of pulp, paper,

food, detergents and paints, textile dyeing, fermentations, wastewater treatments, flotation of ores and several operations in the oil industry. There are two factors necessary to foam occurrence: the formation of gas bubbles in the liquid and their stabilization through the adsorption of surface-active agents at their interfaces. In order to decrease foam stability, a wide range of antifoams and defoamers are applied. Defoamers destroy existing foam, while antifoams prevent foam formation by enhancing bubble coalescence (Joshi et al., 2009).

The aim of this work was to study the extraction of volatile fruit juices compounds in a bubble column focusing on the evaluation of the changes of the juice properties and ascorbic acid concentration in the process. The antifoam concentration needed to minimize foaming during bubbling was also evaluated.

2. Materials and methods

2.1 Materials

The experimental set up used for conducting the experiments is shown in Fig. 1. The system was fed with dry compressed air (dew point at 273 K) whose flow rate was measured using a calibrated rotameter and controlled by a needle valve placed before the bubble column. All runs were carried out at room temperature (22 ± 2 °C), keeping the gauge pressure in the air line at 400 kPa. The bubble column itself consisted of a glass column 7.3 cm in inner diameter and 1.34 m in height, at the bottom of which the sparger was placed, and whose top was closed with an AISI 316 stainless lid sealed with Viton® O-rings. An agitator was present at the column top. It was used to break the formed foam to prevent its overflow. The gas distribution system was composed of two sintered AISI 316 stainless plates 3.24 and 2.19 mm in thickness, both with a diameter of 8.0 cm. The thinner plate which was in contact with the liquid has a mean

pore diameter of 12 ± 5 μm . On top of this porous plate, an alumina perforated plate was used. It has 0.53 mm in thickness and 8.0 cm in diameter, having 89 orifices with a diameter equal to 0.4 mm arranged in a quadrangular pattern with a pitch of 6.3 mm. The desired set of plates was fixed between two flanged AISI 316 stainless pieces, being the glass column fitted into the upper one which has a liquid removal point. The system was sealed with Viton O-rings and graphoil.

FIGURE 1

2.2 Methodology

2.2.1 Analysis of antifoam usage

Due to the characteristics of fruit juices, they generate a lot of foam during the bubbling process. In order to minimize this foaming, a commercial antifoam (Xiameter® ACP-1920 Powdered Antifoam, D'Altomare, Brazil) was evaluated. This antifoam is suitable for use in fermentation processes, food and beverages. The experiments were carried out using a commercial concentrated orange juice. The same was reconstituted by diluting the concentrated juice in distilled water (ratio of 1:9), according to manufacturer instructions. The result was an orange juice with initial concentration of 7.5 Brix.

A total of 13 experiments were performed according to a central composite design with two factors: antifoam concentration (ppm) and gas superficial velocity. The latter is the ratio of the gas volumetric flow rate to the cross section area of the bubble column. Eight runs were defined by the factorial design and 5 others were carried out at the central point to establish the experimental error. Table 1 shows the levels of these factors. The response to each experiment was expressed by its foaming linear rate (m/h), which consists of the increase in foam height present in the column as the

bubbling process progresses. The foam height was measured with a ruler fitted at the column side for several time instants during bubbling. The experimental data were processed using Statistica 7.0 software (StatSoft, Tulsa, USA).

TABLE 1

2.2.2 Aroma extraction

In order to evaluate the efficiency of the aroma extraction by bubbling, an aqueous solution was used to model the fruit juice. This solution was comprised 15 $\mu\text{L/L}$ of ethyl acetate (Vetec, Brazil), 35 $\mu\text{L/L}$ of buthyl acetate (Vetec, Brazil), 5 $\mu\text{L/L}$ hexanal (Sigma-Aldrich, Germany), 40 $\mu\text{L/L}$ of linalool (Sigma Aldrich, Germany), 130 $\mu\text{L/L}$ of limonene (Sigma Aldrich, Germany) and 70 g/L of sucrose (Vetec, Brazil) in distilled water. All reagents had purity higher than 98%. The solubility and vapor pressure of these components are shown in Table 2.

TABLE 2

Experiments were carried out for the values of the gas superficial velocity of 1 and 2 cm/s, which are equivalent to the gas flow rates of 150 and 300 L/h, respectively. Solution samples were taken at 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 and 240 min of extraction to quantify the aroma by gas chromatography.

The solution compounds were quantified using a Clarus 600 gas chromatograph (Perkin Elmer, USA) equipped with a Turbo Matrix 40 Trap headspace sampler (Perkin Elmer, USA). The analytes were separated on a 30 m x 0.32 mm fused silica capillary column with a 0.25 μm film thickness (Perkin Elmer, USA), using

helium at a constant flow rate of 1 mL/min as carrier gas at 1 MPa. The injector was operated at 150°C in the splitless mode. The flame ionization detector was maintained at 150°C, being fed by a hydrogen flow rate of 45 mL/min and an air flow rate of 450 mL/min. The oven temperature was set initially at 50°C and increased to 130°C at the rate of 40°C/min, then to 200°C at the rate of 5°C/min, leading to the total chromatographic analysis time of 16 min. The headspace apparatus conditions were: needle temperature of 100°C, transfer line temperature of 150°C, oven temperature of 80°C, 20 min for the thermostat time, 1 min for the pressurize time, 0.5 min for the trap hold time, 0.09 min for the injection time, 18 min for the gas chromatography cycle time, vial pressure at 0.28 MPa and 10 mL of sample solution into each vial.

2.2.3 *Air bubbling effect on the orange juice properties*

The analysis of the effect of bubbling on the physicochemical characteristics of orange juice and on the ascorbic acid stability was performed with natural juice. Orange fruits (*Citrus sinensis* L. Osbeck cv. Pera) selected on the basis of a similar ripening degree were purchased in a local market. Fruits were washed, wiped and the juice was extracted using a domestic squeezer and it was strained through a 1 mm mesh.

The air flow rate was kept constant at 150 L/h and 30 ppm of antifoam was added to the fresh juice. These conditions were chosen according to the results of the aroma extraction and antifoam analyses, respectively. Juice samples were taken at 0, 2 and 4 hours of bubbling for the physicochemical analyses and at every 30 min for ascorbic acid quantification.

Physicochemical analyses were performed in triplicate. Total soluble solids (TSS) were measured in a refractometer (model Abbemat-WR, Anton Paar, Germany), with temperature correction, according to the method 932.12 (AOAC, 1997). The pH

value was determined with a potentiometer (model DM-32, Digimed, Brazil), according to the method 981.12 (AOAC, 1997). Titratable total acidity (TTA) was measured by titration with NaOH 0.1N using phenolphthalein as indicator, according to the method 942.15 (AOAC, 1997). The color analyses were performed with a colorimeter (model CR-40, Konica Minolta, Japan), adjusted to operate with D65 lighting and 10° of observation angle, using the CIELab color system. In this color system, the L* parameter ranges from 0 to 100, indicating the color variation from black to white, the a* axis shows the variation from red (+a*) to green (-a*) and the b* axis shows the variation from yellow (+b*) to blue (-b*).

The L-ascorbic acid content was determined using a Shimadzu Prominence HPLC system equipped with a solvent pump (LC-20AD), column oven (CTO-20AC), refractive index detector (RID-10A), UV-Visible detector (SPD-20A), autosampler (SIL-20A) and degassing device DGU-20A5. Sample preparation follows the methodology describe by Vinci et al. (1995) with some modifications. The samples were centrifuged for 10 min at 20°C, using a centrifugal force of 3000g. Then, the supernatant was filtered through PTFE syringe filters with 0.4 µm pore size and placed in an autosampler vial. Ten microliters of sample were injected into a CLC-ODS LC-18 column (4.6 x 150 mm with a pore size of 5 µm) (Supelco, USA). The mobile phase was pure water at a flow rate of 0.8 mL/min, operating at isocratic conditions and at 25°C. Eluate was monitored by UV detection at 254 nm (Vinci et al., 1995). The peak identification was made by comparing its retention time with those of pure standard L-ascorbic acid (Sigma-Aldrich, German). Quantification was carried out using the external standard method (calibration curve). Results were reported as mg of ascorbic acid per liter of sample.

2.2.4 *Statistical analysis*

Statistical data analysis was carried out using the multivariate statistical software package Statistica 7.0 (StatSoft, Tulsa, USA). Analysis of variance (ANOVA) and Tukey's studentized range test were carried out to detect any significant differences, assuming a 95% confidence level.

3. Results and discussion

3.1 *Antifoam analysis*

The experimental results for the foaming rate of all runs are shown in Table 3. The foaming rate varied between 1.29 and 38.32 m/h. The lowest and highest foaming rate were obtained for the largest and smallest antifoam concentrations, respectively. In addition, the center point replicates (experiments 9 to 13) showed a good reproducibility, with a standard deviation of 18% of their mean value.

TABLE 3

Although the foam generation had been evaluated as foaming rate, it does not mean that this rate is constant indefinitely. There are factors related to the foam stability that lead to the so called "steady state" foam. Gas bubbles ascend in the foam height until the liquid between them is drained causing bubble rupture at the top of the foam. A steady state is then achieved where the rate of release of gas from the foam is equal to the rate of gas flowing as bubbles into the foam and the foam height becomes constant (Garret 1993, Malysa et al., 1991). In almost all experimental runs, it was possible to determine the time necessary for the foam to reach the steady state. For

the other runs (experiments 3, 5 and 8) the foaming layer was greater than the column height and, therefore, the steady state foam height could not be determined.

Fig. 2 shows the response surface of the foaming rate. Both the gas superficial velocity and the antifoam concentration had a significant effect on it. The former had a positive effect and the latter a negative effect. It means that the larger (smaller) is the gas superficial velocity (antifoam concentration), the larger is the amount of foam formed. From Fig. 2, it can be seen that low antifoam concentrations were effective only when low gas superficial velocity were used. At the same time, for the highest antifoam concentrations, the foaming rate was little affected by the gas superficial velocity.

FIGURE 2

The final quadratic polynomial relation in terms of natural variables is presented in equation (1), where Y is the foaming rate (m/h), X_1 is the gas flow (L/h) and X_2 is the antifoam concentration (ppm). The determination coefficient (R^2) was 0.89, indicating a reasonable fit of the model to the experimental data.

$$Y = 26.0418 - 6.2417X_1 + 4.4209X_1^2 - 1.4780X_2 + 0.0310X_2^2 - 0.2503X_1X_2 \quad (1)$$

According to Fig. 2, it can be stated that, for the operating range of the gas superficial velocity between 1.0 and 2.1 cm/s, the recommended antifoam concentration is 25-35 ppm. Since the bubbling experiments with orange juice were performed using gas superficial velocities of 1.0 and 2.3 cm/s, the usage of 30 ppm of antifoam was adopted as the standard operational condition.

Despite the initial effectiveness of the antifoam, it was observed that after 1 hour of bubbling, the foaming started again. At this moment, a new amount of 30 ppm of antifoam was added to the liquid phase. This phenomenon occurs due to the depletion of the antifoam present in the solution (Denkov et al., 2013, Pelton, 1996, Wu et al., 2008). During the evaluation of a commercial antifoaming, Pelton (1996) reported that after some time of bubbling, foam began to be generated again, independently of the applied amount of antifoam.

3.2 Aroma extraction

The rates of final (C) to initial concentration (C_0) of aroma compounds during the gas stripping are shown in Fig. 3. The adequacy of air bubbling to remove the volatile compounds from the aqueous phase is clearly evidenced by the decline trend of the concentrations. The ethyl butyrate had the best extraction efficiency (97%), followed by the hexanal (93%), ethyl acetate (81%) and linalool (32%). However, there was no significant difference in the extraction efficiency between the two gas superficial velocities employed.

FIGURE 3

Although ethyl acetate has higher vapor pressure, the higher extraction efficiencies of ethyl butyrate and hexanal are explained by their hydrophobic character, as evidenced by their lower solubilities in water when compared to the water solubility of ethyl acetate (Table 2). The larger hydrophilic character of ethyl acetate also explains its larger concentration after the gas stripping. Similar behavior was observed

by Ribeiro Jr et al. (2005) during gas stripping of a solution containing ethyl acetate and ethyl butyrate.

The rapid reduction of aroma compounds was attributed to the high volatilities of these compounds. As linalool has the lowest vapor pressure among the evaluated compounds, it had the lowest extraction efficiency. Komthong et al. (2006) observed that linalool did not show any significant reduction during the gas stripping of terpene hydrocarbons from orange juice.

Unfortunately, as a consequence of the very low solubility of limonene in water, the experimental results for its concentration were not accurate enough to be trusted. Similar problem was observed by Gramajo de Doz et al. (2008). We added 130 $\mu\text{L/L}$ of limonene to the solution, but we could quantify just $1.64\pm 0.96 \mu\text{L/L}$. The supernatant limonene was clearly visible. After 15 minutes of bubbling, this concentration fell to $0.14\pm 0.02 \mu\text{L/L}$ and remained so until the end of the experiments. Similarly, Komthong et al. (2006) observed a reduction of 80% of the limonene concentration in orange juice after 20 minutes of nitrogen bubbling but no difficulty in limonene analysis was reported. This difference is related to the analyzed solution. In the present work, a surrogate solution was used while Komthong et al. (2006) analyzed natural juice. Natural fruit juices have a complex composition, existing many interactions between their components, which can allow limonene to be soluble.

3.2.1 *Physicochemical properties*

Since there was no significant difference in the extraction of flavors as a function of the gas superficial velocity, its value of 1 cm/s was chosen to study the effect of bubbling on the physicochemical characteristics of the juice. The lower air superficial velocity increases the overall efficiency of the process that combines the gas stripping and the vapor permeation recovery of the aroma compounds. Lower gas

superficial velocities are advantageous to vapor permeation because they result in larger contact times of the aroma compounds with the membrane surface, enhancing the efficiency of aroma recovery (Ribeiro Jr. et al., 2004).

Physicochemical properties, including pH, TTA and TSS play a significant role in taste, color and microbial stability of juice (Cheong et al., 2012). Studies on fruit quality have often found good relationships between TSS levels or TSS/TTA ratios and consumer acceptability of fruits (Li-ying et al., 2008, Marsh et al., 2004). The TSS and TSS/TTA ratios were generally taken as a basic characteristic of juice quality. The pH, TSS and TTA values of fresh and processed juice samples are shown in Table 4. There were no significant change of the values of these properties after 2 or even 4 hours of bubbling. Furthermore, the TSS/TTA ratio of the juice was 15.24 that is close to the values reported by Li-ying et al. (2008), Pala and Toklucu (2013), Roussos (2011) and Tiwari et al. (2008).

TABLE 4

Color also is an important attribute of orange juice and can be used for the product classification in relation to its quality, sensory appreciation and its acceptance by the consumer (Li-ying et al., 2008). In the color measurements of the fresh and processed juice, no significant differences were observed in all indices (CIE L*, a* and b*) between the juice samples (Table 4). The positive b* values and negative a* values indicate a color more yellow and less red and they are close to the values found by Lee and Coates (2003).

3.2.2 Ascorbic acid stability

The quantification of the ascorbic acid can be used as an index of the nutrient quality of fruit and vegetable products. This occurs because, as compared to other nutrients, it is much more sensitive to various modes of degradation in food processing and subsequent storage. Therefore, it is assumed that, if the ascorbic acid is well retained during processing and storage, other nutrients would also be (Özkan et al., 2004). In fruit juices, the ascorbic acid degradation depends mainly on temperature, dissolved oxygen level, pH, presence of metal ions and light incidence (Eison-Perchonok and Downes, 1982, Özkan et al., 2004).

The ascorbic acid concentration in the juice, C , showed a steep variation, around 30%, in the first few minutes of air bubbling and a totally different behavior along the rest of the experiment. We concluded that this initial change can be explained by the presence of waste in the column, since its cleaning was not food standard. Therefore, in order to evaluate only the effect of air bubbling on the stability of the ascorbic acid, the concentration at $t = 0$ was disregarded and all other concentrations were normalized by the ascorbic acid concentration at $t = 30$ minutes, named C_0 . The normalized data (C/C_0), with their 95% confidence levels, as a function of the bubbling time are shown in Figure 4. The value of C_0 was determined to be 330 ± 55 mg/L. Despite the usage of air for bubbling, which contains oxygen in its composition (21%), the bubbling had a small effect on the ascorbic acid concentration in the juice. A linear regression using the maximum likelihood method is also shown in Figure 4, which determined a loss rate of $3.8 \pm 1.2\%$ per hour of ascorbic acid concentration which is equivalent of 15% for 4 hours of air bubbling.

The ascorbic acid stability appears to be more related to the effects of temperature and light incidence than the presence of oxygen, particularly when evaluating its stability for a short time, as athermal processes have demonstrated low

vitamin C losses (Tiwari, et al., 2009, Torres et al., 2011, Yeom et al., 2000, Yu et al., 2013). Besides, there is a strong effect of temperature in the ascorbic acid oxidation by oxygen (Blasco et al., 2004, Eison-Perchonok and Downes, 1982). Eison-Perchonok and Downes (1982) studied the kinetics of ascorbic acid oxidation and they observed that it was more dependent on temperature than on dissolved oxygen concentration.

Since the air stripping occurred at room temperature (approximately 22°C), protected from light incidence and for a short period of time (4 hours), it can be stated that the air bubbling leads to small losses of ascorbic acid.

4. Conclusion

The air stripping using a bubble column was efficient to extract the volatile compounds present in fruit juices, especially those with a small carbon chain and, therefore, more volatile. Besides, air bubbling caused no changes in the physicochemical properties of the juice and just a small reduction in the ascorbic acid concentration. Despite the bubbling technique be suitable for extraction of volatiles present in fruit juices, there is abundant foam formation, which can compromise the process. However the antifoam usage inhibited the formation of such foam. Furthermore, the antifoam concentration was related to the gas superficial velocity and an optimum concentration was determined. These findings allow us to state that air stripping is a viable alternative process for aroma extraction from fruit juices.

Acknowledgements

The authors would acknowledge the financial support from CNPQ, grant no. 302963/2011-1.

References

- AOAC. (1997). Official Methods of Analysis of AOAC International: 16th ed. (Association of Official Analytical Chemist International AOAC, Gaithersburg, USA).
- Bagger-Jorgensen, R., Meyer, A.S., Varming, C., & Jonsson, G. (2004). Recovery of volatile aroma compounds from black currant juice by vacuum membrane distillation. *Journal of Food Engineering*, 64(1), 23-31.
- Blasco, R., Esteve, M.J., Frígola, A., & Rodrigo, M. (2004). Ascorbic acid degradation kinetics in mushrooms in a high-temperature short-time process controlled by a thermoresistometer. *LWT – Food Science and Technology*, 37(2), 171-175.
- Cheong, M.W., Tan, A.A.A., Liu, S.Q., Curran, P., Yu, B. (2013). Pressurised liquid extraction of volatile compounds in coffe bean. *Talanta*, 115(1), 300-307.
- Cheong, M.W., Zhu, D., Sng, J., Liu, S.Q., Zhou, W., Curran, P., & Yu, B. (2012). Characterization of calamansi (*Citrus microcarpa*). Part II: Volatiles, physicochemical properties and non-volatiles in the juice. *Food Chemistry*, 134(2), 696-703.
- Denkov, N.D., Marinova, K.G., & Tcholakova, S.S. (2013). Mechanistic understanding of the modes of action of foam control agents. *Advances in Colloid and Interface Science*, xxx(xxx), xxx-xxx.
- Diban, N., Ruiz, G., Urtiaga, A., & Ortiz, I. (2007). Granular activated carbon for the recovery of the main pear aroma compound: Viability and kinetic modeling of ethyl-2-4-decadienoate adsorption. *Journal of Food Engineering*, 78(4), 1259-1266.
- Edris, A.E., Girgis, B.S., & Fadel, H.H.M. (2003). Recovery of volatile aroma components from aqueous waste streams using an activated carbon column. *Food Chemistry*, 82(2), 195-202.

Eison-Perchonok, M.H., & Downes, T.W. (1982). Kinetics of ascorbic acid autoxidation as a function of dissolved oxygen concentration and temperature. *Journal of Food Science*, 47(3)765-767.

Garret, P.R. (1993). Recent developments in the understanding of foam generation and stability. *Chemical Engineering Science*, 48(2), 367-392.

Gracia, I., Rodríguez, J.F., García, M.T., Alvarez, A., & García A. (2007). Isolation of aroma compounds from sugar cane spirits by supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, 43(1), 37-42.

Gramajo de Doz, B.M., Cases, A.M., & Sólamo, H. (2008). (Liquid + liquid) equilibri of (water + linalool + limonene) ternary system at T = (298.15, 308.15 and 318.15) K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 40(11), 1575-1579.

Hasanoglu, A., Rebolledo, F., Plaza, A., Torres, A., & Romero, J. (2012). Effect of the operating variables on the extraction and recovery of aroma compounds in an osmotic distillation process coupled to a vacuum membrane distillation system. *Journal of Food Engineering*, 111(4), 632-641.

Isci, A., Sahin, S., & Sumnu, G. (2006). Recovery of strawberry aroma compounds by pervaporation. *Journal of Food Engineering*, 75(1), 36-42.

Joshi, K.S., Baumann, A., Jeelani, S.A.K., Blickenstorfer, C., Naegeli, I., & Windhab, E.J. (2009). Mechanism of bubble coalescence induced by surfactant covered antifoam particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 339(2), 446-353.

Kertész, R., & Schlosser, S. (2005). Design and simulation of two phase hollow fiber contactors for simultaneous membrane based solvent extraction and stripping of organic acids and bases. *Separation and Purification Technology*, 41(3), 275-287.

Komthong, P., Katoh, T., Igura, N., Shimoda, M., & Hayakawa, I. (2006). Ascending bubble extraction of terpenes from freshly squeezed orange juice. *Food Research International*, 39(1), 53-58.

Lee, H.S., & Coates, G.A. (2003). Effect of thermal pasteurization on Valencia orange juice color and pigments. *LWT – Food Science and Technology*, 36(1), 153-156.

Lipnizki, F., Olsson J., & Trägårdh, G. (2002). Scale-up of pervaporation for the recovery of natural aroma compounds in the food industry. Part 1: simulation and performance. *Journal of Food Engineering*, 54(3), 183-195.

Li-ying, N., Ji-hong, W., Xiao-jun, L., Fang, C., Zheng-fu, W., Guang-hua, Z., & Xiao-song H. (2008). Physicochemical characteristics of orange juice samples from seven cultivars. *Agricultural Sciences in China*, 7(1), 41-47.

Mafi, A., Raisi, A., & Aroujalian, A. (2013). Computational fluid dynamics modeling of mass transfer for aroma compounds recovery from aqueous solutions by hydrophobic pervaporation. *Journal of Food Engineering*, 119(1), 46-55.

Malysa, K., Miller, R., & Lunkenheimer, K. (1991). Relationship between foam stability and surface elasticity forces: fatty acid solutions. *Colloids and Surfaces*, 53(1), 47-62.

Marsh, K., Attanayake, S., Walker, S., Gunson, A., Bolding, H., & MacRae, E. (2004). Acidity and taste in kiwifruit. *Postharvest Biology and Technology*, 32(2), 159-168.

Moldão-Martins, M., Palavra, A., Beirão da Costa, M.L., & Bernardo-Gil, M.G. (2000). Supercritical CO₂ extraction of *Thymus zugis* L. Subsp. *sylvestris* aroma. *The Journal of Supercritical Fluids*, 18(1), 25-34.

Opstaele, F.V., Goiris, K., De Rouck, G., Aerts, G., & De Cooman, L. (2012). Production of novel varietal hop aromas by supercritical fluid extraction of hop pellets – Part 2: Preparation of single variety floral, citrus, and spicy hop oil essences by density programmed supercritical fluid extraction. *The Journal of Supercritical Fluids*, 71(1), 147-161.

Özkan, M., Kirca, A., & Cemeroglu, B. (2004). Effects of hydrogen peroxide on the stability of ascorbic acid during storage in various fruit juices. *Food Chemistry*, 88(4), 591-597.

Pala, Ç.U., & Toklucu, A.K. (2013). Microbial, physicochemical and sensory properties of UV-C processed Orange juice and its microbial stability during refrigerated storage. *LWT – Food Science and Technology*, 50(2), 426-431.

Pelton, R. (1996). A model of foam growth in the presence of antifoam emulsion. *Chemical Engineering Science*, 51(19), 4437-4442.

Pereira, C.C., Ribeiro Jr., C.P., Nobrega, R., & Borges, C.P. (2006). Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices. *Journal of Membrane Science*, 274(1-2), 1-23.

Petrotos, K.B., & Lazarides, H.N. (2001). Osmotic concentration of liquid foods. *Journal of Food Engineering*, 49(2-3), 201-206.

Ramírez, N., Cuadras, A., Rovira, E., Borrull, F., Marcé, R.M. (2010). Comparative study of solvent extraction and thermal desorption methods for determining a wide range of volatile organic compounds in ambient air. *Talanta*, 82(2), 719-727.

Ribeiro Jr., C.P., Borges, C.P., & Lage, P.L.C. (2005). A new route combining direct-contact evaporation and vapor permeation for obtaining high-quality fruit juice

concentrates. Part I: experimental analysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(17), 6888-6902.

Ribeiro Jr., C.P., Lage, P.L.C., & Borges, C.P. (2004). A combined gas-stripping vapour permeation process for aroma recovery. *Journal of Membrane Science*, 238(1-2), 9-19.

Roussos, P.A. (2011). Phytochemicals and antioxidant capacity of orange (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck cv. Salustiana) juice produced under organic and integrated farming system in Greece. *Scientia Horticulturae*, 129(2), 253-258.

Rui-Aumatell, M., Castellari, M., López-Tamames, E., Galassi, S., & Buxaderas, S. (2004). Characterization of volatile compounds of fruit juices and nectars by HS/SPME and GC/MS. *Food Chemistry*, 87(4), 627-637.

Sahraoui, N., Vian, M.A., El Maataoui, M., Boutekedjiret, C., & Chemat, F. (2011). Valorization of citrus by-products using microwave steam distillation (MSD). *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 12(2), 163-170.

Souchon, I., Athes, V., Pierre, F.X., & Marin, M. (2004). Liquid-liquid extraction and air stripping in membrane contactor: application to aroma compounds recovery. *Desalination*, 163(1-3), 39-46.

Tiwari, B.K., Muthukumarappan, K., O'Donnell, C.P., & Cullen, P.J. (2008). Colour degradation and quality parameters of sonicated orange juice using response surface methodology. *LWT – Food Science and Technology*, 41(10), 1876-1883.

Tiwari, B.K., O'Donnell, C.P., Muthukumarappan, K., & Cullen, P.J. (2009). Ascorbic acid degradation kinetics of sonicated orange juice during storage and comparison with thermally pasteurized juice. *LWT – Food Science and Technology*, 42(3), 700-704.

Torres, B., Tiwari, B.K., Patras, A., Cullen, P.J., Brunton, N., & O'Donnell, C.P. (2011). Stability of anthocyanins and ascorbic acid of high pressure processed blood orange juice during storage. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 12(2), 93-97.

Viladomat, F.G., Souchon, I., Athès, V., & Marin, M. (2006). Membrane air-stripping of aroma compounds. *Journal of Membrane Science*, 277(1-2), 129-136.

Vinci, G., Botrè, F., Mele, G., & Ruggieri, G. (1995). Ascorbic acid in exotic fruits: a liquid chromatographic investigation. *Food Chemistry*, 53(2), 211-214.

Wang, Y., Feng, L., Zhao, X., Ma, X., Yang, J., Liu, H., Dou, S., Zhou, M., Xie, Z. (2013). Characteristics of volatile compounds removal in biogas slurry of pig manure by ozone oxidation and organic solvents extractions. *Journal of Environmental Sciences*, 25(9), 1800-1807.

Wu, F., Cai, C., Yi, W., Cao, Z., & Wang, Y. (2008). Antifoaming performance of polysiloxanes modified with fluoroalkyls and polyethers. *Journal of Applied Polymer Science*, 109(3), 1950-1954.

Yanniotis, S., Tszilioni, K., Dendrinis, G., & Mallouchos, A. (2007). Aroma recovery by combining distillation with adsorption. *Journal of Food Engineering*, 78(3), 882-887.

Yeom, H.W., Streaker, C.B., Zhang, Q.H., & Min, D.B. (2000). Effects of pulsed electric fields on the quality of orange juice and comparison with heat pasteurization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(10), 4597-4605.

Yu, Y., Lin, Y., Zhan, Y., He, J., & Zhu, S. (2013). Effect of high pressure processing on the stability of anthocyanin, ascorbic acid and color of Chinese bayberry juice during storage. *Journal of Food Engineering*, 119(3), 701-706.

List of figure captions

Figure 1: Experimental set up: 1 – gas inlet; 2 – gas outlet; 3 – liquid removal; 4 – rotameter; 5 – needle valve; 6 – bubble column; 7 – agitator.

Figure 2: Response surface for the foaming rate (m/h) to the antifoam concentration (ppm) and gas superficial velocity (cm/s).

Figure 3: Concentration of compounds of the surrogate solution during gas stripping for the gas superficial velocities of (●) 1 cm/s and (■) 2 cm/s.

Figure 4: Ascorbic acid stability during gas stripping.

FIGURE 1

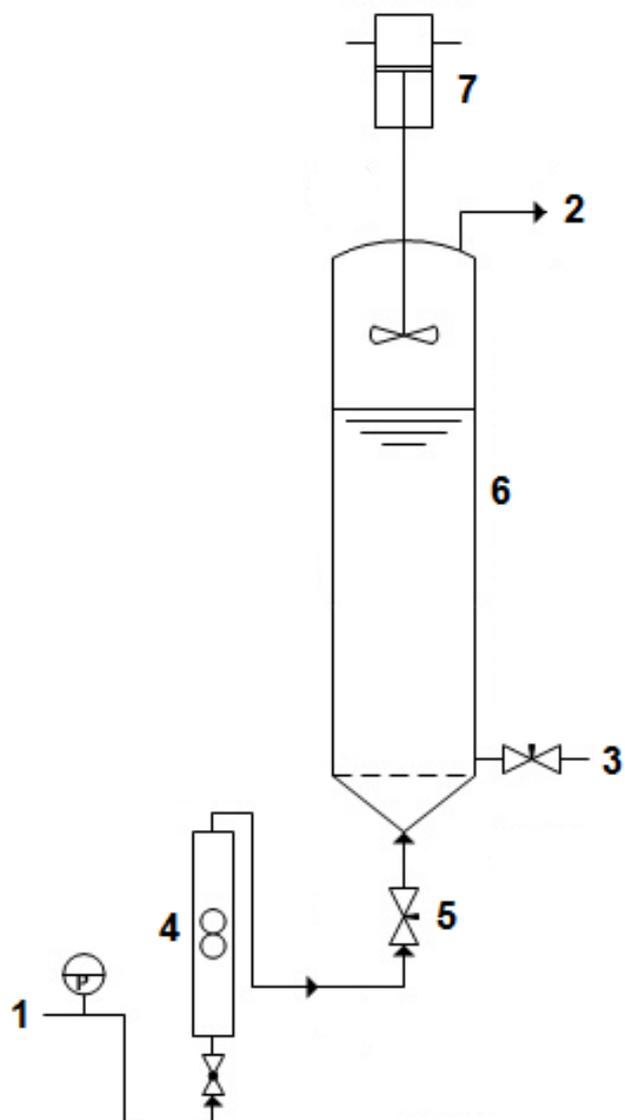


FIGURE 2

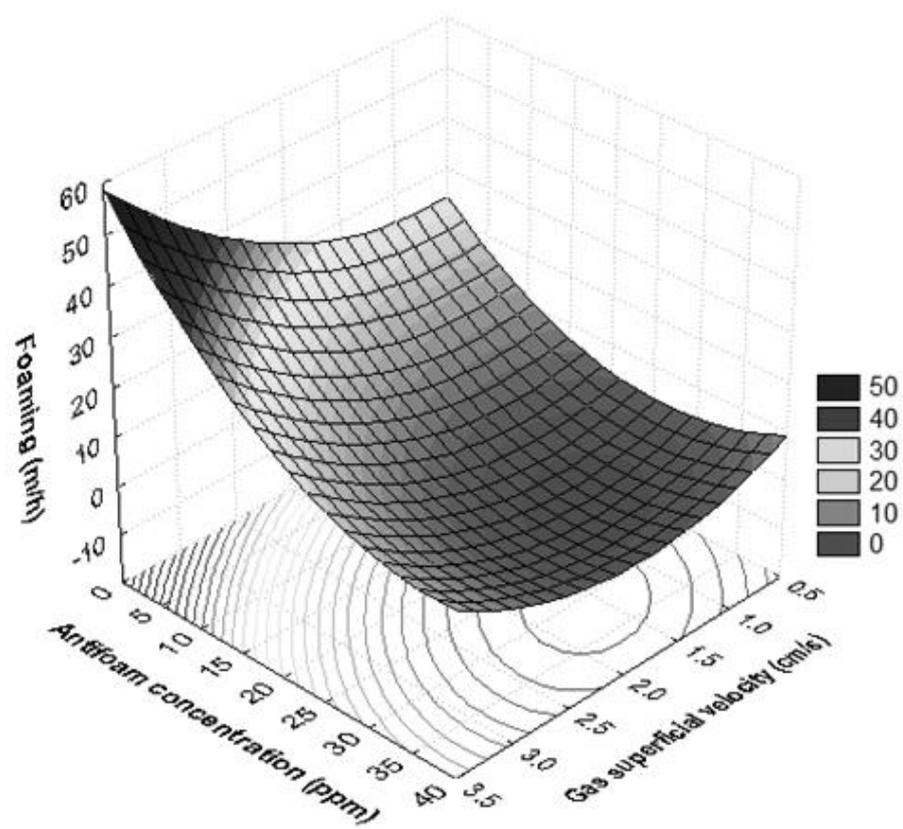


FIGURE 3

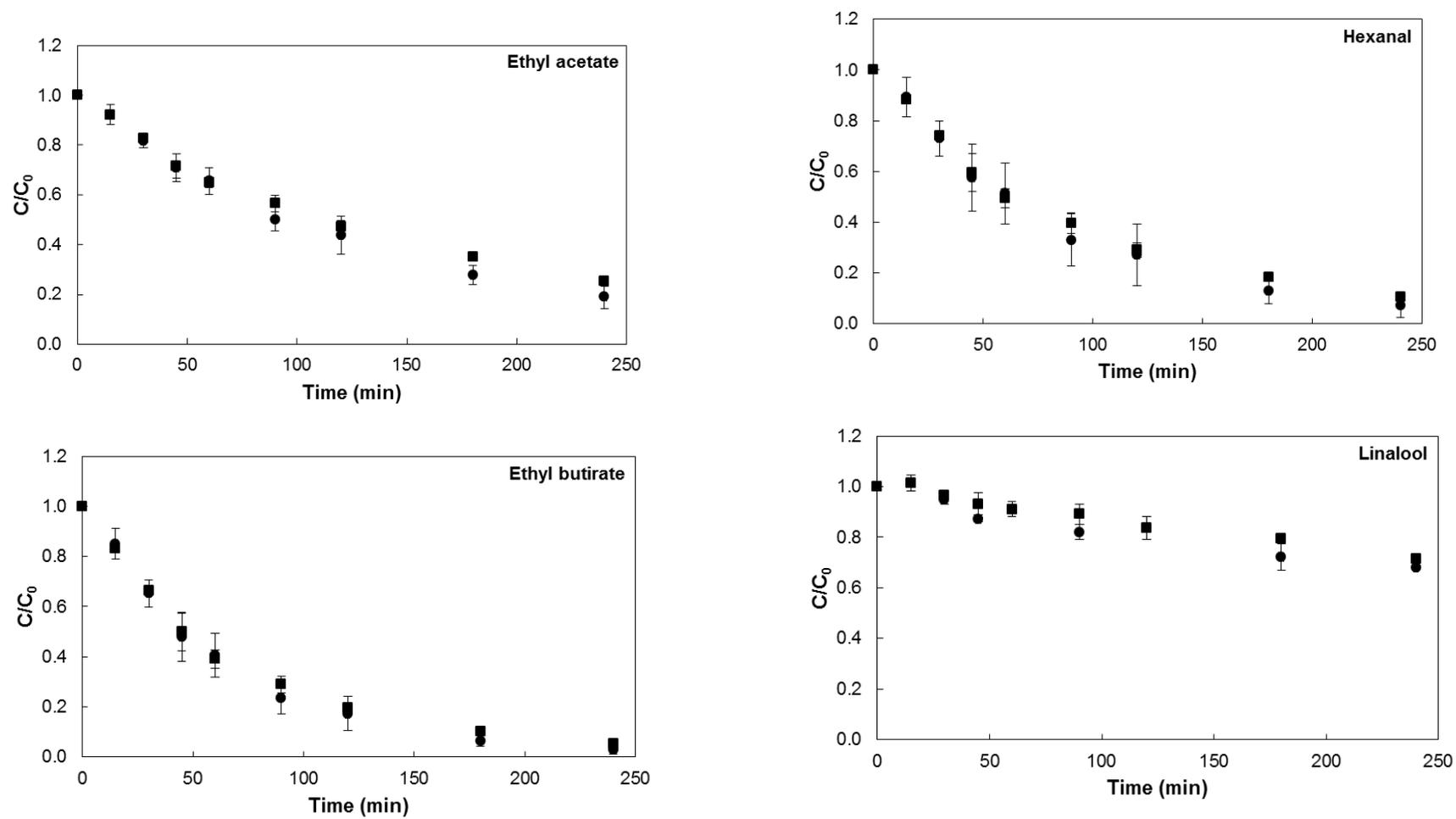


FIGURE 4

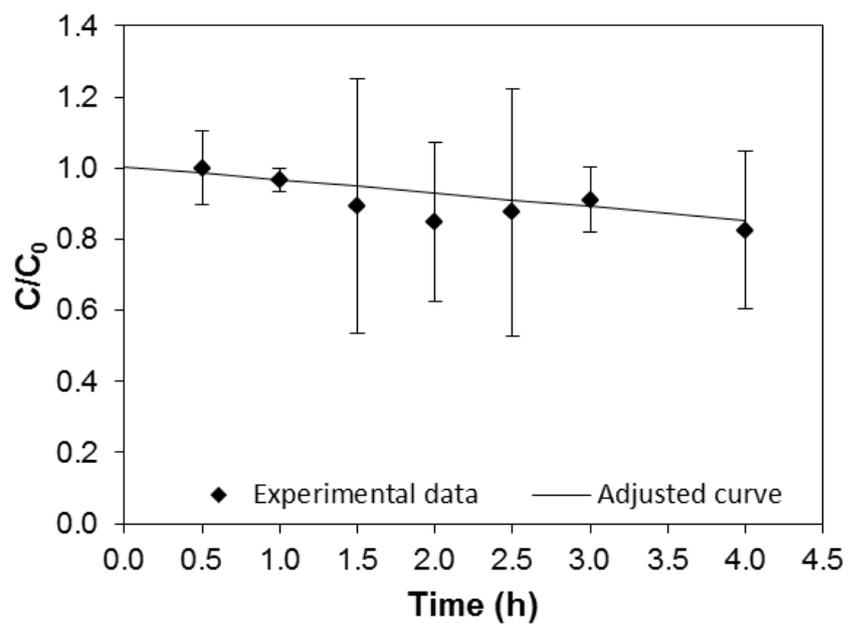


Table 1
Factor levels in antifoam analysis.

	-1.41	-1	0	+1	+1.41
Gas superficial velocity (cm/s)	0.6	1.0	2.0	3.0	3.4
Antifoam concentration (ppm)	0	5.84	20	34.16	40

Table 2
Solubility and vapor pressure values at 25°C of the compounds in the surrogate solution.

	Solubility (g/kg _{H2O})	Vapor pressure (mmHg)
Ethyl acetate	87.9 ¹	130.06 ¹
Ethyl butyrate	4.90 ^{1,4}	23.30 ¹
Hexanal	4.80 ^{2,4}	16.79 ¹
Linalool	1.56 ¹	0.16 ³
Limonene	0.02 ¹	3.51 ¹

¹ (Lide, 2009)

² (Chemblink, 2011)

³ (UNEP publications, 2002)

⁴ Reference temperature of 20°C

Table 3
 Experimental matrix design and results obtained for response variables studied.

Exp	Gas superficial velocity (cm/s) X_1	Antifoam concentration (ppm) X_2	Foaming rate (m/h) Y
1	3.0	34.16	3.87
2	1.0	34.16	2.76
3	3.0	5.84	26.77
4	1.0	5.84	11.48
5	3.4	20	28.65
6	0.6	20	3.88
7	2.0	40	1.29
8	2.0	0	38.32
9	2.0	20	3.37
10	2.0	20	4.18
11	2.0	20	5.15
12	2.0	20	3.81
13	2.0	20	3.54

Table 4
Bubbling effects on physicochemical properties of orange juice.

Process time	0h (Fresh juice)	2h	4h
TSS (°Brix)	7.47±0.13 ^a	7.43±0.10 ^a	7.47±0.07 ^a
pH	4.12±0.06 ^a	4.24±0.04 ^a	4.21±0.14 ^a
TTA ¹	0.49±0.03 ^a	0.49±0.04 ^a	0.50±0.04 ^a
L*	36.21±0.19 ^a	35.74±0.01 ^a	35.49±0.44 ^a
a*	-2.18±0.11 ^a	-2.44±0.15 ^a	-2.91±0.11 ^a
b*	17.14±0.02 ^a	17.27±0.14 ^a	17.71±0.53 ^a

Different letters at the same line represent a significant difference at a level of confidence of 95 %.

¹ (g citric acid/100 mL)

ANEXO 4: PATENTES E A TECNOLOGIA DE SUCOS

Este anexo contém um levantamento de dados patentários brasileiros ligados à tecnologia de sucos, no que diz respeito a processamentos e desenvolvimento de novos produtos.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Propriedade Intelectual

Os direitos de propriedade intelectual são instrumentos que permitem uma posição jurídica-titularidade e uma posição econômica-exclusividade (PIMENTEL, 2007). A proteção jurídica tende, no caso, garantir aos autores e inventores a recuperação de investimentos na pesquisa e desenvolvimento tecnológico, que podem ser públicos ou privados, diretos ou indiretos. Garante, também, uma posição econômica privilegiada e lícita nos mercados regionais ou nacional, ao permitir a exclusividade de processo industrial, de comercialização de um produto ou serviço, de seu signo distintivo, de obra literária, artística ou científica, visando o interesse social, o desenvolvimento tecnológico e econômico do país, evitando assim a exploração indevida das tecnologias desenvolvidas (MATOS *et al.*, 2011).

O desenvolvimento de novos produtos e processos tecnológicos envolve cada vez mais a aplicação de muito capital financeiro, intelectual e humano. Para garantir que a tecnologia desenvolvida não sofra concorrência desleal, nem uso ilegítimo por terceiros, sendo negociada a preços baixos e sem autorização dos titulares, é necessária uma proteção adequada da tecnologia. A carta patente é um documento legal, que descreve uma invenção e que concede ao seu titular a propriedade temporária sobre a tecnologia. A carta patente confere ao titular a exclusividade na exploração da tecnologia, permitindo-lhe comercializar esta (MATOS *et al.*, 2011).

A inovação tecnológica é considerada por muitos economistas como um fator fundamental para manter a dinâmica de crescimento econômico de um país (DOMJAN, 2009). Produtos inovadores são os responsáveis pelo aumento da receita do país, aumento significativo de valor agregado dos produtos exportados e menor dependência de commodities (PEREIRA e KRUGLIANSKAS, 2005).

O Brasil é um país que produz ciência de fronteira, mas que não consegue interagir, em um nível adequado, com o setor produtivo. O resultado dessa baixa incorporação de tecnologia de ponta diretamente nos produtos os torna pouco competitivos, tanto no mercado interno como no externo (PEREIRA e KRUGLIANSKAS, 2005). No entanto, um sistema nacional de inovação é importante para analisar o conjunto de interações dos diferentes atores envolvidos no processo de inovação e, por mais que o Brasil seja considerado um país imaturo por depender de tecnologias estrangeiras, podem ser realizados esforços para superar as deficiências do sistema e estimular a inovação tecnológica em um determinado setor (DOMJAN, 2009).

No Brasil, o Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) é a Autarquia Federal responsável pela regulação da propriedade industrial e por outros campos da Propriedade Intelectual de interesse da indústria, vinculado ao Ministério do Desenvolvimento, da Indústria e do Comércio Exterior (MDIC) e fundamentado na Lei nº 9279/96 (Lei de Propriedade Industrial), como também é responsável pelo suporte aos acordos internacionais dos quais o Brasil é signatário.

1.2. Informação Científica versus Informação Tecnológica no Brasil

Os documentos patentários contêm 71% de toda a tecnologia divulgada no mundo. Em contrapartida, apenas 16% das demais fontes (periódicos, congressos, seminários, etc) publicarão integralmente a tecnologia divulgada e menos de 13% dessas mesmas fontes farão a publicação parcial (ARAÚJO, 1984). A ampla fonte de informações disponíveis nas patentes deve-se à proteção patentária ser um instituto jurídico destinado a conferir aos titulares dos direitos o monopólio do uso na produção econômica da invenção, isto é, de uma informação técnico-produtiva inexistente no estado da técnica e que é útil a sua criação (SANTOS, 2005).

Um documento científico é escrito por cientistas e, para cientistas. Ele é concebido primariamente para divulgar uma realização científica e, assim, contribuir para o avanço dos conhecimentos científicos. Uma patente, por sua vez, é escrita por um inventor para a instrução de pessoas que desejam aplicar de forma prática a sua invenção. A diferença entre um texto escrito para um pedido de patente e um texto para um artigo científico reside, principalmente, no fato de que uma patente deve estar suficientemente descrita de forma a permitir que um especialista no assunto aplique a invenção num contexto prático.

O sistema de valores presentes no meio acadêmico tende a valorizar mais os efeitos de reputação das publicações em jornais e revistas científicas do que os depósitos e concessões de patentes oriundas de suas pesquisas. Esses obstáculos são acrescentados pela falta de conhecimento das possibilidades de proteção e exploração da propriedade intelectual, que se deve ao fato das publicações científicas apresentarem relativo sucesso, independente da bem-sucedida comercialização dos resultados das pesquisas. Esses valores da comunidade científica influenciam na inclinação ao patenteamento e licenciamento, atuando como obstáculo à realização dessas atividades (HAASE *et al.*, 2005).

QUERIDO *et al.* (2011) fizeram um levantamento do número de pedidos e de concessões de patentes das universidades brasileiras. Os autores verificaram que se destacaram as universidades que dentre outras características, também eram detentoras dos NITs (Núcleos de Inovação Tecnológica) melhor estruturados, destacando-se UNICAMP e USP. Os dados mostraram que nas universidades sem gerenciamento de um NIT há um grande número de abandonos de pedidos, por perda de prazos de pagamentos com posterior arquivamento, evidenciando falta de estrutura no gerenciamento do processo. Além disso, foi observado que poucas universidades conseguem transformar o esforço dos depósitos de patentes em patentes concedidas e licenciamentos de produtos e processos que cheguem ao mercado, além de poucas universidades brasileiras utilizarem o sistema de patentes.

A Figura D.1 mostra a evolução do número total de depósitos de pedidos de patentes no INPI, assim como o número de depósitos de inventores residentes no Brasil. Enquanto que o número de depósitos passou de 19640 pedidos em 1999 para 31765 em 2011 (representando aumento de 62%), o número de pedidos depositados por inventores brasileiros nesse mesmo período passou de 6157 para 7764 (aumento de 26%). Em contrapartida, a produção científica brasileira teve aumento de 458% frente ao crescimento de 93% da produção científica mundial, entre os anos de 1996 e 2011 (Figura D.2) (esses dados consideraram os artigos científicos publicados em revistas indexadas no sistema SCOPUS).

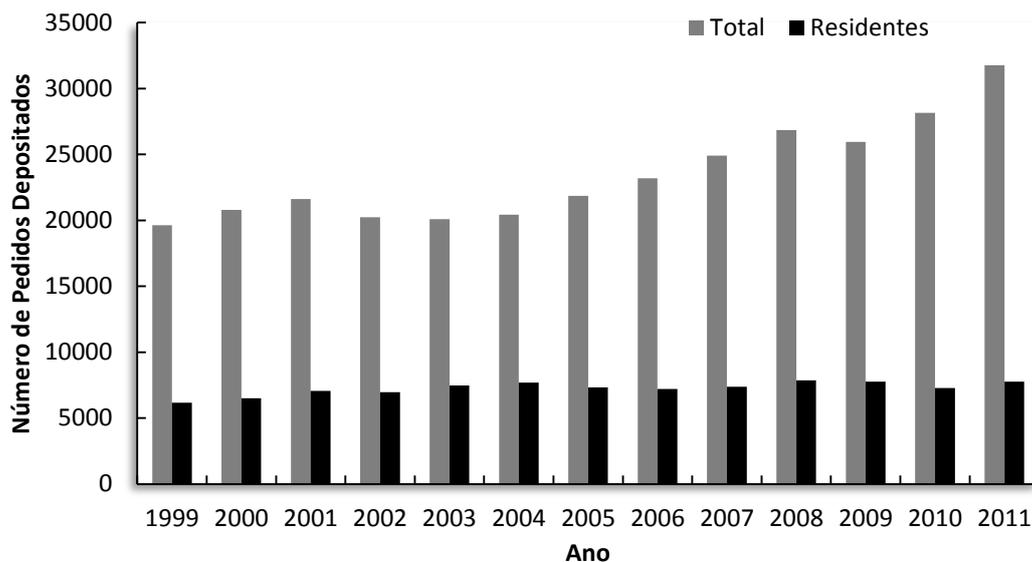


Figura D.1: Número de pedidos de patente total e depositados por residentes no INPI entre 1999 e 2011 (Fonte: MDIC, 2013).

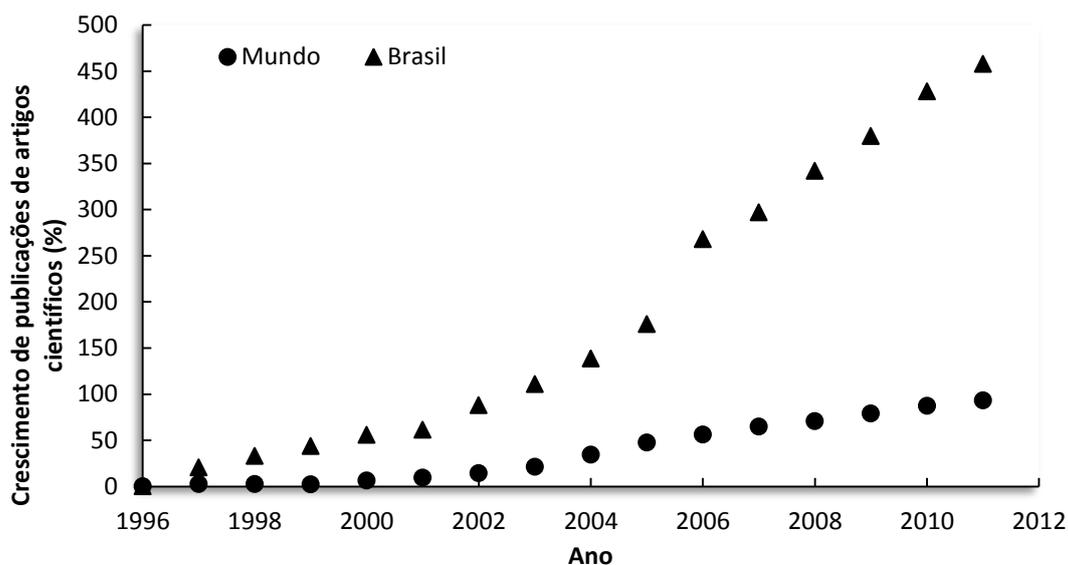


Figura D.2: Crescimento de publicações de artigos científicos entre 1996 e 2012 (Fonte: MDIC, 2013).

A produção acadêmica brasileira expressa sob a forma de publicações não é acompanhada proporcionalmente de pedidos de patentes, evidenciando um desinteresse, falta de cultura patentária e/ou desconhecimento sobre o sistema de patentes e os benefícios que o mesmo pode gerar para a indústria nacional e desenvolvimento econômico do país (PEREIRA e KRUGLIANSKAS, 2005).

A pesquisa acadêmica institucional constantemente produz resultados dignos de serem protegidos por uma patente, mas o que se observa, em geral, é que o número de artigos científicos de pesquisadores brasileiros publicados tem aumentado a cada ano, mas, por outro lado, o número de pedidos de patente de depositantes brasileiros ainda está em número muito aquém do potencial observado (CRESPI, 2004). Este fato é preocupante, uma vez que o sistema de propriedade intelectual é base para a transferência de tecnologia da universidade para a indústria e para a inovação nos mais diferentes setores tecnológicos (DEBACKERE e VEUGELERS, 2005). Ao mesmo tempo, CRUZ (1999) defende que o papel da universidade é gerar mão de obra especializada, para que essa vá desenvolver pesquisa e desenvolvimento dentro da indústria, ou seja, o conhecimento científico está associado, principalmente à área acadêmica, enquanto que o conhecimento tecnológico seria de responsabilidade da indústria.

Com a necessidade cada vez maior das empresas e da sociedade de resolverem suas demandas e problemas e, ante o desenvolvimento rápido das pesquisas e produtos, aprofunda-se a carência de parcerias e cooperações envolvendo os diversos atores sociais para que se tenha acesso às novas tecnologias. Os conhecimentos produzidos nas universidades e centros de pesquisa e desenvolvimento podem, muitas vezes, ser as próprias respostas ou apresentar as soluções desejadas para os problemas existentes, contribuindo para uma relação mais próxima com as indústrias e com a própria sociedade em geral (MATOS *et al.*, 2011).

2. MONITORAMENTO TECNOLÓGICO DE PEDIDOS DE PATENTES NA TECNOLOGIA DE SUCOS DEPOSITADOS NO BRASIL

Dentre as possibilidades de fontes de informação existentes (documentos de patente, publicações científicas e tecnológicas, internet, etc), as patentes, como veículos de produção do conhecimento aplicado, são as mais adequadas para a divulgação das aplicações tecnológicas pertinentes a qualquer matéria considerada. Em muitos casos, até esclarecem e complementam artigos divulgados em revistas técnicas especializadas (SANTOS, 2005).

Os documentos de patente consistem em uma rica fonte de informações tecnológicas e o monitoramento de patentes constitui uma ferramenta eficiente na recuperação e análise de informações importantes para serem empregadas em estudos de prospecção tecnológica. Estes estudos são geralmente conduzidos com

vistas a darem subsídio à futuras tomadas de decisão em diversos níveis da sociedade, como o empresarial, o governamental e nas instituições de pesquisa (DOMJAN, 2009).

A Tabela D.1 apresenta a relação dos pedidos de patentes na área de tecnologia de sucos depositados no Brasil. A partir do levantamento de pedidos de patentes foi possível verificar que 70% desses pedidos, de um total de 108 depósitos considerados, foram de depositantes residentes, ou seja, pedidos oriundos de inventores nacionais. Foi observado, também, que foi a partir da década de 90 que o número de depósitos nessa área cresceu, com uma taxa média anual de aproximadamente 4,5 depósitos. Os anos de 2012 a 2014 não foram levados em consideração, uma vez que a maior parte dos pedidos depositados nesses anos ainda estava no período de sigilo, que compreende 18 meses a partir da data de depósito (Art. 30 da Lei nº 9279 de 14 de maio de 1996).

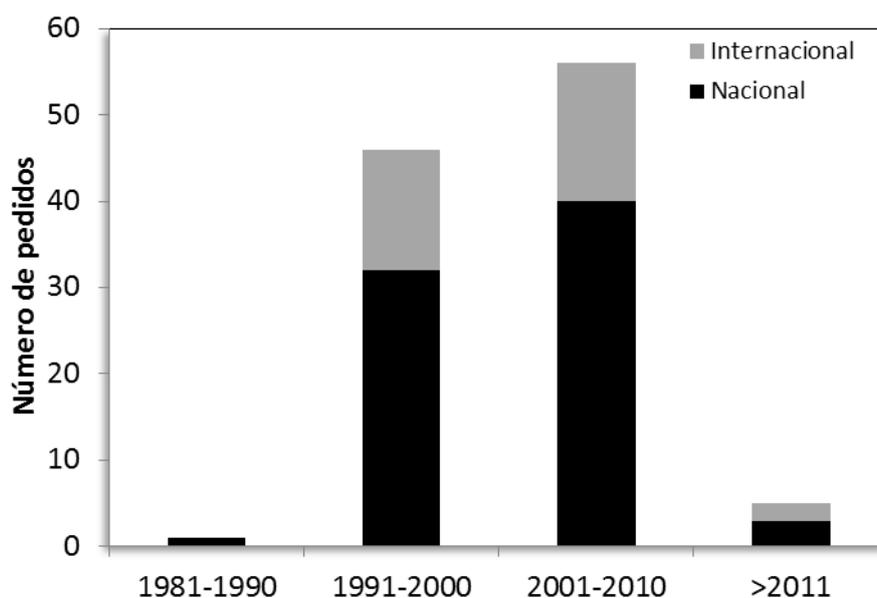


Figura D.3: Número de pedidos de patentes depositados no Brasil envolvendo tecnologia de sucos.

Dentre os pedidos nacionais, o estado de São Paulo destacou-se como principal estado de origem dos depósitos efetuados, seguido por Rio Grande do Sul, Rio de Janeiro e Minas Gerais, conforme pode ser visto na Figura D. 4. O estado de São Paulo se destacou no número de depósitos, por ser o principal produtor nacional de suco de laranja e por lá estar a maioria das indústrias beneficiadoras e dos centros de pesquisa.

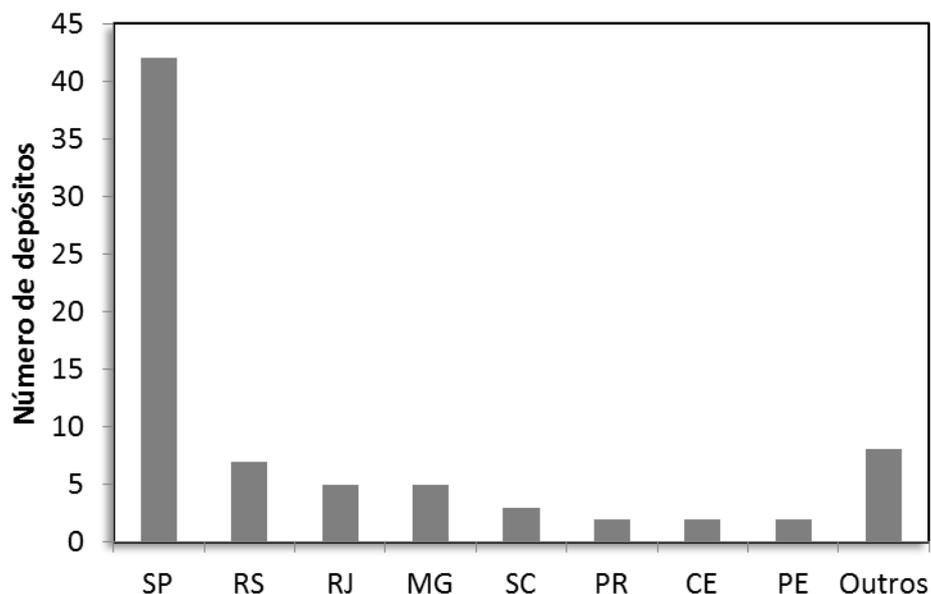


Figura D. 4: Número de depósitos por estado de origem.

Os depósitos puderam ser divididos em três categorias principais: equipamento, processo e produto. Documentos que combinavam a proteção de diferentes categorias tais como, equipamento e processo ou processo e produto também ocorreram. Os equipamentos destinados à produção de sucos em escala doméstica ou comercial de pequena escala foram classificados como “outros”. A Figura D.5 relaciona o número de depósitos para cada categoria, assim como a situação desses pedidos no que diz respeito ao processo administrativo e de avaliação técnica. Foi verificado que 48% dos pedidos foram arquivados, normalmente por abandono do requerente em relação ao pedido. Esse comportamento foi mais significativo para os pedidos de patente de equipamentos para uso doméstico ou comercial em pequena escala. Esses depósitos normalmente eram de inventores isolados, que têm pouco conhecimento do sistema de propriedade industrial e que acabam não acompanhando o andamento do pedido, de modo que o mesmo acaba sendo arquivado. Do total de depósitos, 28% foram deferidos, 6% indeferidos e 18% ainda estavam em andamento processual.

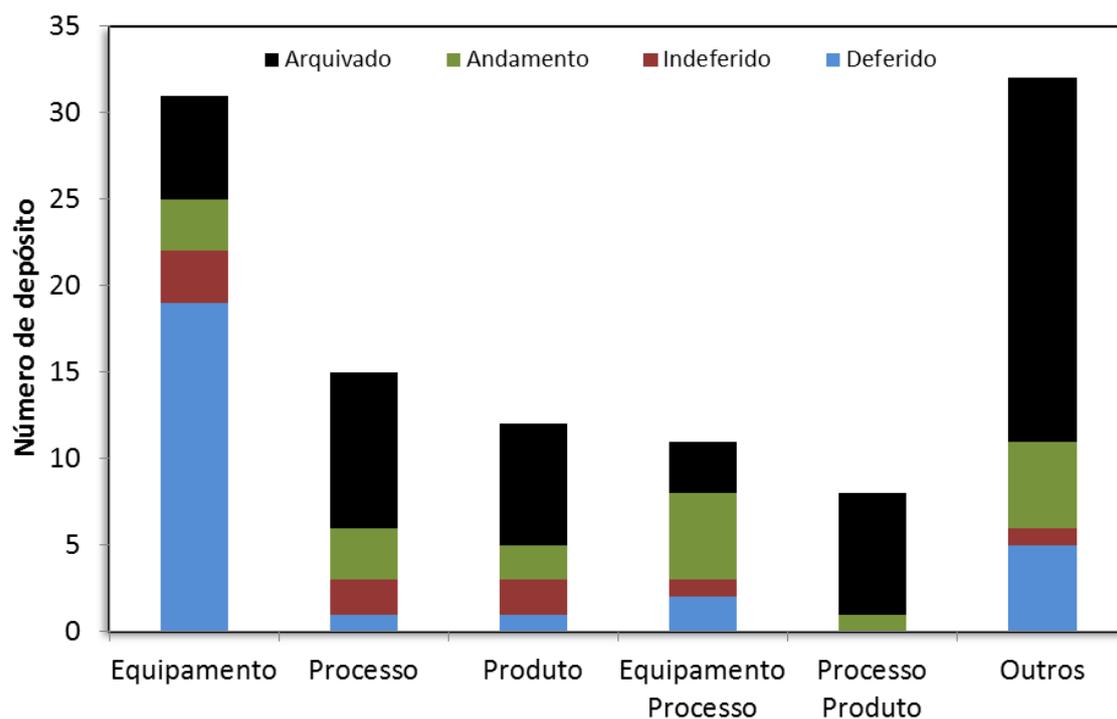


Figura D.5: Número de pedidos em função da categoria da matéria reivindicada e a situação desses pedidos em relação ao processo de análise.

Apesar de o Brasil ser o principal produtor mundial de laranja e exportador de suco de laranja concentrado, além do potencial nacional relativo à produção de frutas, principalmente as tropicais, a inovação tecnológica referente ao processamento de sucos não é desenvolvida. A maioria dos depósitos de patentes efetuados no Brasil está relacionada a equipamentos de pequena escala, com aplicação no processamento doméstico de frutas ou comercial de pequeno porte.

Tabela D.1: Pedidos de patente depositados no INPI.

NÚMERO	ORIGEM	CATEGORIA	TÍTULO	SITUAÇÃO
MU7402215-6	BR/SP	Equipamento	<i>Dispositivo para extração de sucos de frutos.</i>	Deferido Anulada
MU7501781-4	BR/SP	Equipamento	<i>Disposição em filtro para líquidos alimentícios, tais como sucos de frutas e congêneres.</i>	Deferido
MU7502184-6	BR/PA	Equipamento	<i>Máquina despoldadeira multifrutas.</i>	Arquivado
MU7502784-4	BR/SP	Equipamento	<i>Aperfeiçoamento em sistema alimentador para máquina extratora de suco cítrico.</i>	Deferido
MU7502786-0	BR/SP	Equipamento	<i>Aperfeiçoamento em máquina extratora de suco de frutas.</i>	Deferido
MU7502994-4	BR/SP	Equipamento	<i>Aperfeiçoamento em sistema agitador/dosador para máquina extratora de suco cítrico.</i>	Deferido
MU7602077-0	BR/SP	Equipamento	<i>Disposições introduzidas em conjunto do sistema contínuo de alimentação de máquinas para extração de suco.</i>	Deferido
MU7602077-0	BR/SP	Equipamento	<i>Aperfeiçoamento em máquina extratora de suco de frutas.</i>	Deferido
MU7800719-4	BR/SP	Equipamento	<i>Disposição em cuba de corte e prensagem de frutas para extração de suco.</i>	Deferido Anulada
MU8001340-6	BR/GO	Equipamento	<i>Reprocessador de polpa de frutas.</i>	Arquivado
MU8001828-9	BR/SP	Equipamento	<i>Disposição introduzida em filtro auto-limpante para a extração de sucos de frutas.</i>	Deferido
MU8102652-8	BR/SP	Equipamento	<i>Dispositivo classificador de frutas cítricas e congêneres.</i>	Deferido
MU8103294-3	BR/SP	Equipamento	<i>Aperfeiçoamento em extratora de suco de frutas modular e configuração aplicada a filtro auto limpante de extrator de frutas.</i>	Deferido

Continuação Tabela D.1

MU8501324-2	BR/RS	Equipamento	<i>Disposição construtiva proporcionada a despulpador.</i>	Indeferido
MU9103141-9	BR/PR	Equipamento	<i>Disposições introduzidas em extrator de suco.</i>	Em andamento
PI9201835-1	US	Equipamento	<i>Extrator de suco de frutas rotativo e processo para seccionar frutas.</i>	Deferido
PI9302420-7	BR/SP	Equipamento	<i>Disposição aplicada em mecanismo extrator.</i>	Deferido
PI9302531-9	BR/SP	Equipamento	<i>Equipamento para misturar, homogeneizar e dispensar um produto líquido.</i>	Deferido
PI9304686-3	US	Equipamento	<i>Carregador e extrator de suco de frutas e extrator de suco de frutas.</i>	Deferido
PI9404708-1	US	Equipamento	<i>Máquina para extração de suco de frutas.</i>	Deferido
PI9502244-9	BR/SP	Equipamento	<i>Disposição em máquina extratora de suco de frutas.</i>	Deferido
PI9505551-7	BR/RJ	Equipamento	<i>Dispositivo para gaseificar bebidas na própria garrafa.</i>	Arquivado
PI0005957-9	BR/SP	Equipamento	<i>Aperfeiçoamento em um sistema de extração de suco de frutas modular e equipamento para extração de suco.</i>	Deferido
PI0201473-4	BR/SP	Equipamento	<i>Melhoramentos em sistema modular de extração de suco de frutas.</i>	Deferido
PI0303804-1	BR/SP	Equipamento	<i>Sistema de extração de suco de frutas modular de grande escala.</i>	Deferido
PI0501913-3	BR/SP	Equipamento	<i>Gaseificador de bebidas portátil.</i>	Arquivado
PI0505460-5	BR/SP	Equipamento	<i>Elemento extrator e filtrante aplicado em máquinas de sucos de frutas ou sistemas para separações de sólidos e líquidos.</i>	Deferido
PI0701622-0	BR/SP	Equipamento	<i>Copos descascadores contrapostos para dispositivos extratores de sucos de frutas e dispositivos extratores de suco de frutas.</i>	Em andamento
PI0802139-2	ES	Equipamento	<i>Cortador de casca superior de frutas cítricas para reduzir o óleo essencial no suco durante o ato de espremer a fruta.</i>	Arquivado

Continuação Tabela D.1

PI0904878-2	BR/SP	Equipamento	<i>Extrator de suco de laranja e de outras frutas cítricas.</i>	Arquivado
PI1005495-2	BR/SP	Equipamento	<i>Conjunto de acionamento aplicado em extratoras de sucos de frutas e respectivas partes e componentes.</i>	Em andamento
PI9700293-3	US	Equipamento / Processo	<i>Sistema de lavagem de polpa para recuperação de sólidos de açúcar existentes na polpa, sistema de lavagem de polpa em múltiplos estágios para aumentar a recuperação de suco e sólidos de açúcar e método de lavagem de suco da polpa produzida por um extrator de suco.</i>	Deferido
PI9903322-4	US	Equipamento / Processo	<i>Extrator de suco, carcaça extratora de suco e método de extração de suco de frutas.</i>	Arquivado
PI0013361-2	US	Equipamento / Processo	<i>Processo para a concentração de uma mistura de alimentação líquida e aparelho de destilação osmótica.</i>	Indeferido
PI0304909-4	BR/DF	Equipamento / Processo	<i>Sensor fotométrico e método para a análise de materiais por incidência indireta de energia eletromagnética.</i>	Em andamento
PI0400667-4	BR/SP	Equipamento / Processo	<i>Equipamento lavador de polpa de frutas com filtros múltiplos de atuação mecânica e processo para separação de sólidos solúveis da polpa de frutas por meio de lavagem.</i>	Deferido
PI0507797-4	CH	Equipamento / Processo	<i>Processo para a dialfiltração de um produto e dispositivo para a execução do processo.</i>	Em andamento
PI05100529-3	NZ	Equipamento / Processo	<i>Processo e aparelho de secagem.</i>	Arquivado
PI0513633-4	US	Equipamento / Processo	<i>Extrator de suco e método de formação de extrator de suco.</i>	Em andamento

Continuação Tabela D.1

PI0515211-9	US	Equipamento / Processo	<i>Extrator de suco, alimentador de frutas para um extrator de suco e método de extração de suco.</i>	Em andamento
PI0716286-3	NL	Equipamento / Processo	<i>Processo contínuo para a produção de uma pasta de fruta e/ou vegetal e instalações para a produção contínua de uma pasta de fruta e/ou vegetal.</i>	Em andamento
PI1002340-2	BR/RS	Equipamento / Processo	<i>Sistema de estocagem de suco a granel a temperatura ambiente sem adição de conservantes.</i>	Arquivado
PI9203004-1	BR/PR	Processo	<i>Processo de obtenção de polpa de fruta a seco.</i>	Arquivado
PI9206641-0	CA	Processo	<i>Processo para conservar suco de fruta fresco extraído da fruta.</i>	Indeferido
PI9704147-5	BR/PE	Processo	<i>Processo para obtenção de sucos industrializados sem potássio nem sódio e enriquecido de cálcio e/ou outro cátion, cuja absorção por via oral é de interesse alimentar e/ou clínico.</i>	Arquivado
PI9907651-9	DE	Processo	<i>Método para aumentar o rendimento de suco de frutas de concentrado de suco de frutas.</i>	Indeferido
PP1101182-3	US	Processo	<i>Método para o aproveitamento da água das frutas.</i>	Em andamento
PI0103126-0	BR/BA	Processo	<i>Pó de acerola.</i>	Arquivado
PI0202885-9	BR/SP	Processo	<i>Processo para obter concentrados de sólidos e líquidos legumes, frutas e carnes.</i>	Arquivado
PI0404562-9	BR/RS	Processo	<i>Processo de fabricação de suco concentrado de frutas.</i>	Arquivado
PI0409584-7	NZ	Processo	<i>Melhoramento das propriedades de limpidez e/ou estabilidade dos líquidos e géis contendo proteína.</i>	Arquivado
PI0501787-4	BR/RJ	Processo	<i>Processo combinado de evaporação por contato direto e permeação de vapor para tratamento de sucos de frutas.</i>	Deferido

Continuação Tabela D.1

PI0503252-0	BR/SE	Processo	<i>Câmara para extração de suco de frutas empregando micro-ondas.</i>	Arquivado
PI0704708-8	BR/CE	Processo	<i>Processo de obtenção de bioflavonóides cítricos, notadamente hesperidina, a partir de polpa cítrica peletizada e resíduos de frutas cítricas.</i>	Arquivado
PI1001089-0	US	Processo	<i>Métodos para reduzir os compostos antimicrobianos e para reduzir níveis de 3-iodopropinilbutilcarbamato e de formaldeído ou de compostos de liberação de formaldeído de uma composição líquida.</i>	Em andamento
PI1001761-5	BR/CE	Processo	<i>Processo de aproveitamento integral de polpa cítrica peletizada e resíduos de frutas cítricas para a obtenção de produtos com alto valor agregado.</i>	Arquivado
PI1104641-4	US	Processo	<i>Processo para produzir produtos de açúcar a partir de frutas.</i>	Em andamento
PI9713696-4	NL	Processo / Produto	<i>Sucos de frutas turvos e processos para sua preparação.</i>	Arquivado
PI9907831-7	NL	Processo / Produto	<i>Endo-xilogalacturonase.</i>	Arquivado
PI0010570-8	US	Processo / Produto	<i>Processo para preparar um produto de suco de laranja, composição de suco e composição de suco de laranja.</i>	Arquivado
PI0603348-2	US	Processo / Produto	<i>Suco da casca de cítricos.</i>	Arquivado
PI0606948-7	IN	Processo / Produto	<i>Uma mistura em pó para bebida de caju e o processo para o preparo dela.</i>	Em análise

Continuação Tabela D.1

PI0708158-8	US	Processo / Produto	<i>Produtos alimentícios e método para preparação dos mesmos e de bebidas com impressão de gosto aperfeiçoada contendo proteína e sucos de frutas nutricionalmente suplementados com cálcio e traços de minerais.</i>	Arquivado
PI0904727-1	BR/SP	Processo / Produto	<i>Suco natural de frutas à base de água de coco e soja e respectivo modo de preparo.</i>	Arquivado
PI1003667-9	BR/SC	Processo / Produto	<i>Suco de cactáceas e processos para sua obtenção.</i>	Arquivado
PI9503383-1	BR/MG	Produto	<i>Mistura de soro de leite com suco de frutas.</i>	Indeferido
PI9606176-6	BR/PE	Produto	<i>Néctar de frutas pasteurizadas com fibras.</i>	Arquivado
PI9609709-4	US	Produto	<i>Bebidas estáveis contendo emulsão com óleo não tornado pesado.</i>	Deferido
PI0202193-5	BR/RS	Produto	<i>Suco concentrado sólido.</i>	Arquivado
PI0203591-0	CH	Produto	<i>Bebida reidratante e energética natural à base de água de coco, sucos de frutas e componentes nutritivos incorporados.</i>	Indeferido
PI0302548-9	BR/PR	Produto	<i>Sucos de horti fruti, incluindo cebola, alho, cenoura, pêssego, maçã, pera, beterraba.</i>	Arquivado
PI0305006-8	BR/MG	Produto	<i>Suco gaseificado.</i>	Arquivado
PI0407586-2	US	Produto	<i>Composições contendo um componente polissacarídeo definido.</i>	Em andamento
PI0603319-9	BR/RJ	Produto	<i>Bebida natural à base de frutas e hortaliças.</i>	Arquivado
PI0801534-1	BR/AL	Produto	<i>Suco natural energético e com propriedades terapêuticas.</i>	Arquivado
PI0804401-5	BR/MG	Produto	<i>Bebida gaseificada de frutas, prontas para beber.</i>	Arquivado

Continuação Tabela D.1

				Em andamento
PI1101089-2	BR/MG	Produto	<i>Mistura para sucos e bebidas.</i>	
MU6900994-5	BR/SP	Outros	<i>Espremedor para suco de frutas.</i>	Deferido
MU7300147-3	BR/RO	Outros	<i>Despolpador de frutas.</i>	Arquivado
MU7300471-5	BR/SP	Outros	<i>Disposição em máquina espremedora de frutas.</i>	Deferido
MU7801965-6	BR/RS	Outros	<i>Disposição introduzida em máquina para extração de polpa de frutas e verduras.</i>	Arquivado
MU7901346-5	BR/SC	Outros	<i>Processador de sucos e vitaminas à base de suco de cana de açúcar.</i>	Arquivado
MU7902936-1	BR/RJ	Outros	<i>Espremedor horizontal para frutas.</i>	Arquivado
MU8100466-4	TW	Outros	<i>Extrator de suco com dois cortadores.</i>	Arquivado
MU8103094-0	BR/SP	Outros	<i>Espremedor de fruta integrado lavável.</i>	Deferido
MU8201333-0	BR/MS	Outros	<i>Multi processadora de sucos e refrescos a base de cana de açúcar, frutas e água de coco verde refrigerado na serpentina, com limpeza automática de canas, com picador de bagaços, com depósito vitrine refrigerado, depósito de água mineral, depósito refrigerado de suco, depósito de bagaço picado e prensado, em conjunto monobloco auto limpante e portátil.</i>	Arquivado
MU8301423-3	BR/SP	Outros	<i>Acessório refrigerador para espremedor de frutas.</i>	Deferido
MU8601556-7	BR/SP	Outros	<i>Disposição introduzida em refresqueira para sucos concentrados ou similares.</i>	Arquivado
MU8800923-8	BR/SP	Outros	<i>Disposição construtiva introduzida em carrinho para preparação e venda de limonada.</i>	Arquivado
PI9103228-8	BR/RS	Outros	<i>Processador de frutas em geral, especialmente doméstico.</i>	Arquivado

Continuação Tabela D.1

PI9201383-0	BR/SP	Outros	<i>Máquina extratora de sucos aperfeiçoada.</i>	Indeferido
PI9401297-0	US	Outros	<i>Aparelho de separação de fluido e biomassa e processo de extração de fluido.</i>	Arquivado
PI9402210-0	BR/SP	Outros	<i>Despolpadora de frutas.</i>	Arquivado
PI9402326-3	BR/RJ	Outros	<i>Dispositivo para extração de suco de fruta natural e respectivo processo de extração.</i>	Arquivado
PI9600402-9	BR/SP	Outros	<i>Processador de sucos.</i>	Arquivado
PI9702406-6	BR/SP	Outros	<i>Máquina de sucos expressos automática.</i>	Arquivado
PI9903480-8	BR/SP	Outros	<i>Multi preparador de suco natural de frutas concentrado e pré-adoçado, auto-limpante.</i>	Arquivado
PI0017280-4	ES	Outros	<i>Equipamento para espremer frutas cítricas e centrifugar o produto espremido.</i>	Arquivado
PI0205504-0	BR/SP	Outros	<i>Sistema automático para servir suco de frutas naturais e sem conservantes, utilizando o congelamento para conservá-lo.</i>	Arquivado
PI0402179-7	BR/RS	Outros	<i>Extrator de sucos de frutas.</i>	Arquivado
PI0415064-3	ES	Outros	<i>Espremedor de frutas cítricas de tamanho reduzido.</i>	Deferido
PI0604105-1	BR/MG	Outros	<i>Extrator de frutas cítricas.</i>	Arquivado
PI0711990-9	KR	Outros	<i>Extrator de suco.</i>	Em andamento
PI0900818-7	BR/SP	Outros	<i>Aperfeiçoamento introduzido em máquina de auto-serviços de sucos.</i>	Em andamento
PI0902054-3	BR/SP	Outros	<i>Aperfeiçoamento introduzido em máquina de auto-serviço de sucos.</i>	Em andamento

Continuação Tabela D.1

PI0904583-0	BR/SP	Outros	<i>Máquina produtora de alimento líquido natural e processo de obtenção do alimento líquido natural.</i>	Em andamento
PI0905310-7	BR/SP	Outros	<i>Célula de produção simultânea de múltiplas doses de suco de fruta.</i>	Arquivado
PI1103901-9	BR/SP	Outros	<i>Equipamento e processo de produção de alimento líquido.</i>	Em andamento

US: Estados Unidos

ES: Espanha

CH: Suíça

NZ: Nova Zelândia

NL: Holanda

CA: Canadá

DE: Alemanha

IN: Índia

TW: Taiwan

KR: Coreia do Sul

Dentre os pedidos referentes a equipamentos, notou-se que a maioria se referia a equipamentos extratores de sucos (processamento primário), sendo que a maior parte desses pedidos era nacional e do mesmo depositante. Em relação aos pedidos que reivindicavam processo, destacaram-se poucos trabalhos. Entre os pedidos nacionais, podem ser citados:

- PI0304909-4: o pedido encontra-se em andamento até então. Ele descreve um sensor fotométrico para análise de diversos materiais, incluindo suco de frutas. O método se baseia na incidência indireta de radiação eletromagnética, determinando o padrão de comportamento da amostra frente à condução de energia térmica através de si. Esse sensor foi concebido para avaliação de amostras para fins de fiscalização de padrão de qualidade, para impedir a comercialização ou a utilização de produtos adulterados na cadeia produtiva e de consumo, bem como atuar no controle de qualidade de linhas de produção, além de proporcionar a obtenção de uma informação comportamental de um dado material para fins científicos.
- PI0400667-4: patente concedida, que descreve um equipamento e um processo que se baseiam na técnica de separação de sólidos solúveis da polpa por meio da lavagem da mesma. Essa técnica permite maior rendimento na produção de sucos, uma vez que a perda de sólidos solúveis é reduzida.
- PI0501787-4: a patente referente a esse pedido foi concedida. Descreve um processo combinado de evaporação por contato direto e permeação de vapor para tratamento de sucos de frutas. Na primeira etapa, efetua-se o arraste por gás inerte dos compostos voláteis de aroma do suco e sua subsequente recuperação em um módulo de permeação de vapor com uma membrana organofílica. O suco, desprovido dos compostos voláteis de aroma, segue a etapa de concentração em um evaporador por contato direto, no qual, basicamente, borbulha-se um gás inerte superaquecido através do suco. Ao final do processo, os aromas recuperados no módulo de membrana podem ser re-adicionados ao suco concentrado para a obtenção do produto final.

Entre os pedidos com depositantes estrangeiros existe um número maior de processos pleiteados, entre eles:

- PI9700293-3 (depositante americano) com patente concedida: refere-se a um sistema e um método de lavagem de polpa para recuperação de sólidos de açúcar existentes na mesma. O processo inclui um misturador entre a bomba e o acabador, o qual recupera os sólidos solúveis residuais da polpa por meio da introdução de um líquido na dita polpa.
- PI0507797-4 (depositante chinês): refere-se a um processo e dispositivo de diafiltração de um produto líquido, tais como suco de frutas, o qual inclui um elemento de filtração transversal. Além disso, existe uma alimentação com uma bomba de fluido de lavagem, com a qual uma quantidade desejada de água pode ser alimentada ao circuito de produto. As quantidades de permeado e de água podem ser ajustadas de maneira independente uma da outra. Com este estágio de diafiltração é possível ajustar ou regular tanto o grau de remoção por lavagem do produto como também a qualidade e quantidade do retido de produto e do permeado produzidos.
- PI0606948-7 (depositante indiano): descreve uma mistura em pó para bebida de caju e o processo para o preparo da mesma. O processo baseia-se na técnica de secagem por atomização, no qual o suco de caju clarificado é sujeito à secagem com spray, dando origem ao pó. A esse pó são adicionados adoçantes e outros aditivos para obter uma mistura em pó para bebida de caju.
- PI0716286-3 (depositante suíço): propõe um sistema de produção de suco concentrado que consiste em inicialmente separar a corrente de suco em uma corrente de polpa e uma corrente de líquido com baixo teor de sólidos. Essa corrente com baixo teor de sólidos é concentrada e, então, adicionada à corrente de polpa. Esse processo é direcionado para produção de extrato de tomate. O propósito em separar as duas correntes é a facilidade em concentrar a corrente com baixo teor de sólidos, uma vez que à medida que ela se concentra resulta em um produto de menor viscosidade do que no caso de a polpa ser concentrada integralmente.
- PP1101182-3 (depositante americano): descreve um método para aproveitamento de água proveniente de frutas onde a água evaporada durante o processo de concentração é recuperada por condensação e envasada.

Outras técnicas de processamento envolvendo sucos de frutas também foram encontradas, tais como tratamento enzimático (PI9713696-4), liofilização (PI05100529-3), troca iônica (PI9704147-5), tratamento por pressão (PI0409584-7), concentração por destilação osmótica (PI0013361-2), despulpamento (PI9203004-1), gaseificação (PI9206641-0, PI0305006-8), reaproveitamento de subprodutos (PI0704708-8, PI1001761-5), método de estocagem (PI1002340-2), desenvolvimento de novos produtos (PI0603348-2, PI1003667-9, PI0904727-1, PI0708158-8), entre outras. No entanto, todos esses pedidos ou foram arquivados por abandono ou não manifestação do requerente ou foram indeferidos por não apresentarem os requisitos de patenteabilidade (novidade, atividade inventiva e aplicação industrial).

3. REFERÊNCIAS

ARAÚJO, V. M. R. H., 1984, “Uso da informação contida em patentes nos países em desenvolvimento”, **Ciência da Informação**, v. 3, n. 1, pp. 53-56.

CRESPI, R. S., 2004, “Patenting for the research scientist: um update”, **Trends in Biotechnology**, v. 22, n. 12, pp. 638-642.

CRUZ, C. H. B., 1999, “A Universidade, a Empresa e a Pesquisa que o país precisa”, **Revista Humanidades**, v. 45, pp. 15-29.

DEBACKERE, K., VEUGELERS, R., 2005, “The role of academic technology transfer organizations in improving industry Science links”, **Research Policy**, v. 34, n. 1, pp. 321-342.

DOMJAN, C. A. H., 2009, **Monitoramento tecnológico sobre a produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura**. Dissertação de M.Sc., Academia de Propriedade Intelectual e Inovação/INPI, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

HAASE, H., ARAÚJO, E. C., DIAS, J., 2005, “Inovações Vistas pelas patentes: Exigências Frente às Novas Funções das Universidades”, **Revista Brasileira de Inovação**, v. 4, n. 2, pp. 329-362.

MATOS, L. B. S., TAVARES, L. E. S., AMARAL, V. G. O. M., MAIA, V. M., 2011, **Prospecção, Proteção & Transferência de Tecnologia: um Manual de Propriedade Industrial**, Fortaleza, EdUECE.

MDIC, MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, IDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR, 2013, Disponível em www.mdic.gov.br. Acessado em 20/12/2013.

PEREIRA, J. M., KRUGLIANSKAS, I., 2005, “Gestão de inovação: a lei de inovação tecnológica como ferramenta de apoio às políticas industrial e tecnológica do Brasil”, **RAE Eletrônica**, v. 4, n. 2, Art. 18, jul/dez.

PIMENTEL, L. O., 2005, **Propriedade Intelectual e Universidade – aspectos legais**, Florianópolis, Fundação Boiteux.

QUERIDO, A. L. S., LAGE, C. L. S., VASCONCELLOS, A. G., 2011, “What is the destiny of patents of Brazilian Universities?”, **Journal of Technology Management & Innovation**, v. 6, n. 1, pp. 46-57.

SANTOS, A. S., 2005, **Desenvolvimento de metodologia de prospecção tecnológica em documentos de patente e em contrato de transferência de tecnologia, como instrumentos para tomada de decisão: os casos das patentes de óleos essenciais e dos contratos da indústria brasileira de aromas e fragrâncias**. Tese de D.Sc., EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.