

DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL, MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO
PROCESSO DE EVAPORAÇÃO OSMÓTICA PARA CONCENTRAÇÃO DE
SOLUÇÕES DE SACAROSE CONTENDO AROMA DE FRUTAS TROPICAIS

Fernanda de Lima Martins

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D. Sc.

Prof. Ronaldo Nobrega, D. Sc.

Prof. Alberto Cláudio Habert, Ph. D.

Dra. Cristina Cardoso Pereira, D. Sc.

Dra. Lourdes Maria Corrêa Cabral, D. Sc.

Prof. José Carlos Cunha Petrus, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

MARTINS, FERNANDA DE LIMA

Desenvolvimento Experimental, Modelagem e Simulação do Processo de Evaporação Osmótica para Concentração de Soluções de Sacarose contendo Aroma de Frutas Tropicais [Rio de Janeiro] 2006

XVI, 146 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D. Sc., Engenharia Química, 2006)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Processos com Membranas
2. Evaporação Osmótica
3. Concentração de Sucos
4. Destilação Osmótica
5. Aromas de Frutas

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Aos meus pais, Marilda e Luiz Fernando, e irmãos, Letícia e Junior, meus grandes incentivadores.

Desconfiai do mais trivial, na aparência singelo.
E examinai, sobretudo, o que parece habitual.
Suplicamos expressamente: não aceiteis o que
é de hábito como coisa natural, pois em tempo de
desordem sangrenta, de confusão organizada, de
arbitrariedade consciente, de humanidade
desumanizada, nada deve parecer natural nada
deve parecer impossível de mudar.

(Nada é impossível de mudar – Bertold Brecht)

AGRADECIMENTOS

Quero aqui registrar meus agradecimentos às pessoas que, de uma forma ou de outra, contribuíram para que a realização desta tese fosse possível.

Agradeço...

Aos professores Cristiano Borges e Ronaldo Nobrega, pelo conhecimento que passaram a mim, pela paciência, dedicação, incentivo e imensa e indispensável contribuição nesta tese.

A ao grande Roberto Bastos, o Bob (MacGyver), por sua incansável disposição e bom humor. Sem ele, este trabalho teria sido muito mais árduo.

Ao professor Ricardo Michel, do IMA, pelo apoio na parte de aquisição de dados.

Ao professor Marcos Dias Lopes, do IMA, por disponibilizar seu laboratório.

À Beth e à Cristina, mostrarem sempre enorme boa vontade em responder minhas dúvidas com a parte experimental.

À Rosane, pela força no período inicial da tese.

Aos funcionários do PAM: Valmir, Avany e Orlean.

Ao pessoal do NUCAT e dos laboratórios de Poluição e Bioprocessos, e também ao Hudson e Prof. Massarani (*in memoriam*), pelo apoio.

Aos funcionários do PEQ: Paula, Eduardo, Luciana, Arthur e Suzi, pela pronta ajuda, sempre.

Aos vigilantes, que sempre mostraram muita disposição em ajudar.

À Jane, por sua amizade, ouvindo sempre minhas lamentações.

A todos os meus colegas de laboratório, pelas trocas de experiências.

À Cíntia, pelo companheirismo, pelos “perrengues” que passamos juntas, pelos ótimos momentos que também vivemos e por aceitar dividir o Mr. Wilson comigo.

Ao Rodrigo (Wando), pelas discussões sobre pesquisa, por seus eventuais “puxões de orelha”, e por ter me feito uma simples e extremamente providencial pergunta: “você experimentou variar o chute inicial?”. E por que não agradecer também aos bons momentos e boas risadas que demos juntos?

Ao Roberto Bentes, pelas longas conversas no laboratório, que me fizeram questionar mais sobre muitas coisas.

À Cécil, pela parceria nas noites de trabalho no laboratório.

À Thaís, pela grande amiga que se mostrou.

Ao Darlan, que sempre agüentou as minhas rabugices.

Ao Louis, meu grande amigo, muito importante em muitas horas difíceis.

Ao Ricardo, por sua amizade e sua disposição como fotógrafo (risos).

Às amizades que fiz desde que cheguei aqui, e pretendo levar para sempre: Alexandre, Luzia e Gaby Fernandes, além do Fred, Léo, Dani, Helen, Márcia, Lili, Lelê, Carolzinha e Taty.

Aos amigos da APG: Ariane, Rodrigo Volcan, Gustavo (Magus) e Lúcio, por terem sido um apoio nas horas difíceis, pelo convívio e pelo aprendizado.

Ao Raphael, por sua amizade e por disponibilizar seu laboratório e seu tempo para mim.

Aos amigos do CeCAC, por me mostrarem que uma outra perspectiva é possível, o que, com certeza, me deu mais estímulo para encarar a realidade e lutar para melhorá-la.

À Rose, minha amiga especial, por seu alto astral contagiante, seu sorriso e seus cuidados.

À minha mãe, Marilda, com seu amor incondicional, sempre presente com sua força, me estimulando, me incentivando, com seu exemplo de vida e de luta, o qual me induz à tentativa de transformar-me em seu espelho, tarefa difícil, mas que me trouxe até aqui e me levará até mais longe.

Ao meu pai, Luiz Fernando, que sempre me apoiou, principalmente quando batia o desespero.

Aos meus irmãos, Letícia e Junior, que, sempre confiantes, me deram muito apoio e incentivo.

Ao Felipe Miana, por seu amor e enorme paciência, fundamental para que eu tivesse mantido a calma para concluir este trabalho.

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

DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL, MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO
PROCESSO DE EVAPORAÇÃO OSMÓTICA PARA CONCENTRAÇÃO DE
SOLUÇÕES DE SACAROSE CONTENDO AROMA DE FRUTAS TROPICAIS

Fernanda de Lima Martins

Março/2006

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Ronaldo Nobrega

Programa: Engenharia Química

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar o desempenho do processo de Evaporação Osmótica na concentração de suco de laranja, representado através de soluções com sacarose e acetato de etila. Membranas planas de politetrafluoretileno e fibras ocas de polipropileno foram utilizadas.

O desempenho do processo foi investigado observando-se a influência de variáveis como a concentração de soluto, a vazão e a temperatura das soluções de alimentação sobre o fluxo permeado de vapor de água, bem como avaliando a perda de aromas. Um modelo matemático simplificado foi elaborado para a transferência do vapor de água e utilizado para a simulação do processo, permitindo estender o estudo sobre a influência das variáveis. A melhor condição de operação foi utilizada para teste de permeação de longa duração, utilizando suco de laranja comercial. Este teste permitiu verificar a possibilidade de concentração até níveis praticados industrialmente. O efeito de polarização de concentração na região interna as fibras mostrou ser preponderante, sendo influenciado, principalmente, pelo aumento da concentração de sacarose. Observou-se também que experimentos com gradiente de temperatura entre as soluções geraram fluxos permeados mais elevados.

A transferência de aroma através da membrana se mostrou mais significativa nos experimentos com fibras ocas, apresentando uma perda de 56% em 5 horas.

Os resultados de simulação indicaram a forte contribuição da membrana para a resistência global de transferência de massa. Redução da espessura, aumento da porosidade ou redução do atrito entre o meio estagnante e as moléculas de água permeantes, melhoram o desempenho do processo.

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

EXPERIMENTAL DEVELOPMENT, MODELLING AND SIMULATION OF THE
OSMOTIC EVAPORATION PROCESS FOR SUCROSE SOLUTION
CONCENTRATION CONTAINING TROPICAL FRUIT AROMA

Fernanda de Lima Martins

March/2006

Advisors: Cristiano Piacsek Borges

Ronaldo Nobrega

Department: Chemical Engineering

The general aim of this Thesis is to evaluate the performance of the Osmotic Evaporation process to concentrate orange juice, which was represented by sucrose and ethyl acetate solutions. Flat membranes of polytetrafluorethylene and hollow fiber of polypropylene have been used.

It was investigated the effect of process variables, such as solute concentration, flow rate and temperature of both solutions, as well as the loss of volatile aroma compounds. A simplified mathematical model was elaborated to describe the mass transfer of water vapor through the membrane and to simulate the overall process. This model allows extending the investigation about process variables influence. The best operation condition was applied in a long term permeation experiment with real juice, verifying the possibility to reach usual industrial concentration levels.

The concentration polarization in the hollow fiber lumen was a major effect on the permeate flux, mainly influenced by sucrose concentration. Temperature gradient between the solutions was also observed as an effective way to obtain higher permeate flux.

The aroma transport through the membrane showed more significant in the hollow fiber experiments, reaching 56% of the losses, in five hours.

The simulation results showed that the transport through the membrane was the main contribution to overall mass transfer resistance. The process performance can be enhanced by membrane thickness reduction, increase in the surface porosity or by reducing the friction between the water permeation molecules and the stagnant molecules inside the pores.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1. CONTEXTO E MOTIVAÇÃO	1
1.2. OBJETIVO	8
1.3. ESTRUTURA DA TESE	9
CAPÍTULO 2 - O PROCESSO DE EVAPORAÇÃO OSMÓTICA	10
2.1. INTRODUÇÃO	10
2.2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO	11
2.3. VARIÁVEIS DO PROCESSO	13
2.3.1. Membrana	13
2.3.2. Hidrodinâmica das Soluções	18
2.3.3. Temperatura	19
2.3.4. Tipo de Agente Osmótico na Solução Hipertônica	20
2.3.5. Concentração de Solutos	22
2.4. ESTADO-DA-ARTE	23
CAPÍTULO 3 - EVAPORAÇÃO OSMÓTICA DE SOLUÇÕES SINTÉTICAS	35
3.1. INTRODUÇÃO	35
3.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	35
3.2.1. Preparo das Soluções Aquosas	35
3.2.2. Determinação da Densidade das Soluções	36
3.2.3. Determinação da Viscosidade da Solução de NaCl	36
3.2.4. Testes com Membranas Planas	37
3.2.5. Planejamento Experimental	38
3.2.6. Testes com Módulo de Fibras Ocas	39
3.2.6.1. Testes de Evaporação Osmótica com Reposição de Salmoura	42
3.2.7. Avaliação da Perda de Orgânicos Voláteis através da Membrana	42
3.2.7.1. Avaliação da Perda de Acetato de Etila através da Membrana Plana	43
3.2.7.2. Avaliação da Perda de Acetato de Etila através das Fibras Ocas	43
3.2.8. Limpeza do Módulo de Fibras Ocas e do Sistema de EO	43
3.2.9. Teste com Suco de Laranja	44
3.3. RESULTADOS	45
3.3.1. Resultados dos Testes de Caracterização com Membrana Plana	45
3.3.2. Resultados do Planejamento Experimental	46

3.3.3. Resultados dos testes com módulo de fibras ocas	51
3.3.3.1. Influência da Concentração das Soluções	53
3.3.3.2. Influência das Condições Hidrodinâmicas	56
3.3.3.3. Influência da temperatura de alimentação das soluções	58
3.3.3.4. Resultados dos Testes de Evaporação Osmótica com Reposição de Salmoura	62
3.4. RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DA PERDA DOS COMPOSTOS DO AROMA	64
3.4.1. Avaliação da Perda de Acetato de Etila através da Membrana Plana	64
3.4.2. Avaliação da Perda de Acetato de Etila através das Fibras Ocas	65
3.5. TESTE COM SUCO DE LARANJA	67
3.6. CONCLUSÕES PARCIAIS	68

CAPÍTULO 4 - MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE EVAPORAÇÃO OSMÓTICA

4.1. INTRODUÇÃO	72
4.2. TRANSFERÊNCIA DE MASSA	73
4.3. TRANSFERÊNCIA DE CALOR	73
4.4. APLICAÇÃO DO MODELO DE STEFAN-MAXWELL NO PROBLEMA DE EO	74
4.4.1. Transferência de Massa na Fase I	76
4.4.2. Transferência de Massa na Fase Membrana (“M”)	77
4.4.3. Transferência de Massa na Fase II	78
4.5. COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA	80
4.5.1. Fases Líquidas	80
4.5.1.1. Transferência de massa no interior das fibras	81
4.5.1.2. Transferência de massa na carcaça do módulo	82
4.5.2. Membrana	83
4.6. COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR	83
4.6.1. Transferência de calor no interior das fibras	84
4.6.2. Transferência de calor na carcaça do módulo	84
4.6.3. Coeficiente de transferência de calor da membrana	85
4.7. RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE EO UTILIZANDO O MODELO DE SM	85
4.7.1. Validação do modelo	86
4.7.2. Influência da concentração de sacarose	88
4.7.3. Influência da concentração de NaCl	91

4.7.3.1. Polarização de concentração	92
4.7.4. Influência da temperatura de operação do sistema	96
4.7.4.1. Polarização de temperatura	97
4.7.5. Influência da membrana no fluxo permeado	100
4.7.5.1. Espessura da membrana	100
4.7.5.2. Porosidade da membrana	101
4.7.6. Coeficientes de transferência de massa	101
4.7.6.1. Influência do tipo de gás presente no interior dos poros da membrana	103
4.7.7. Análise do processo através da avaliação do número de Peclet (Pe)	104
4.8. CONCLUSÕES PARCIAIS	106
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	107
5.1. CONCLUSÕES	107
5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	109
CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110
ANEXO 1	124
1. INTRODUÇÃO	124
2. OBTENÇÃO DO ERRO EXPERIMENTAL DOS EXPERIMENTOS COM FIBRAS OCAS	124
3. FOTOGRAFIAS DO SISTEMA EXPERIMENTAL PARA EO	125
4. ESTUDO DA PERVAPORAÇÃO PARA RECUPERAÇÃO DE AROMA	127
4.1. Descrição do Processo	127
4.2. Parâmetros de Desempenho do Processo	129
4.3. Aplicações da Pervaporação na Recuperação de Aromas	129
4.4. Estudos preliminares para a remoção de aroma	133
4.4.1. Metodologia Experimental	133
4.4.2. Testes Preliminares	135
5. ESTUDO DA VIABILIDADE DA CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES DE SACAROSE COM MEMBRANAS HIDROFÍLICAS	136
ANEXO 2	138
1. INTRODUÇÃO	138
2. EQUAÇÃO PARA O CÁLCULO DA PRESSÃO DE SATURAÇÃO DA ÁGUA	138
3. EQUAÇÕES PARA O CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE DE ÁGUA NAS SOLUÇÕES	138

3.1. Coeficiente de Atividade de Água no Suco	138
3.2. Coeficiente de Atividade de Água na Solução hipertônica	139
4. CALOR LATENTE DE VAPORIZAÇÃO DA ÁGUA	140
5. CAPACIDADES CALORÍFICAS	140
6. COEFICIENTE DE DIFUSÃO DA ÁGUA NO OXIGÊNIO	141
7. COEFICIENTE DE DIFUSÃO DA ÁGUA NO NITROGÊNIO	141
8. COEFICIENTE DE DIFUSÃO DA ÁGUA NO AR	141
9. EQUAÇÃO PARA O CÁLCULO DO DIÂMETRO HIDRÁULICO DA CARÇAÇA	142
10. CÁLCULO DA PRESSÃO OSMÓTICA DAS SOLUÇÕES	142
11. CÁLCULO DA ATIVIDADE DE ÁGUA DAS SOLUÇÕES	143
12. CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO DOS SOLUTOS	143
13. CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE GÁS NOS POROS DA MEMBRANA	144
14. REOLOGIA DA SOLUÇÃO DE SACAROSE	144
15. REOLOGIA DA ÁGUA	145
16. CÁLCULO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA DO GÁS DENTRO DA MEMBRANA	145
17. NÚMERO DE PECLET	145

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Evaporação Osmótica: perfil de concentração de água nas fases: suco (fase I), membrana (fase M) e solução hipertônica (fase II)	11
Figura 2.2 – Perfil de temperatura através das fases no processo de Evaporação Osmótica	13
Figura 2.3 – Ângulo de contato θ de uma gota de líquido contra uma superfície lisa	16
Figura 2.4 – Condição de equilíbrio entre as forças que atuam nas diferentes interfaces.	16
Figura 2.5 – Variação da pressão osmótica em função da fração molar para alguns agentes osmóticos e sacarose	21
Figura 3.1 - Esquema do aparato utilizado para a EO	38
Figura 3.2. Aparato experimental para os testes de Evaporação Osmótica	40
Figura 3.3. Fotografia do sistema de EO, em escala de laboratório	41
Figura 3.4. Curva de calibração para as soluções de sacarose	45
Figura 3.5. Fluxo de vapor de água em função do tempo de operação	45
Figura 3.6. Experimento típico de EO com alimentação de 10% m/m de sacarose e salmoura com 12% m/m de NaCl	46
Figura 3.7 – Comparação entre os valores preditos pelo modelo e os valores experimentais observados	50
Figura 3.8. Resultados dos experimentos de EO	51
Figura 3.9. Influência da concentração de sacarose na massa de vapor de água permeada	53
Figura 3.10. Viscosidade e atividade de água da solução de sacarose em função do teor de sacarose na solução	54
Figura 3.11. Influência da concentração de NaCl na massa permeada	55
Figura 3.12. Atividade de água nas soluções de sacarose e NaCl, em função da concentração de solutos	56
Figura 3.13. Influência da vazão de alimentação de sacarose no interior das fibras	57
Figura 3.14. Influência da vazão de alimentação de salmoura na carcaça na massa de vapor de água permeado	58
Figura 3.15. Influência da diferença de temperatura da alimentação na massa permeada	59
Figura 3.16. Influência da temperatura na massa permeada de água na EO	60

Figura 3.17. Viscosidade das soluções de sacarose e NaCl em função da temperatura	62
Figura 3.18. Fluxo em função do tempo de operação para EO com e sem reposição de sal	63
Figura 3.19. Curva de massa permeada em função do tempo de operação, para operações com e sem adição de sal	64
Figura 3.20. Variação da concentração normalizada de acetato de etila na alimentação em função do tempo de experimento de EO	65
Figura 3.21. Variação da concentração normalizada de acetato de etila na alimentação em função do tempo de experimento de EO	66
Figura 3.22. Comparação entre o suco antes e depois do processo de Concentração	68
Figura 4.1 – Perfis de concentração e de potencial químico da água ao longo das fases no processo de Evaporação Osmótica	76
Figura 4.2. Comparação entre os resultados da simulação e os testes experimentais – configuração 1	87
Figura 4.3. Comparação entre os resultados da simulação e os testes experimentais – configuração 2	87
Figura 4.4. Variação da força motriz e da atividade de água na solução de sacarose em função da concentração de sacarose na alimentação	88
Figura 4.5. Comportamento da diferença de pressão de vapor entre as interfaces da membrana e do fluxo permeado em função da concentração de sacarose e da temperatura de operação	90
Figura 4.6. Variação da força motriz e da atividade de água da solução de NaCl em função da concentração de NaCl na alimentação	91
Figura 4.7. Influência da concentração de NaCl na força motriz, para concentração de 10 e 60% m/m de sacarose	92
Figura 4.8. Influência da vazão de alimentação da solução de sacarose no fluxo permeado - sistema isotérmico	93
Figura 4.9. Influência da vazão de alimentação da solução de sacarose no fluxo permeado – com gradiente de temperatura	94
Figura 4.10. Influência da vazão de alimentação da salmoura no fluxo permeado – operação isotérmica	95
Figura 4.11. Influência da vazão de alimentação da salmoura no fluxo permeado – com gradiente de temperatura	95
Figura 4.12. Influência da temperatura de operação no fluxo de vapor de água para diferentes concentrações de sacarose	96

Figura 4.13. Influência do emprego de um gradiente de temperatura entre as soluções no fluxo de vapor de água para membranas com diferentes porosidades	97
Figura 4.14. Polarização de temperatura nas interfaces com a membrana em função da temperatura das soluções – sistema isotérmico	98
Figura 4.15. Polarização de temperatura nas interfaces com a membrana em função da diferença de temperatura entre as soluções	99
Figura 4.16. Fluxo permeado em função da espessura da membrana	100
Figura 4.17. Fluxo permeado em função da porosidade da membrana, para operação isotérmica e com gradiente de 20°C de temperatura	101
Figura 4.18. Variação do fluxo permeado em função do coeficiente de transferência de massa na solução de sacarose (k_{12}) e NaCl (k_{13})	102
Figura 4.19. Variação do fluxo permeado em função da diferença de pressão de vapor através da membrana	103
Figura 4.20. Variação do número de Peclet em função da vazão no interior das fibras, para diferentes gradientes de temperatura	104
Figura 4.21. Variação do número de Peclet em função da vazão na carcaça, para diferentes gradientes de temperatura	105
Figura A.1. Tréplicas no ponto central – configuração 1	125
Figura A.2. Tréplicas no ponto central – configuração 2	125
Figura A.3. Módulo comercial de fibras ocas utilizado	126
Figura A.4. Coleta e medição da massa de água permeada	126
Figura A.5. Planta de EO	127
Figura A.6. Mecanismo de sorção-difusão	128
Figura A.7. Esquema do sistema de Pervaporação	133
Figura A.8. Exemplo de curva de calibração do cromatógrafo	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Membranas e módulos utilizados no processo de EO	15
Tabela 2.2 – Fluxos obtidos em alguns processos de Evaporação Osmótica em escala de laboratório e de planta piloto	30
Tabela 3.1 - Variáveis estudadas no estudo da EO	38
Tabela 3.2 – Plano mínimo de Taguchi	39
Tabela 3.3 – Valores das variáveis nos experimentos de EO	41
Tabela 3.4 – Resultados de fluxo permeado de vapor de água (J_w) na EO	47
Tabela 3.5 – Resultados da estimação de parâmetros – modelo 1	47
Tabela 3.6 – Resultados da estimação de parâmetros – modelo 2	49
Tabela 3.7 – Coeficientes de transferência de massa dentro da fibra	52
Tabela 3.8 – Fluxos permeados nas etapas de concentração do suco de laranja	67
Tabela 3.9 – Evolução do °Brix do suco durante o processo de concentração	67
Tabela 4.1 – Fluxos permeados em função de diferentes coeficientes de transferência de massa na membrana	103
Tabela A.1 – Experimentos no ponto central – obtenção do erro experimental	124
Tabela A.2 – Desvio-padrão e erro experimental para as duas configurações empregadas	125
Tabela A.3 – PV na recuperação de aromas	130
Tabela A.4. Resultados dos experimentos de Pervaporação	136
Tabela A.5 – Fluxos obtidos com as membranas comerciais de PVA, em experimentos de pervaporação	137
Tabela A.1 – Coeficientes da regressão para a equação A.9	140

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. CONTEXTO E MOTIVAÇÃO

As frutas tropicais sempre geraram grande interesse, sobretudo internacional. A fruticultura é estratégica para o agronegócio brasileiro. Com um superávit de US\$ 267 milhões em 2003, o setor ocupa uma área de 3,4 milhões de hectares. Hoje, o mercado interno absorve 21 milhões de toneladas/ano e o excedente exportável é de cerca de 17 milhões de toneladas. Com uma fruticultura diversificada, o Brasil é um dos maiores pólos mundiais de produção de sucos de frutas. No ano de 2004, as exportações do setor alcançaram US\$ 1,25 bilhão (AGRICULTURA, 2005). Neste setor de sucos concentrados, particularmente suco de laranja, o Brasil possui liderança absoluta nas vendas externas mundiais, com 80% do total global de 1,4 milhão de toneladas métricas em 2001 (DESENVOLVIMENTO, 2005). O mercado para outros sucos concentrados possui um grande potencial de expansão, e esta é uma das motivações para se estudar processos que mantenham as características da fruta no produto final, já que os requisitos de qualidade e as regulações fitossanitárias têm importância fundamental para os grandes importadores, Estados Unidos, União Européia e Japão, os quais têm as regras mais rígidas de controle (MDICE, 2005).

Com a atual demanda por alimentos funcionais¹, o que gera um aumento da procura por sucos cítricos e tropicais com uma maior qualidade, as indústrias de alimentos estão buscando cada vez mais obter produtos processados que preservem os teores de substâncias como as vitaminas. Além do teor de vitaminas e da cor, a qualidade de um suco de fruta está também relacionada ao seu teor de compostos de aroma, que são compostos voláteis presentes em baixas concentrações (mg.L^{-1}), com papel essencial na percepção sensorial do produto. Como os aromas são substâncias sensíveis à temperatura, processos que envolvam temperaturas elevadas promovem uma perda considerável destes compostos. A composição dos aromas de sucos de frutas é bastante complexa, possuindo uma quantidade muito grande de compostos,

¹ São todos aqueles alimentos ou ingredientes que, além das funções nutricionais básicas, quando consumidos como parte da dieta usual, produzem efeitos metabólicos e/ou fisiológicos e/ou efeitos benéficos à saúde, devendo ser seguros para consumo sem supervisão médica. (portaria nº 398 de 30/04/99, da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde no Brasil).

logo se torna deveras complicado reproduzir as mesmas características organolépticas de um suco depois que as substâncias voláteis foram perdidas. Os terpenos e sesquiterpenos são principais compostos com característica marcante, aos quais se podem associar o aroma da laranja e de outras frutas cítricas. O monoterpeneo limoneno compreende cerca de 95% do óleo essencial da laranja e confere um importante aroma frutal que caracteriza as laranjas. Um conjunto de aldeídos, ésteres, cetonas, álcoois, ácidos orgânicos e hidrocarbonetos contribuem de um modo importante para o sabor e o aroma dos sucos cítricos. Estes compostos encontram-se na fração aquosa da essência obtida na recuperação de aromas. O tratamento térmico inevitavelmente provoca alterações no sabor e no aroma de sucos cítricos devido principalmente aos produtos da reação de Maillard, como o furfural e o hidroximetilfurfural (TECVEGE, 2003).

A concentração de sucos envolve remoção de água com a finalidade de reduzir os custos com empacotamento, armazenamento, transporte e conservação possibilitando o consumo do produto em locais distantes do plantio. Alguns processos são utilizados na indústria de concentração de sucos de frutas, como a evaporação e a crioconcentração (SALUNKHE *et al.*, 1993). Estas técnicas resultam em uma perda dos aromas do suco fresco, degradação da cor e um sabor de “cozido”, devido aos efeitos térmicos, que proporcionam a severa perda de componentes orgânicos voláteis de aromas (BARBE *et al.*, 1998). Por este motivo são encontrados no mercado sucos com sabores bastante artificiais, que não representam o sabor natural da fruta. Outra desvantagem deste processo é o uso de calor, o que se traduz em um maior gasto energético.

A evaporação utilizada industrialmente consiste extrair seletivamente a água do suco por aquecimento através de um trocador de calor. Os evaporadores de camada delgada, de placa e os evaporadores centrífugos são utilizados correntemente. O uso do evaporador de filme fino tem crescido industrialmente, mais especificamente na indústria de açúcar (GREENBUSINESSCENTRE, 2006). Já os evaporadores centrífugos costumam ser os mais utilizados, pois a área necessária para a evaporação é bem menor. Entretanto, a estimativa de custo para a construção de um evaporador centrífugo para produção de 3.000 kg/dia de leite concentrado, com uma área de 6 m², por exemplo, está na faixa de US\$ 90.000, e sua operação se torna mais cara com os altos custos com energia (NII *et al.*, 2002). Os evaporadores são frequentemente equipados por sistemas de recuperação de calor por efeitos múltiplos

ou por compressão de vapor, o que permite reduzir significativamente o consumo de energia (THIJSEN e OYEN, 1978). O tipo de evaporador deve ser escolhido em função das características do produto tratado (propriedades térmicas, reologia, possibilidade de incrustação), da qualidade necessária e critérios econômicos (RAMTEKE *et al.*, 1993). Estudos foram realizados em uma técnica chamada evaporação por contato direto, a qual não é empregada industrialmente para a concentração de sucos de frutas, mas em testes de laboratório mostrou um grande potencial. O processo oferece vantagens quando comparado aos processos convencionais de evaporação, pois possui uma elevada eficiência de transmissão de calor; as unidades são mais compactas e de fácil construção, com custos fixos e de manutenção consideravelmente menores; não se verificam problemas de perda de eficiência por incrustação; a vigorosa agitação resultante do borbulhamento mantém uma temperatura uniforme em toda a solução e o solvente vaporiza a temperaturas de 10 a 30°C, inferiores ao seu ponto de ebulição (RIBEIRO JUNIOR, 2005).

A técnica industrial de concentração “a frio” chama-se crioconcentração. Neste processo a água é removida na forma de cristais, depois de ter sido congelada a polpa ou o suco. Além de preservar o sabor, este processo mantém as propriedades químicas e bioquímicas do produto (RAMOS *et al.*, 2005). É um processo industrialmente aplicado à concentração de sucos de frutas (DESHPANDE *et al.*, 1982). O parâmetro principal sobre a eficiência da técnica é a temperatura de cristalização, que depende do solvente e do soluto e a sua concentração. Existem dois tipos de operações: a crioconcentração direta: o refrigerante está em contato com a solução, e a crioconcentração indireta: o refrigerante é separado da solução por uma superfície de troca. Mesmo produzindo um produto com maior qualidade, a crioconcentração enfrenta limitações (PETROTOS², *apud* DOVA *et al.*, 2005), como o fato de apenas líquidos clarificados poderem ser concentrados; a produtividade do processo é baixa; as perdas de produto são substanciais; a energia do processo é intensiva, pois envolve mudança de fase e os custos de capital com a planta são muito maiores do que os custos com a planta para evaporação, para quantidade de produção similar. Além destas limitações, a crioconcentração possui a desvantagem de atingir baixo grau de concentração final, o qual não passa de 40 a 55%, em razão das viscosidades elevadas das soluções em baixas temperaturas (COUREL, 1999).

²Petrotos, K.B. (1999). The study of tomato concentration by the method of direct osmosis. Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, Greece.

Diante do exposto, se faz presente a necessidade de implementação industrial de processos para a concentração de sucos de frutas que preservem as características sensoriais do suco *in natura*, preservando também seu teor de vitaminas. Dentre as tecnologias que estão sendo investigadas nos últimos tempos, como uma alternativa aos processos convencionais e com maior perspectiva de implementação em curto prazo, estão os processos com membranas (EMBRAPA, 2002).

Os processos de concentração com membranas, como a Evaporação Osmótica (EO) e a Osmose Inversa (OI), têm sido reconhecidos como os mais versáteis, podendo operar em temperaturas brandas, minimizando a perda de componentes voláteis do aroma (COUREL *et al.*, 2000). Além desses processos, a Destilação por Membrana (DM) e a Osmose Direta (OD) também podem ser empregados com sucesso. Recentemente, avanços tecnológicos relacionados ao desenvolvimento de novas membranas e melhorias nos processos de engenharia têm conseguido superar limitações para atingir as concentrações obtidas pelo método convencional de evaporação. Novos processos com membranas como os citados acima, bem como processos integrados podem contribuir para melhorias no suco de fruta concentrado (ÁLVAREZ *et al.*, 2000; CASSANO *et al.*, 2003; CUPERUS, 1998; MICHAELS *et al.*, 1998; PETROTOS & LAZARIDES, 2001; VAILLANT *et al.*, 2001; DOVA *et al.*, 2005)

A concentração por Osmose Inversa (OI) tem sido amplamente empregada. O processo é utilizado quando solutos de baixa massa molar como sais inorgânicos ou moléculas orgânicas pequenas como glicose têm que ser separados de um solvente (MULDER, 1991). A extração de água do suco ocorre por uma membrana seletiva através de um gradiente de pressão (ZHANG *et al.*, 1991), e as pressões utilizadas variam de 24 a 100 bar. A concentração de sucos de frutas por Osmose Inversa tem sido interesse da indústria de processamento de frutas há cerca de 30 anos. A retenção dos componentes do suco, especialmente aromas, e o fluxo permeado, considerando o desempenho da OI, são os dois principais fatores, os quais estão relacionados ao tipo de membrana e as condições operacionais utilizadas durante o processo. Diversas pesquisas têm sido realizadas visando a utilização da OI na concentração de diversos sucos de frutas e vegetais, como camu-camu, acerola, tomate, laranja, limão e cenoura (ÁLVAREZ *et al.*, 1998; RODRIGUES *et al.*, 2004; MATTA *et al.*, 2004; PEPPER *et al.*, 1985; BOTTINO *et al.*, 2002; CASSANO *et al.*, 2003; BRADDOCK *et al.*, 1988; SILVA *et al.*, 1998). As vantagens sobre a evaporação

tradicional estão no baixo dano térmico ao produto, redução no consumo de energia e baixo investimento de capital (MERSON, PAREDES & HOSAKA, 1980), já que esse processo é operado em baixas temperaturas e não envolve mudança de fase para remoção da água. O principal inconveniente da OI refere-se às altas pressões empregadas, e os problemas de incrustação, os quais limitam o grau final de concentração do suco a um máximo de 30% de sólidos solúveis.

A Destilação por Membrana (DM) é um processo relativamente novo (MULDER, 1991), que possui baixo custo operacional. As temperaturas utilizadas são mais amenas do que aquelas empregadas na destilação convencional, e as pressões de operação são baixas (LAWSON e LLOYD, 1996). Neste processo duas soluções aquosas, em diferentes temperaturas, são separadas por uma membrana hidrofóbica microporosa. Nestas condições, estabelece-se um fluxo de água pura 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 pressão de vapor entre as duas interfaces da membrana, devido ao gradiente de temperatura estabelecido (FRANKEN *et al.*, 1988; SHENG *et al.*, 1991). Trabalhos foram publicados relacionados à concentração de alguns alimentos líquidos, como suco de laranja, maçã e cana de açúcar (ALVES & COELHO, 2006; LUKANIN *et al.*, 2003; NENE *et al.*, 2002). Vácuo e gás seco também podem ser utilizados para promover a diferença de potencial químico entre os dois lados da membrana (BAGGER-JORGENSEN *et al.*, 2004; LAWSON & LLOYD, 1997).

A Osmose Direta (OD), também chamada de concentração osmótica, é outro processo com membrana com a capacidade de concentrar sucos de frutas em baixas temperaturas e pressões, mantendo o sabor e aroma originais do suco natural, bem como sua cor. O princípio básico da OD foi aplicado por POPPER³ *et al.* (1966) *apud* PETROTOS *et al.* (1998), sob o nome de diálise, para obter suco de uva concentrado. 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 de fruta (JIAO *et al.*, 2004). A membrana é muito fina (25-100 μm) e permeável a água. Membranas de osmose inversa são empregadas, como as de acetato de celulose e poliamida. Diversos autores vêm estudando a OD, avaliando a influência de seus parâmetros no

³ Popper, K., Camirand, W.M., Nury, F., Stanley, W.L., (1966). Dialyzer concentrates beverages. Food Engineering, 38 (4), 102-104.

rendimento do processo, bem como aplicando à concentração de sucos, como os de tomate e framboesa vermelha (WROLSTAD *et al.*, 1993; PETROTOS *et al.*, 1998, 1999; PETROTOS *et al.*, 2000; PETROTOS & LAZARIDES, 2001; DOVA *et al.*, 2005). As vantagens deste método são: baixas pressões e temperaturas; fluxo permeado constante com o tempo (sem incrustação); possibilidade de obter alto teor de sólidos solúveis no produto final; facilidade de escalonamento (como em todos os processos com membranas); possibilidade de tratar soluções com alto teor de sólidos suspensos e baixo custo com a reposição das membranas. Uma desvantagem que foi verificada por POOPER *et al.* (1966) foi a difusão de sal através das membranas quando empregada solução saturada. Um fator importante a ser considerado é a vida útil da membrana, que deve ser avaliada e considerada na avaliação econômica do processo.

A Evaporação Osmótica (EO) é um tipo de osmose direta, na qual a água é removida da alimentação por uma solução hipertônica (geralmente salina). A diferença com respeito à OD é a membrana empregada, a qual é microporosa e hidrofóbica, tipicamente composta por politetrafluoretileno (PTFE) ou polipropileno (PP). Diferente da OI, 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 DM, com a vantagem de poder operar a temperatura ambiente, frequentemente em operação isotérmica, tendo se mostrado eficiente na concentração de alimentos líquidos, tais como leite, sucos de frutas e vegetais, café instantâneo, chá e várias outras soluções aquosas e suspensões (SHENG *et al.*, 1991). A força motriz é o gradiente de potencial químico de água, provocado pela diferença de concentração das soluções empregadas. Este processo permite atingir concentrações usualmente obtidas pelos processos convencionais, com a vantagem de não degradar o produto, mantendo suas características sensoriais e nutricionais. Devido à aplicação de uma membrana hidrofóbica, pode-se garantir, se fixada baixa diferença de pressão através da membrana, que não haverá a passagem de solutos de uma solução para outra. Este inconveniente pode ocorrer com frequência na OD, mas na EO isto pode ser evitado. O processo possui diversas terminologias. Por alguns autores é chamada de Destilação Osmótica, por outros de Evaporação por Membrana, Destilação Isotérmica por Membrana, Destilação Osmótica por Membrana, Destilação por Membrana por Contato Direto e finalmente de Extração por Membrana Gasosa.

O Laboratório de Processos com Membranas vem a alguns anos estudando o processo de pervaporação aplicado à recuperação de aromas de frutas, RUFINO (1996), MOREIRA (1998), ADÃO (1999), SHEPHARD (2000), RIBEIRO JR. (2005) e esta tese, utilizando os conhecimentos já adquiridos, dá continuidade aos estudos relacionados ao processamento de produtos da agroindústria, com ênfase na concentração de sucos de frutas. Cabe ressaltar que esta tese é a primeira em Evaporação Osmótica no Laboratório.

1.2. OBJETIVO

Dentro desse contexto, este trabalho tem por objetivo geral avaliar o desempenho do processo de Evaporação Osmótica no processamento de suco de laranja, através do emprego de soluções modelo, que representem o comportamento de um suco real, constituídas de sacarose e água, ou de sacarose, água e acetato de etila.

Como objetivos específicos da tese tem-se:

i) Avaliar a influência das variáveis de processo no fluxo de vapor de água;

ii) Fazer uma avaliação do desempenho do processo operando com membrana plana ou com um módulo comercial de fibras ocas, e investigando a influência da concentração das soluções envolvidas, bem como de outras variáveis como a vazão de alimentação das soluções e, finalmente, avaliar a influência da diferença de temperatura aplicada às soluções;

iii) Avaliar a perda de aromas no processo, com membrana plana e com o módulo de fibras ocas;

iv) Propor um modelo matemático simplificado para a transferência do vapor de água, baseado em equações de transferência de massa e energia, visando obter os perfis de concentração de água e de solutos próximos as interfaces das fases líquidas com a membrana, bem como obter os perfis de temperatura nessas regiões;

v) Realizar a simulação do processo com modelo proposto, estendendo o estudo sobre a influência de algumas variáveis que foram investigadas experimentalmente, como a porosidade e a espessura da membrana. Além disso, procurou-se observar e quantificar o efeito da polarização de concentração e de temperatura, fenômenos inerentes ao processo de Evaporação Osmótica.

vi) Realizar um experimento de longa duração com suco de laranja comercial, validando a melhor condição de operação, determinada através dos testes com solução sintética de sacarose, verificando a possibilidade de concentração até níveis obtidos industrialmente.

1.3. ESTRUTURA DA TESE

Esta tese apresenta um estudo sobre o processo de Evaporação Osmótica utilizado na concentração de suco de laranja e está fundamentada na avaliação do processo quanto a suas variáveis e fenômenos envolvidos, através de investigação experimental e análise do processo por modelagem e simulação.

A tese está estruturada em cinco capítulos. No Capítulo 2 é abordado o tema “O Processo de Evaporação Osmótica”. É apresentada uma revisão da literatura no que se refere a este processo, descrevendo-se alguns aspectos básicos de transferência de massa e energia envolvidos, as variáveis do processo, e um levantamento do estado-da-arte da EO.

O Capítulo 3 trata da parte experimental do estudo, apresentando-se as metodologias experimentais empregadas, os resultados e a discussão do que foi observado, finalizando com conclusões parciais.

No Capítulo 4 são apresentadas as equações para a modelagem matemática dos fenômenos de transferência de massa e energia, bem como a simulação do processo através do modelo e a discussão das constatações feitas, e ao fim serão expostas as conclusões parciais.

O Capítulo 5 apresentará as conclusões finais e sugestões para trabalhos futuros.

O Anexo 1 apresenta dados experimentais complementares aos discutidos no Capítulo 3, bem como resultados relativos a experimentos de pervaporação utilizados na avaliação da recuperação de aromas, antes do processo de concentração. A pervaporação empregando membranas hidrofílicas, também foi investigada, de forma preliminar, como opção para a concentração de sucos de laranja e os resultados obtidos são também apresentados neste anexo.

O Anexo 2 apresenta todas as correlações utilizadas nas estimativas de coeficientes e parâmetros envolvidos nos modelos de transferência de massa e calor, conforme discutido no Capítulo 4.

CAPÍTULO 2

O PROCESSO DE EVAPORAÇÃO OSMÓTICA

Este capítulo abrange os princípios básicos da Evaporação Osmótica, apresentando uma descrição do processo e uma revisão bibliográfica com ênfase na influência das variáveis de processo no fluxo permeado de água, finalizando com a apresentação do estado-da-arte.

2.1. INTRODUÇÃO

No sentido de obter sucos de frutas concentrados com características sensoriais mais próximas do produto *in natura*, estudos vêm sendo realizados para a obtenção de processos mais eficientes, mais econômicos e que proporcionem menores degradações térmicas ao produto final. A aplicação dos processos com membranas permite melhorias na qualidade de bebidas e sucos, o desenvolvimento de novos produtos, e o aumento da eficiência e do rendimento do processo. A habilidade de estabilizar características funcionais e microbiológicas do suco e de preparar novos ingredientes funcionais constituídos dos componentes do suco proporciona para a indústria de sucos e bebidas novas possibilidades (GIRARD & FUKUMOTO, 2000).

Entre outras aplicações, a Evaporação Osmótica (EO) pode ser utilizada para extrair seletivamente água de soluções aquosas sob pressão atmosférica e temperatura ambiente, evitando a degradação térmica das soluções (KUNZ *et al.*, 1996), sendo uma técnica de concentração considerada com grande interesse no processamento de alimentos líquidos, tais como sucos de frutas e vegetais. Estudos mostram que este processo supera alguns dos problemas associados com a evaporação a vácuo na concentração de sucos de frutas. São apresentados aqui os fundamentos deste processo, suas limitações e vantagens sobre os processos convencionais, bem como o que tem sido realizado de pesquisas nesta área.

2.2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO

Na EO o suco de fruta a ser concentrado e uma solução hipertônica são colocados lado a lado, separados por uma membrana polimérica microporosa, com características hidrofóbicas. Como a atividade da água na fase suco 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 (a tensão superficial da água é maior do que a do material que compõe a membrana). No entanto, no estado vapor a água pode permear pelos poros da membrana. 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, no lado da 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, conforme esquematizado na Figura 2.1.

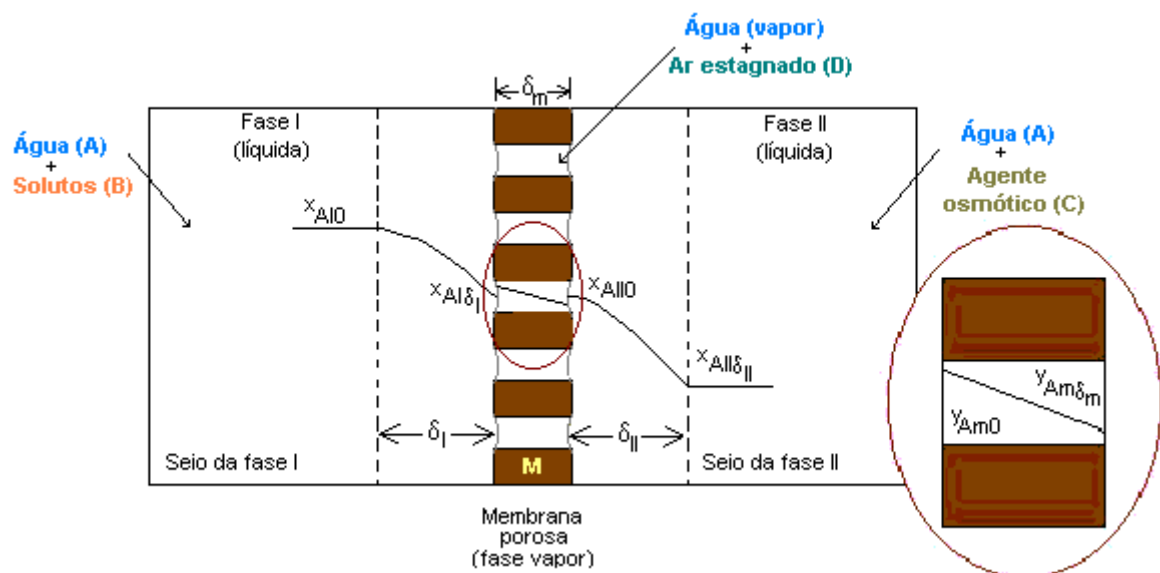


Figura 2.1 – Evaporação Osmótica: perfil de concentração de água nas fases: suco (fase I), membrana (fase M) e solução hipertônica (fase II)

Nesta figura, x_{AIO} e $x_{AII\delta_2}$ representam as frações molares da água no seio das fases I (suco) e II (solução hipertônica), respectivamente; $x_{AI\delta_1}$ e x_{AII0} são as frações

molares de água nas interfaces das fases líquidas I e II com a membrana, respectivamente; y_{Am0} e $y_{Am\delta_m}$ são as frações molares de vapor de água na fase membrana, em contato com a interface I e II, respectivamente; δ_I e δ_{II} representam as espessuras das camadas polarizadas nas fases I e II, respectivamente, e δ_m representa a espessura da membrana.

O transporte de água encontra resistência na membrana, mas além desta resistência existe aquela oferecida pelo aumento da concentração de solutos na interface do suco com a membrana - devido à evaporação da água, bem como aquela oferecida pelo aumento da concentração de água na interface da membrana com a solução hipertônica - devido à condensação da água nesta região. A este fenômeno dá-se o nome de polarização de concentração. 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 da solução de alimentação e hipertônica. Um aumento no número de Reynolds (Re) em ambos os lados da membrana irá diminuir a espessura das camadas polarizadas.

Devido à evaporação de água na fase I, ocorre um resfriamento da solução na região próxima à membrana. Já na fase II, próximo à membrana, existe condensação do vapor de água, o que gera um aquecimento na região. Este fenômeno chama-se polarização de temperatura, 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). A polarização de temperatura é menos dependente das condições operacionais do que a polarização de concentração (BUI *et al.*, 2005).

A Figura 2.2 apresenta o perfil de temperatura através das fases no processo.

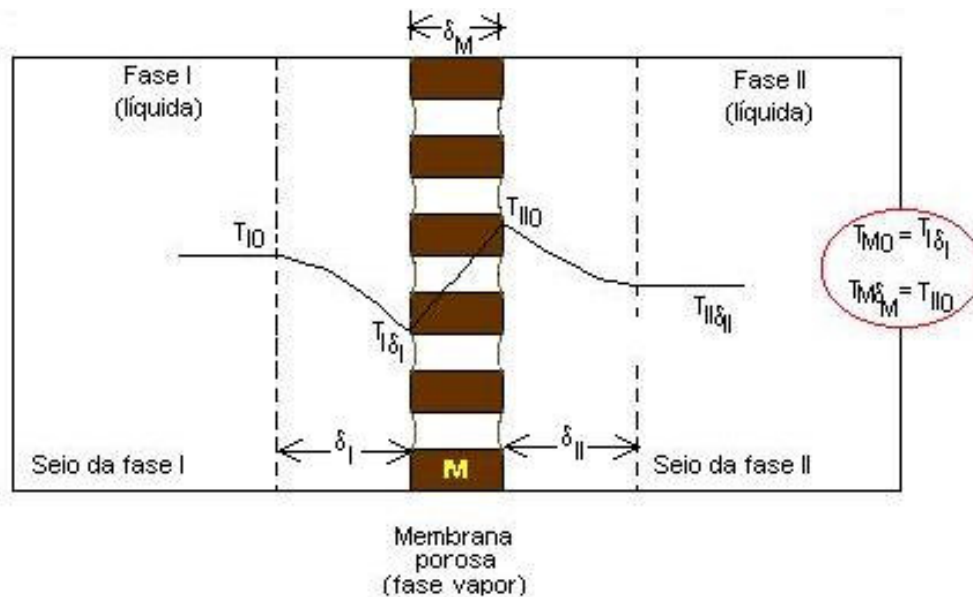


Figura 2.2 – Perfil de temperatura através das fases no processo de Evaporação Osmótica

Na Figura 2.2, T_{I0} e T_{II0} representam as temperaturas do seio da fase I e II, respectivamente. Por outro lado, $T_{I\delta_I}$ e T_{II0} representam respectivamente as temperaturas na interface da membrana com as fases I e II. Os símbolos δ_I e δ_{II} representam as espessuras das camadas polarizadas nas fases I e II, respectivamente e δ_M representa a espessura da membrana.

Quanto à transferência de aromas pela membrana durante a concentração por EO, sua baixa concentração nos sucos de frutas (apenas poucos mg.L^{-1}) e sua baixa afinidade ao sal (LE THANH *et al.*⁴ *apud* ALI *et al.*, 2003) reduzem a força motriz. Além disso, esses componentes têm uma menor difusividade mássica nas fases líquidas e gás do que a água. Assim, a princípio, a transferência de aromas não é significativa, comparada com a transferência de água. Entretanto, alguns estudos mostraram alguma perda de aromas durante a concentração (COUREL *et al.*, 2001; SHAW *et al.*, 2001; VAILLANT *et al.*, 2001, ALI *et al.*, 2003).

2.3. VARIÁVEIS DO PROCESSO

2.3.1. Membrana

⁴ Le Thanh, M., Voilley, A., Phantan Luu, R. (1993). Influence de la composition d'un milieu de culture modèle sur le coefficient de portage vapeur-liquide de substances aromatisantes. *Science Aliments*, 13, 699-710.

As membranas a serem utilizadas em EO 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 líquido nos poros, haverá passagem do suco ou da solução hipertônica pela membrana, e não haverá mais separação. A condição de intrusão nos poros é descrita pela equação de Young-Laplace e está relacionada ao tamanho destes, a tensão superficial dos líquidos e a sua 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 DO é, portanto, apontada como uma questão importante (COUREL, 2001).

Alguns sucos de frutas, especialmente aqueles de frutas cítricas possuem óleos ou outros componentes, por exemplo, surfactantes, que reduzem a tensão superficial do suco. O suco de laranja, por exemplo, contém uma quantidade substancial de óleo de limoneno dissolvido. O óleo pode penetrar a membrana e permitir que os fluidos dos dois lados da membrana se misturem o que não é desejável para o processo (BOWSER, 2003).

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 em 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 d'água e maior o fluxo permeado.

As membranas fabricadas comercialmente são preparadas com polímeros não polares, como o poli(flúoreto de vinilideno) (PVDF), poli(propileno) (PP) ou poli(tetra flúoretileno) (PTFE), conhecido comercialmente como Teflon[®]. 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).

A Tabela 2.1 apresenta as características das membranas e módulos utilizados em diferentes trabalhos consultados.

Tabela 2.1 – Membranas e módulos utilizados no processo de EO

Autor	Solução de alimentação	Tipo de membrana
SHAW <i>et al.</i> , 2001	→ Suco de laranja (11,8°Brix) → Suco de maracujá (14°Brix)	Fibra oca de PP
VAILLANT <i>et al.</i> , 2001	→ Suco de maracujá (14°Brix)	Fibra oca de PP
BARBE <i>et al.</i> , 1998	→ Suco de uva → Suco de laranja	→ Plana, PP → Plana, PTFE
GOSTOLI, 1999	H ₂ O pura	2 módulos capilares de PP
ALVES & COELHO, 2002	H ₂ O deionizada	Plana de PP
COUREL <i>et al.</i> , 2000	Solução de sacarose em H ₂ O	Plana; Camada de PTFE suportada por PP

Hidrofobicidade e Ângulos de Contato

A medida do ângulo de contato (θ) é um método tradicional para descrever a hidrofobicidade de um material denso. O ângulo que se estabelece quando uma gota de água se deposita sobre a superfície de um polímero fornece uma medida do caráter hidrofóbico deste polímero. Quando a afinidade entre o líquido e o polímero é baixa, θ é obtuso, possuindo valores superiores a 90°. Ao contrário, quando θ é agudo, a gota vai se espalhando sobre a superfície, e termina por molhar a mesma (Figura 2.3). Quando uma gota de líquido molha parcialmente uma superfície, distinguem-se três interfaces diferentes: líquido-vapor (LV), sólido-vapor (SV) e sólido-líquido (SL), conforme pode ser observado na Figura 2.4.

O estado de equilíbrio no ponto tripla de contato C pode ser expresso pelo equilíbrio de forças atuando nas diferentes interfaces:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (2.1)$$

onde γ_{LV} , γ_{SV} e γ_{SL} são as tensões interfaciais líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido, respectivamente.

O ângulo de contato, portanto, depende ao mesmo tempo da natureza do polímero, do líquido e das interações entre eles. Na presença de certos compostos orgânicos ou moléculas surfactantes na fase líquida, por causa da absorção nas interfaces LV e SL, ocorrem modificações nas tensões interfaciais γ_{LV} e γ_{SL} e modificação no ângulo de contato.



Figura 2.3 – Ângulo de contato θ de uma gota de líquido contra uma superfície lisa

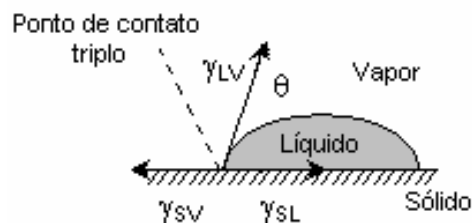


Figura 2.4 – Condição de equilíbrio entre as forças que atuam nas diferentes interfaces.

Como as tensões de um sólido não podem ser medidas diretamente, a equação 2.1 envolve dois parâmetros não conhecidos (γ_{SV} e γ_{SL}). Entretanto, γ_{LV} e θ são medidos facilmente. Conseqüentemente, uma outra equação é necessária para determinar a hidrofobicidade do material (dada pela energia de superfície, γ_{SV}). LI e NEUMANN (1992) propuseram a seguinte equação:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\sqrt{\gamma_{SV}\gamma_{LV}} \exp\left[-\beta(\gamma_{SV} - \gamma_{LV})^2\right] \quad (2.2)$$

onde β é um parâmetro independente do sólido e do líquido usados. Esta equação é precisa quando aplicada a líquidos puros. Combinando a equação 2.1, obtém-se:

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}}} \exp\left[-\beta(\gamma_{SV} - \gamma_{LV})^2\right] \quad (2.3)$$

Para que o equilíbrio de forças descrito na equação 2.1 seja aplicável, o sólido deve ter superfície lisa e homogênea, suficientemente rígida, quimicamente inerte e insolúvel ao líquido de contato. Alguns autores (FRANKEN *et al.*, 1987; GARCÍA-PAYO *et al.*, 2000) estudaram o efeito da heterogeneidade (presença de poros) da superfície no ângulo de contato. FRANKEN *et al.* (1987) estabeleceram uma relação para prever o ângulo de contato de uma superfície áspera e irregular tendo o ângulo de contato da superfície lisa equivalente (equação 2.4).

$$\cos \theta^* = f_1 \cos \theta - f_2 \quad (2.4)$$

onde θ^* é o ângulo de contato da superfície rugosa; f_1 e f_2 são as frações da superfície correspondentes as interfaces sólido-líquido e líquido-ar, respectivamente.

Pode-se reescrever a equação 2.1, considerando que ela possa ser aplicada a superfícies porosas. A equação 2.5 mostra a condição de equilíbrio para este caso.

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV}^a - \gamma_{SL}^a \quad (2.5)$$

onde γ_{SV}^a e γ_{SL}^a são definidas como as tensões interfaciais aparentes do material poroso.

No caso da superfície de uma membrana porosa em contato com o líquido, a fase sólida é composta por polímero de fração ocupada igual a y e tensão interfacial γ_{SL} , os poros formam uma fase gasosa, cuja fração ocupada é $(1 - y)$ e tensão interfacial γ_{LV} . As tensões interfaciais aparentes do material poroso são então dadas, em primeira aproximação, pelas equações 2.6 e 2.7 (COUREL 1999).

$$\gamma_{SV}^a = y \gamma_{SV} \quad (2.6)$$

$$\gamma_{SL}^a = y \gamma_{SL} + (1 - y) \gamma_{LV} \gamma_{SL} \quad (2.7)$$

Quando γ_{SV}^a e γ_{SL}^a na equação 2.5 são substituídos pelas equações 2.6 e 2.7, um termo $(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})$ aparece e, de acordo com a equação 2.1, aplicada para a fase sólida homogênea, pode ser substituído por $(\gamma_{LV} \cos \theta)$. A expressão resultante é similar à equação 2.4, onde $f_1 = y$ e $f_2 = (1 - y)$ (FRANKEN *et al.*, 1987).

Molhabilidade sob Condições de Pressão

A circulação dos líquidos próximo a superfície da membrana pode ocasionar uma diferença de pressão sobre ela. Este efeito pode modificar o equilíbrio de forças entre as diferentes interfaces e, conseqüentemente, o ângulo de contato e as condições de molhamento. A condição crítica de intrusão de líquido nos poros pode ser descrita pela equação 2.8, conhecida como equação de Young-Laplace, a qual relaciona a pressão requerida para ocorrer a intrusão de um líquido em um poro cilíndrico.

$$\Delta P_{ent} = \frac{-2B\gamma_{LV} \cos \theta}{r_{m\acute{a}x}} \quad (2.8)$$

onde ΔP_{ent} é a diferença de pressão através da membrana; $r_{m\acute{a}x}$ é o raio de poro máximo da distribuição de tamanho de poros da membrana e B é um fator geométrico, sendo unitário para a forma cilíndrica.

2.3.2. Hidrodinâmica das Soluções

As condições hidrodinâmicas nas proximidades da superfície da membrana têm um papel importante no fluxo de água através da membrana. As melhores condições hidrodinâmicas estão associadas com maiores Re, que são obtidos com velocidades de escoamento mais altas ou com o auxílio de promotores de turbulência.

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,

umentando-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 soluções. Diversos autores avaliaram a influência da velocidade de circulação das soluções na EO (COUREL *et al.*, 2000; VAILLANT *et al.*, 2001; ALVES & COELHO, 2002, ALVES & COELHO, 2004; CELERE & GOSTOLI, 2004; BUI *et al.*, 2004), e perceberam a redução acentuada nos valores de fluxo quando utilizadas baixas velocidades de escoamento da salmoura, o que confirma o efeito prejudicial da polarização de concentração.

O aumento da velocidade de circulação da solução salina promove um aumento no fluxo, até o ponto que este estabiliza. Como as propriedades de transporte e a atividade da salmoura mantêm-se relativamente estáveis durante os experimentos de EO, este aumento de fluxo pode ser atribuído ao fato de que o aumento da velocidade de circulação resulta em maior tensão de cisalhamento, reduzindo a espessura da camada limite, onde ocorre o efeito de polarização de concentração (COUREL *et al.*, 2000).

O aumento na velocidade de circulação da sacarose deve considerar os limites relacionados a diferença de pressão entre as fases, de modo a que não haja intrusão de líquido nos poros da membrana. Isto porque as propriedades de transporte da solução de sacarose variam consideravelmente ao longo do processo: a viscosidade aumenta e, junto com o aumento da velocidade de circulação, a queda de pressão relacionada ao escoamento das soluções também aumenta severamente. A velocidade de circulação da solução de sacarose mostrou influência positiva no fluxo para todos os graus de concentração avaliados por COUREL *et al.*, (2000).

Dependendo da configuração do módulo, um incremento na velocidade de circulação da solução de sacarose pode ser compensado pelo aumento da velocidade de circulação da salmoura, no sentido de igualar a queda de pressão em ambos os lados da membrana.

2.3.3. Temperatura

Apesar de o processo de EO 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 afetado 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 de permeado. O efeito da temperatura foi avaliado experimentalmente por MENGUAL *et al* (1993), que observaram que a relação do tipo Arrhenius descrevia bem seus dados experimentais (equação 2.9).

$$J_w = J_o \exp\left(\frac{-\lambda}{RT}\right) \quad (2.9)$$

onde J_w é o fluxo de vapor d'água; J_o é um parâmetro da equação; λ é o calor latente de vaporização da água; R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta.

A temperatura desejável de operação é aquela que garanta um bom fluxo de água, sem que os compostos 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.

O efeito de aplicar um gradiente de temperatura entre os dois lados da membrana, visando aumentar o fluxo permeado foi estudado por alguns pesquisadores (COUREL *et al.*, 2000; BÉLAFI-BAKÓ & KOROKNAI, 2006). Estes autores observaram que maiores temperaturas na alimentação de suco e menores temperaturas da salmoura podem promover aumentos significativos na força motriz, reduzindo o efeito do gradiente de temperatura que é estabelecido de forma inerente ao processo.

Um aumento da temperatura da solução de sacarose também acarreta em melhoria das propriedades de transporte desta solução. Ao contrário, como a salmoura é resfriada, a resistência à transferência de massa deste lado da membrana se torna maior. Logo, os efeitos da polarização de concentração e temperatura no fluxo são antagônicos e é difícil quantificá-los separadamente.

2.3.4. 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, que servirá como *agente de pressão osmótica*.

O sal escolhido deve diminuir a pressão de vapor da solução para que proporcione elevada diferença de potencial químico para a separação. Deve ser quimicamente estável na solução em todas as temperaturas a que será exposto; não deve ser destrutivo à membrana nas concentrações acima da saturação; deve ser não-volátil em todas as temperaturas as quais a solução será sujeita; não pode ser tóxico nas concentrações utilizadas na solução; não pode ter gosto ou cheiro detectável nas concentrações utilizadas; deve ser incapaz de reagir com as substâncias voláteis da solução de alimentação; não pode ser corrosivo ao material que compõe o sistema; deve possuir uma faixa ampla de solubilidade em função da temperatura e deve ser comercialmente viável em grandes quantidades, bem como possuir baixo custo (MICHAELS *et al.*, 1998).

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), como pode ser observado na Figura 2.5, a qual mostra curvas de pressões osmóticas para alguns agentes osmóticos geralmente utilizados. Esta figura mostra também a curva de pressão osmótica para a sacarose (soluto normalmente utilizado na solução sintética que simula o suco).

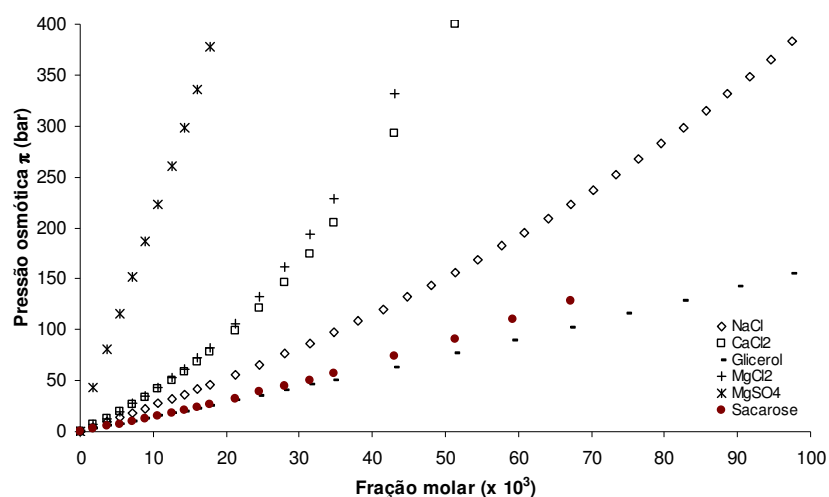


Figura 2.5 – Variação da pressão osmótica em função da fração molar para alguns agentes osmóticos e sacarose. SOURIRAJAN (1970)

Glicóis, como o glicerol, também podem ser utilizados como agentes osmóticos, e a vantagem de seu uso no processamento de alimentos é serem considerados como compostos não-tóxicos. Diversos glicóis foram testados com sucesso para remoção de etanol de soluções diluídas (GOSTOLI & BANDINI, 1995). O propileno glicol pode ser usado em contato com alimentos, entretanto, devido à

relativamente alta volatilidade deste composto, há difusão através da membrana e quantidades do composto são encontradas no concentrado. Além disso, sua pressão crítica de intrusão nos poros da membrana é de apenas 1 bar, o que faz com que seja descartado seu uso em EO. Já o glicerol possui volatilidade bem mais reduzida e sua tensão superficial é consideravelmente maior que o propileno glicol, tornando-o um bom agente osmótico (CERVELLATI⁵ *et al.*, *apud* GRYTA, 2005).

A principal desvantagem da EO é representada pela dificuldade de lidar com as salmouras concentradas. 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 evaporação solar ou pervaporação podem ser também propostas (SHENG, 1994). BARRANCO *et al.* (2001) também propõem algumas técnicas de recuperação de salmouras e soluções osmóticas. PETROTOS *et al.* (2000) sugeriram o uso da eletrodialise como a maneira mais apropriada de recuperar salmouras de NaCl. A principal característica do processo de eletrodialise para este fim é o consumo extremamente baixo de energia combinado com a alta durabilidade das membranas (PETROTOS *et al.*, 2001).

2.3.5. Concentração de Solutos

Concentração de solutos no suco

A concentração de solutos no suco a ser concentrado é uma variável de suma importância. A medida que o suco (ou a solução de sacarose) vai sendo concentrado, o teor de sólidos aumenta, e com isto 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 acentuadamente, e sobre o coeficiente de difusão que decresce fortemente (COUREL *et al.*, 2000).

⁵ Cervellati, A., Zardi, G., Gostoli, C. (1998). Gas membrane extraction: a new technique for the production of high quality juices. *Fruit Process*, 10, 417-421.

Concentração de solutos na solução hipertônica

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 no 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 à 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, o efeito da atividade de água é mais pronunciado para a salmoura.

2.4. ESTADO-DA-ARTE

Diversas pesquisas têm sido desenvolvidas sobre o processo de EO aplicado à concentração de sucos de frutas. Desde o início da década de 90, plantas-piloto têm sido utilizadas, essencialmente na Austrália e na França. Com a finalidade de otimizar o processo, muitos autores têm avaliado a influência dos parâmetros de operação sobre os resultados de fluxo permeado de vapor de água obtido. A seguir, para uma compreensão do estágio atual da tecnologia, alguns artigos relevantes são sucintamente descritos.

Em estudos realizados por GODINO *et al.* (1995), foi investigada a combinação da EO e destilação por membrana. Os autores afirmam que mesmo pequenas diferenças nas temperaturas do seio são tão efetivas quanto altas concentrações de sal. Maiores velocidades de escoamento diminuíram os efeitos das camadas de polarização e, portanto, aumentaram os fluxos medidos. Um resultado interessante foi que neste tipo de processo acoplado, gradientes de concentração e temperatura simultâneos nas duas fases têm efeitos sinérgicos nas condições limite, variando de intensidade com a temperatura. Seus resultados mostraram que uma diferença de temperatura de aproximadamente 5°C era equivalente a uma diferença de concentração de 3 M de NaCl, o que corresponde a uma diferença de pressão osmótica de aproximadamente 200 bar.

SHENG *et al.* (1991), realizaram experimentos em um módulo placa-e-quadro (área de 1 m²) para concentração de sucos clarificados de laranja, maçã e uva, utilizando operação em batelada. Os fluxos encontrados variaram de 0,02 a 2,8 L.h⁻¹m⁻². As temperaturas de alimentação do suco e da salmoura, respectivamente, variaram de 29 a 40°C. Os autores observaram que o fluxo de água foi fortemente influenciado pelo tamanho do poro, porosidade e tortuosidade da membrana, decrescendo com o aumento da concentração de soluto no suco. Temperaturas mais altas geraram maior energia cinética para as moléculas de vapor de água e, deste modo, aumentaram o fluxo de água. Além disso, maiores temperaturas reduzem a viscosidade das correntes de suco e este efeito pode também gerar um aumento no fluxo de água, principalmente, devido a um aumento no coeficiente de transferência de massa. O fluxo de água foi fortemente afetado pela diferença de pressão osmótica ($\Delta\pi$) entre as soluções aquosas. Quando $\Delta\pi$ decresceu de 416 para 280 atm (33%), houve um declínio de cinco vezes no fluxo de água.

BARBE *et al.*, (1998) testaram nove tipos de membranas hidrofóbicas, para avaliar sua influência na retenção de voláteis durante a EO. O resultado de sua investigação sugeriu que existe uma correlação entre o grau de retenção dos compostos orgânicos voláteis e o tamanho de poro da superfície da membrana. Membranas com diâmetros de poros relativamente grandes na superfície mostraram estar associadas às maiores retenções. O que os autores não avaliaram foi a possível interação dos compostos com os diversos tipos de materiais das nove membranas utilizadas (PP, PVDF e PTFE). Analisando os resultados, percebe-se que as membranas de PTFE ofereceram menor perda de voláteis durante o processo.

BAILEY *et al.* (2000) estudaram a melhoria no fluxo de EO em concentração de suco de uva utilizando como pré-tratamento a ultrafiltração (UF). O suco foi concentrado a 68°Brix, a 20°C. Foi utilizada solução salina de CaCl₂, com concentração inicial de 40% m/m. Todos os experimentos foram conduzidos na temperatura de 27°C. O fluxo da EO teve uma apreciável melhora quando a UF foi realizada e isto foi atribuído a uma redução da viscosidade na camada limite suco-membrana, onde a concentração de soluto é maior e o efeito da remoção de proteínas e de outras macromoléculas presentes é mais pronunciado.

COUREL *et al.* (2000) estudaram o efeito da velocidade de circulação. Inicialmente água pura foi evaporada a 25°C, utilizando uma solução de CaCl₂ com concentração de 45,5% m/m. A velocidade de escoamento da salmoura variava entre

0,2 e 2,2 m/s, correspondendo a uma variação de Re de 154 a 1.540. Como esperado, pôde-se notar que o fluxo permeado de vapor de água aumentou com a velocidade até chegar a um patamar na velocidade de 1,7 m/s. Chegou-se a um ponto em que a polarização (espessura da camada limite) atingiu um valor mínimo, e qualquer incremento, além de não modificar o fluxo, acaba por trazer maiores gastos com energia. A influência da velocidade de escoamento do lado da solução de açúcar foi estudada para várias concentrações de sacarose (35 a 65% m/m). A velocidade de escoamento foi variada de 0,5 a 2,7 m/s para concentrações de 35% m/m de sacarose, assim como de 0,1 a 0,4 m/s para concentrações de 65% m/m. Houve aumento do fluxo de vapor com o aumento da velocidade para todas as concentrações propostas. No que se refere à temperatura, os autores testaram a influência da temperatura média das soluções sob condições isotérmicas, em uma faixa de 20 a 35°C, compatível com um tratamento de suco de frutas. As condições de circulação permaneceram estáveis (com Re constante a $\pm 20\%$) para as quatro temperaturas testadas. Notou-se um acréscimo no fluxo com a temperatura, mais acentuado nas soluções menos concentradas. A diferença de pressão de vapor através da membrana apresentou forte dependência com a temperatura, de acordo com a lei de Clapeyron.

ALVES e COELHO (2002) pesquisaram a influência de parâmetros relevantes no processo de EO, sendo eles a temperatura, condições de escoamento e natureza e concentração do agente osmótico. O fluxo de água foi expresso como uma função de Re, caracterizando a influência das condições hidrodinâmicas, e como uma função da diferença de atividade de água. A transferência de massa foi descrita pelo modelo de resistências em série (resistência da membrana e das camadas limites em ambos lados da membrana). A contribuição da segunda resistência foi determinada por três agentes osmóticos, CaCl₂, NaCl e glicerol. Variações de temperatura de 20 a 45°C foram capazes de aumentar o fluxo em 80%.

Estudos realizados com sucos clarificados de laranja e maracujá indicaram alguma perda dos compostos de aroma durante a concentração (COUREL *et al.*, 2001; SHAW *et al.*, 2001; VAILLANT *et al.*, 2001), embora estas perdas não pareçam prejudicar a qualidade sensorial dos concentrados obtidos. Para melhor caracterizar a transferência de voláteis é necessário um estudo mais detalhado da adsorção dos compostos de aroma no material da membrana, para integrar este fenômeno ao modelo de transferência (ALI *et al.*, 2003).

SHAW *et al.* (2001) estudaram a EO de suco de laranja e maracujá pasteurizados. O produto final foi avaliado em relação a qualidade do sabor e aroma, bem como a mudanças na sua composição. Foram avaliados 35 compostos voláteis do suco de laranja, com as análises quantitativas realizadas por cromatografia gasosa, verificando-se que a retenção dos componentes voláteis foi de 66 a 69%. Já a retenção média dos voláteis do suco de maracujá foi de 61%, tendo sido analisados 22 compostos.

ALI *et al.* (2003) estudaram a transferência dos compostos de aroma de suco de frutas por EO em uma instalação semi-industrial, operando em batelada. As soluções para análise foram preparadas com sacarose, ácido cítrico e quatro componentes de aroma (acetato de hexila, butirato de etila, hexanol e benzaldeído), na concentração de 400 a 600 mg.L⁻¹. A transferência dos compostos voláteis foi acompanhada e observou-se que o fenômeno de adsorção dos compostos na membrana foi significativo. A maior perda foi detectada no início do processo de concentração, a qual pôde ser facilmente reduzida por pré-saturação da instalação, que consistiu em circular por uma hora uma solução contendo os mesmos componentes do aroma. As perdas de voláteis durante a etapa de concentração são diretamente vinculadas ao valor relativo da permeabilidade dos compostos, quando comparada com a permeabilidade da água. A diminuição da velocidade de circulação e da temperatura da alimentação mostrou queda considerável na transferência de aromas.

JOHNSON⁶ *et al. apud* KUNZ *et al.* (1996), citaram fluxo de 5 a 10 L/hm² para uma instalação com membrana espiral e concentração de suco de até 75% de teor de sólidos.

THOMPSON⁷ *apud* KUNZ *et al.* (1996) avaliaram a concentração de suco de uva para produzir vinho de concentrado reconstituído (aplicação desenvolvida na Austrália). A instalação foi uma planta piloto tendo uma vazão de alimentação de 80 a 100L/h para produzir de 20 a 25L/h de concentrado com 68°Brix. O mesmo autor relatou também que em 1991 uma planta de EO para processar entre 10.000 e 23.000 L.h⁻¹ de suco de uva estava em operação, mas nada informou sobre valores de fluxo.

⁶ Johnson, R.A., Valks, R.H. e Lefebvre, M.S., *Osmotic distillation – A low temperature concentration technique*, Austral. J. Biotechnol., 3 (1989) 206-207 e 217.

⁷ D. Thompson, *The application os osmotic distillation for the wine industry*, The Australian Grapegrower and Winemaker, April (1991) 11-14.

VAILLANT *et al.* (2001) estudaram a concentração de suco clarificado de maracujá em escala piloto industrial, usando o processo de EO. Eles observaram que a velocidade de circulação, bem como a temperatura e concentração das soluções influenciaram significativamente no fluxo permeado de vapor de água. Os fluxos médios encontrados para água pura foram de $0,75 \text{ kg.h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, e para o suco (14°Brix), quando concentradas até 40 e 60°Brix , obtiveram fluxos de $0,65$ e $0,50 \text{ kg.h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, respectivamente. Foi realizada inicialmente MF (com membrana cerâmica, tamanho de poro máximo de $0,2 \mu\text{m}$), para promover a clarificação do suco. O suco fresco e clarificado foi continuamente circulado, pelo lado de dentro das fibras-ocas, com velocidade média de $0,24 \text{ m.s}^{-1}$. Este sistema contínuo minimiza riscos microbiológicos e de oxidação. O sal utilizado na EO foi o CaCl_2 e a velocidade de circulação desta solução foi de $1,8 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$. A planta piloto sofreu processo de limpeza após cada processo, com água pré-filtrada, a 40°C . Após, uma solução de NaOH ($0,38 \text{N}$) foi circulada por 30 min , na temperatura de 50°C , seguida por enxágüe com água deionizada e destilada.

ALVES E COELHO (2004) focaram no estudo da membrana aplicada à EO. Foi medido o fluxo de água usando uma membrana composta constituída de uma fina camada ativa depositada sobre um suporte. O aumento do fluxo obtido usando esta membrana foi estudado, e a resistência relativa do suporte foi determinada experimentalmente. Uma avaliação da influência do diâmetro de poro foi realizada e o modelo *Dustsy-Gas* foi usado para descrever o transporte de vapor dentro dos poros. Diferentes mecanismos de transporte, como Knudsen e difusão molecular foram considerados, tendo sido avaliada a contribuição relativa à resistência global da membrana.

ALVES *et al.* (2004) compararam e analisaram os resultados obtidos na concentração de uma solução de sacarose usada como suco modelo. Dois contactores com diferentes áreas específicas, número e dimensões de fibras, foram usados. As condições hidrodinâmicas que maximizam o fluxo permeado foram previamente determinadas usando um modelo de resistências em série. Para uma determinada faixa de número de Reynolds, a resistência à transferência de massa nas camadas limites próximas as interfaces foi praticamente igual a zero, existindo apenas a contribuição da resistência da membrana.

CASSANO *et al.* (2004) desenvolveram e otimizaram um processo integrado de membranas, em escala de laboratório, para a produção de suco concentrado de

kiwi, como uma alternativa ao processo tradicional de evaporação a vácuo. Suco despectinado de kiwi foi inicialmente clarificado por Ultrafiltração, sendo depois concentrado por EO, à 25°C, até teor total de 60°Brix. A UF permitiu um bom nível de clarificação, reduzindo totalmente os sólidos suspensos e a turbidez do suco fresco. A EO realizada posteriormente chegou a fluxos de 1 kg.h⁻¹.m⁻². A produção de suco de kiwi concentrado através deste processo integrado permitiu um produto com alta qualidade e alto valor nutricional. Cabe ressaltar que diversos autores indicam a utilização da UF como pré-tratamento ao processo de concentração, diminuindo os riscos de incrustação na membrana (BRUIJIN & BÓRQUEZ, 2005; CASSANO *et al.*, 2004; YOUN *et al.*, 2004; BRUIJIN *et al.*, 2002; DE BARROS *et al.*, 2003; BAILEY *et al.*, 2000; GIRARD & FUKUMOTO, 1999; JIRARATANANON *et al.*, 1997; JIRARATANANON & CHANACHAI, 1996; HERNANDEZ *et al.*, 1995).

RODRIGUES *et al.* (2004) avaliaram a aplicação da EO para a produção de suco de camu-camu concentrado. Testes com solução modelo de sacarose foram realizados previamente, observando-se que o aumento da diferença de temperatura entre o suco e a salmoura proporcionou um aumento considerável no fluxo. As perdas de ácido ascórbico foram baixas, entre 2% e 4%. O suco de camu-camu previamente clarificado foi concentrado até 60% de sólidos solúveis totais (SST), passando por duas etapas de concentração. No primeiro estágio (6,6 a 24,7% de SST), o fluxo decresceu em 16%. Já no segundo estágio (24,7 a 63,4% de SST) o fluxo decresceu 53%. O produto obtido apresentou qualidade nutricional muito similar à do suco original, exceto para o teor de vitamina C (perdas abaixo de 5%). O fluxo permeado, para diferença de temperatura de 15°C, foi próximo de 13 kg.h⁻¹.m⁻².

CISSE *et al.* (2005) utilizaram suco de laranja clarificado por microfiltração na concentração por EO em uma unidade semi-industrial. Foram verificadas perdas significativas de aroma ao longo do processo. Tais perdas foram reduzidas drasticamente através da pré-saturação da instalação e da regeneração contínua da salmoura.

BABU *et al.* (2005) estudaram os efeitos dos parâmetros de processo, como concentração do agente osmótico (CaCl₂ e NaCl), vazão de alimentação e tamanho dos poros da membrana de polipropileno no fluxo permeado obtido na concentração de corante de fitocianina e suco de limão doce, em temperatura ambiente. O efeito da vazão de alimentação foi importante apenas à altas concentrações. Na faixa das

condições de operação estudadas, a influência da polarização de concentração foi pequena e a diferença máxima de temperatura foi de 0,8K.

ALVES & COELHO (2006) avaliaram a concentração de suco de laranja por EO e DM, fazendo um estudo comparativo entre os dois processos. Os parâmetros utilizados para a comparação foi o valor do fluxo permeado de água e a retenção de aroma. Para tanto, foram concentradas soluções de sacarose, simulando o suco de fruta, em módulo de membrana em fibras ocas. Embora a força motriz utilizada fosse similar, o fluxo obtido com a DM foi a metade daquele obtido com a EO, devido aos efeitos de polarização de temperatura. O transporte de citral e butirato de etila, dois compostos relevantes no aroma do suco de laranja, foi também comparado em ambos processos, observando-se uma maior retenção com a EO.

BÉLAFI-BAKÓ & KOROKNAI (2006) estudaram, em módulos de fibras ocas, a aplicação de diferença de temperatura entre a solução a ser concentrada e a salmoura na EO de soluções de sacarose e de suco comercial de maçã. A salmoura foi alimentada dentro da fibra e a solução de sacarose/suco de maçã foi alimentada na carcaça. Os resultados foram comparados com testes de EO, em operação isotérmica, e com testes de destilação com membrana (DM). A diferença de temperatura empregada foi de 10 a 20°C, sendo que a temperatura da salmoura foi fixada em 25°C. A operação com diferença de 15°C de temperatura se mostrou mais eficaz, aumentando consideravelmente o fluxo em relação a EO isotérmica e a DM. Já a operação com diferença de 20°C mostrou que a alta temperatura empregada na carcaça gerou perdas maiores de calor e que o incremento no fluxo não foi significativo. No caso da concentração de suco de maçã, 20 horas de experimento foram suficientes para atingir uma concentração de 62%, utilizando uma área de membrana de 0,036 m².

A Tabela 2.2 sintetiza resultados de fluxo obtidos por diversos autores, trabalhando em escala piloto e de laboratório. Pode-se observar a influência da temperatura sobre o fluxo de água, bem como as influências exercidas pelas condições hidrodinâmicas, concentração da solução de alimentação e tipo de agente osmótico empregado.

Tabela 2.2 – Fluxos obtidos em alguns processos de Evaporação Osmótica em escala de laboratório e de planta piloto

Autor	Escala	Solução de alimentação	Solução salina	Temperatura	Condições hidrodinâmicas	J_w (kg.h ⁻¹ .m ⁻²)
BARBE <i>et al.</i> , 1998	Lab.	Suco de uva Suco de laranja	CaCl ₂ (5,3M)	25°C	Não informadas	2,02 6,70
GOSTOLI, 1999	Piloto	H ₂ O pura	NaCl (25% <i>m/m</i>) e MgCl ₂ (30%)	T _{entrada} das 2 soluções: 25°C	Correntes circuladas contra-corrente; vazã de alimentação: 3 a 30 L.h ⁻¹ (água) e 93 L.h ⁻¹ (sal)	mód. 1: 0,8 a 2,4 mód. 2: 0,3 a 1,2 mód. 2; MgCl ₂ : 1,3 a 2,8
ALVES & COELHO, 2002	Lab.	H ₂ O deionizada	Glicerol (8,3M) CaCl ₂ (3,2M) NaCl (3,4M)	25°C	Agitação das células entre 100 e 600 rpm	2,6 a 3,0 (glicerol) 3,0 a 3,4 (CaCl ₂)
COUREL <i>et al.</i> , 2000	Lab.	Soluções de sacarose em H ₂ O (de 35 a 65% <i>m/m</i>)	CaCl ₂ (32,2 a 45,5% <i>m/m</i>)	Temperatura média entre 25 e 35°C – condições isotérmicas; ΔT entre -15 e +15°C	Soluções circuladas concorrente V _{sal} entre 0,2 e 2,2 m.s ⁻¹ V _{sacarose} entre 0,5 e 2,7 (soluções de 35% <i>m/m</i>) e entre 0,1 a 0,4 (soluções de 65% <i>m/m</i>)	0,5 a 23 (variando condições de operação) 10,0 (condições padrão)

SHENG ⁵ <i>apud</i> KUNZ <i>et al.</i> , 1996	Piloto	Suco de laranja, maçã e uva	Soluções de NaCl	Ambiente	Corrente de alimentação contra-corrente	0,4-7,9 (laboratório) 0,02-2,8 (planta piloto)
SHENG <i>et al.</i> , 1991	Piloto	Suco de laranja, maçã e uva	Soluções de NaCl (>28%)	29-40°C	Escoamento contra-corrente, vazão de suco de 5,8 L.min ⁻¹ , vazão de salmoura de 1 L.min ⁻¹	0 a ≅ 2,2, para diferenças de pressão osmótica entre 280 e 416atm
MENGUAL <i>et</i> <i>al.</i> , 1993	Lab.	Água pura	Soluções de NaCl (0-5M)	10-60°C 0-350rpm	Agitação de 200 rpm (cél. Lewis)	0 a ≅ 0,5
VAHDATI ⁶ <i>et</i> <i>al apud</i> KUNZ <i>et al.</i> , 1996)	Lab.	Água/ soluções diluídas de sucos (EO e DM acopladas)	Soluções saturadas de MgSO ₄	20-33°C	Escoamento concorrente, 0,02-0,18L.min ⁻¹ , Re de 6 a 53	0,2-3,3, dependendo da temperatura absoluta e de ΔT aplicada (0-10K)
GODINO ⁷ <i>et</i> <i>al apud</i> KUNZ <i>et al.</i> , 1996	Lab.	Água (DO e DM acopladas)	Soluções de NaCl (0-5M)	Temperatura media de 30- 50°C; -20<ΔT<20°C	Agitação de 0-350 rpm (cél. Lewis)	0-2 em ambas direções, dependendo do sentido da ΔT aplicada 0,6-1,4, dependendo do

DURHAN & NGUYEN, 1994	Piloto	Água	Soluções de NaCl (>28%)	Ambiente	Escoamento contra-corrente (500 mL.min ⁻¹)	material da membrana e procedim. de limpeza
MARTINS <i>et al.</i> , 2003	Lab.	Soluções de sacarose (10 a 60°Brix)	Soluções de NaCl (12 a 20%)	Ambiente	Agitação de 76 a 200 rpm	0 a ≅ 0,5
CELERE & GOSTOLI (2004)	Lab.	Água	Soluções de propileno glicol, glicerol e misturas de glicerol e sal	Ambiente	Vazão de alimentação: 50L.h ⁻¹	até 2,0
ALVES & COELHO, 2004	Lab.	Água deionizada	CaCl ₂ * 2 H ₂ O 1 e 5 M	25°C	402 e 702 rpm	4,10 e 4,68
RODRIGUES <i>et al.</i> , 2004	Piloto	60 g.kg ⁻¹ de sacarose + 15 g.kg ⁻¹ de ácido ascórbico Suco de camu- camu clarificado	CaCl ₂ 4 a 5,2 M	T _{NaCl} = 20°C 20oC < Talim < 35°C	...	13,00 (p/ ΔT de 15°C) 12,00 (primeiro estágio) 9,00 (segundo estágio)

ALVES & COELHO 2006	Lab.	Soluções de sacarose (12%) e suco de laranja (11%)	CaCl ₂ 4,9 M	T = 25°C	Re = 19 (fibras)	aprox. 1,44
BABU <i>et al.</i> , 2005	Lab.	Suco de limão doce (5°Brix)	CaCl ₂ * 2 H ₂ O NaCl		Suco: 25 a 100 mL.min ⁻¹ = (0,94 a 3,75) x 10 ⁻² m.s ⁻¹ Sal: mesmas vazões e velocidades de (1,12 a 4,52) x 10 ⁻² m.s ⁻¹	0,14 à 1,67

⁵ J. Sheng, *Osmotic distillation technology and its applications*, Austral. Chem. Eng. Conf., 3 (1993) 429-432.

⁶ Vahdati, M.M. e Priestman, G.H., *Reducing boundary layer effects in membrane osmotic distillation*, ICHEMEResearch Event, London, 1994, pp. 177-179.

⁷ Godino, M.P., Peña, L., Zárate, J.O. e Mengual J.I., *Coupled phenomena membrane distillation and osmotic distillation through a porous hydrophobic membrane*, Sep. Sci. Technol. 30 (1995) 993-1011.

Neste contexto, os objetivos desta tese estão relacionados a um estudo mais detalhado da influência das variáveis envolvidas no processo, em especial, o efeito do gradiente de temperatura que se estabelece quando ocorre um fluxo de água em direção a salmoura. Este efeito é pouco explorado na literatura e afeta diretamente o desempenho do processo. Outros aspectos também explorados nesta tese estão relacionados à estratégia de alimentação do suco e da salmoura, procurando-se compreender o efeito da hidrodinâmica das soluções, associado com o grau de concentração a ser atingido.

CAPÍTULO 3

EVAPORAÇÃO OSMÓTICA DE SOLUÇÕES

SINTÉTICAS

Este capítulo apresenta a metodologia experimental empregada nos testes de evaporação osmótica. É apresentado o sistema para testes com membrana plana, os quais abrangem a caracterização do sistema, bem como testes preliminares, com análises estatísticas e estimação de parâmetros, para verificar a influência de algumas variáveis no fluxo permeado. O sistema para os testes com módulo comercial de fibras ocas também é apresentado, assim como a metodologia para os testes da perda de compostos voláteis do aroma, tanto pelo sistema com fibras ocas quanto plana. Posteriormente, será realizada a apresentação e discussão dos resultados e conclusões parciais.

3.1. INTRODUÇÃO

Os testes de evaporação osmótica (EO) foram realizados através de sistemas montados em escala de laboratório, com operação em batelada. A metodologia para montagem desses sistemas está baseada no que está estabelecido na literatura, com algumas adaptações. Além dos testes de EO, este capítulo apresenta análises de viscosidade e densidade das soluções, bem como experimentos para a avaliação da perda de aromas.

3.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.2.1. Preparo das Soluções Aquosas

Foram utilizadas soluções sintéticas de sacarose, representando o suco. O sal utilizado como agente osmótico foi NaCl. A escolha do sal é definida em função de seu custo e por não apresentar toxicidade (MICHAELIS *et al.*, 1988).

As soluções salinas foram preparadas com NaCl de pureza analítica da marca Vetec® e as soluções representando os sucos sintéticos, com sacarose de pureza analítica da marca Reagen. As soluções foram preparadas a temperatura ambiente, pesando-se uma determinada quantidade do soluto em balança semi-analítica (Gehaka) com precisão 0,001 g em béqueres de 250 mL, adicionando-se 200 mL de água destilada, agitando-se até dissolução completa do soluto. As soluções foram então avolumadas a 250 mL, em balões volumétricos.

A fração molar dos solutos nas soluções foi calculada através da equação 3.1.

$$x_{\text{mol}} = \frac{x_{\text{mas}}}{x_{\text{mas}} + (1 - x_{\text{mas}}) \frac{MM_{\text{sol}}}{MM_{\text{água}}}} \quad (3.1)$$

onde x_{mol} é a fração molar do soluto (%gmol/gmol); x_{mas} é a fração mássica do soluto (%m/m); MM_{sol} é a massa molar do soluto (g/gmol) e $MM_{\text{água}}$ é a massa molar de água (g/gmol).

A molalidade das soluções ($\text{gmol.kg}_{\text{água}}^{-1}$), é dada pela equação 3.2.

$$m = \frac{x_{\text{mol}}}{MM_{\text{água}} \cdot (1 - x_{\text{mol}})} \cdot 10^3 \quad (3.2)$$

3.2.2. Determinação da Densidade das Soluções

A densidade das soluções foi medida com um densímetro digital DMA 58 Anton Paar, com precisão de $1 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-3}$. A temperatura da célula do densímetro tinha variação de $\pm 0,01\text{K}$. As medidas foram realizadas com réplicas e dos resultados eram feitas médias.

3.2.3. Determinação da Viscosidade da Solução de NaCl

A viscosidade da solução de NaCl foi medida experimentalmente no Laboratório de Físico-Química de Líquidos e Eletroquímica do Instituto de Química da UFRJ, usando viscosímetros Cannon-Fenske (Schott-Geräte, diâmetros internos de 0,44 mm, e 0,77 mm) imersos em um banho termostático (Shott-Geräte, modelo CT

1450/2), com variação de $\pm 0,01K$, acoplado a um módulo AVS-350 (Shott-Geräte). A incerteza nos termos do tempo de escoamento foi 0,01 s. Foram feitas três repetições de cada medida e feita a média dos resultados.

O tempo de escoamento foi convertido em viscosidade dinâmica por meio da seguinte equação (CRUZ *et al.*, 2002).

$$\eta = k(t - \omega)\rho \quad (3.3)$$

onde k é a constante do viscosímetro, t é o tempo de escoamento, ω é a correção de Hangebach e ρ é a densidade. A flutuação dos resultados de viscosidade dinâmica foi menor do que 2×10^{-3} mPa.s.

3.2.4. Testes com Membranas Planas

Os experimentos com membrana plana foram conduzidos em um aparato em escala de laboratório, à temperatura ambiente. O equipamento é constituído por dois compartimentos independentes (de aproximadamente 170mL cada), um para a solução de sacarose e outro para a salmoura. Em cada compartimento havia um agitador mecânico, de velocidade variável, para que fosse possível variar a hidrodinâmica no processo. O processo foi operado em batelada, sendo a alimentação feita através de uma bomba peristáltica (MILAN). A água permeada foi coletada na saída do compartimento de salmoura e pesada em balança semi-analítica, a qual enviava os dados para um microcomputador, em intervalos de tempo determinados. O fluxo permeado foi, então, calculado através da reta obtida com a massa permeada em função tempo, sendo proporcional ao valor do coeficiente angular da mesma.

A membrana comercial utilizada era de Teflon[®] (PTFE), marca Milipore - e possuía diâmetro médio de poros de 0,45 μm e espessura de 220 μm . Sua área efetiva era de $2,06 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. A Figura 3.1 apresenta o esquema do aparato experimental utilizado nos testes. Os compartimentos têm a forma cilíndrica, com diâmetro interno de 55 mm e comprimento de 60 mm, cada. As pás para agitação possuem forma de lâminas, com dimensões de 24,0 x 9,0 x 2,0 mm, e situam-se a 10 mm de distância da membrana.

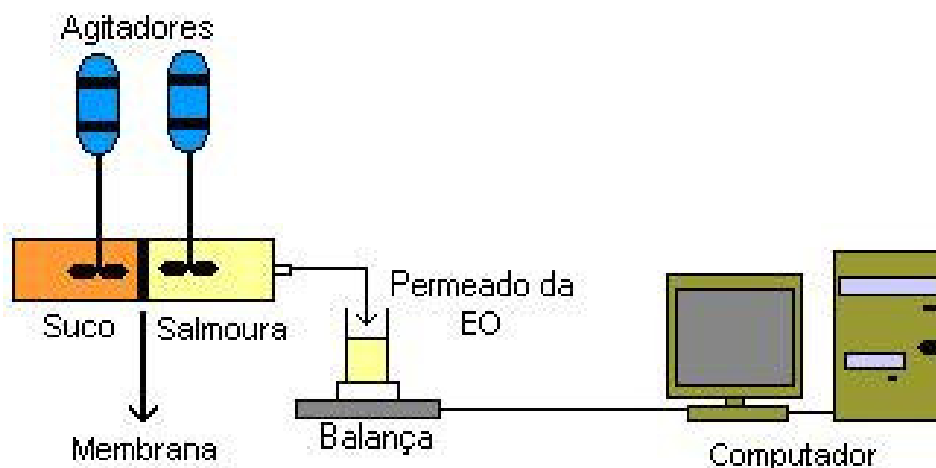


Figura 3.1 - Esquema do aparato utilizado para a EO

3.2.5. Planejamento Experimental

Com o objetivo de avaliar a influência dos parâmetros e a flutuação experimental envolvida nos experimentos de EO, procedeu-se um planejamento experimental simplificado de experimentos com membrana plana, descrito a seguir.

São apresentadas na Tabela 3.1 os valores das variáveis estudadas no processo, que são: velocidade de agitação do compartimento que contém a solução de sacarose (v_{sac}); velocidade de agitação do compartimento da solução de salmoura (v_{NaCl}); concentração de sacarose (c_{sac}) e concentração de NaCl (c_{NaCl}). Foram estipulados para o estudo níveis máximos e mínimos das variáveis, baseando-se em valores da literatura e capacidade do sistema utilizado.

Tabela 3.1 - Variáveis estudadas no estudo da EO

Variáveis	Níveis		
	Mínimo (-1)	Médio (0)	Máximo (+1)
VEL.AGIT. SACAROSE (V_{SAC})	0	100 rpm	200 rpm
Vel. agit. salmoura (v_{NaCl})	0	75 rpm	150 rpm
Conc. de sacarose (c_{sac})	10%(m/m)	35%(m/m)	60%(m/m)
Conc. de NaCl (c_{NaCl})	12%(m/m)	16%(m/m)	20%(m/m)

Para avaliar a influência dessas variáveis na variável-resposta, ou seja, no fluxo permeado de vapor de água, foi proposto um planejamento experimental. Todas as possíveis combinações das variáveis gerariam a necessidade da realização de um

número muito grande de experimentos. Para minimizar a quantidade de ensaios e, ainda, ter uma análise representativa, foi adotado o plano mínimo de Taguchi, composto por 12 experimentos.

A Tabela 3.2 mostra o planejamento de experimentos com as variáveis em seus três níveis. O número “-1” representa o nível inferior da variável, o nível “+1” representa o nível superior e “0” indica o nível médio, ou seja, o ponto central, calculado a partir da média dos níveis inferior e superior. O número proposto de experimentos (NE) é dado por: $NE = (2^{4-1}) + (4*1) = 12$ experimentos, correspondendo a um plano fatorial com (4-1) variáveis, implicando em 8 experimentos; com quatro réplicas no ponto central.

Tabela 3.2 – Plano mínimo de Taguchi

NE	V _{sac}	V _{NaCl}	C _{sac}	C _{NaCl}
1	0	0	10	12
2	0	0	60	20
3	0	150	10	20
4	0	150	60	12
5	200	0	10	20
6	200	0	60	12
7	200	150	10	12
8	200	150	60	20
9,10,11,12	100	75	35	16

Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, na tentativa de minimizar os erros sistemáticos. As réplicas nos pontos centrais possibilitam detectar possíveis não-linearidades no problema e avaliar a flutuação experimental.

3.2.6. Testes com Módulo de Fibras Ocas

Foi utilizado módulo comercial com fibras ocas, da marca MICRODYN, com área de 0,02 m² em 16 fibras de polipropileno com comprimento efetivo de 0,25 m, diâmetro de poro de 0,2 µm, diâmetro da parede de 0,5 mm e diâmetro interno de 1,8 mm. O módulo possuía diâmetro interno de 0,015 m. As soluções de sacarose são armazenadas em recipientes colocados em banho térmico (Chauffage) para possibilitar o controle de temperatura, bem como as soluções de NaCl são colocadas em banho de refrigeração (Cole Parmer). Bombas de circulação (Cole-Parmer) alimentam a solução de sacarose por dentro da fibra, enquanto a salmoura é alimentada na carcaça, contra-corrente. Transdutores de pressão (BLH Electronics) e manômetros (Farmabras) são utilizados para medir a queda de pressão tanto dentro

da fibra quanto na carcaça, possibilitando que sejam controladas as vazões-limite de alimentação para que não se tenha intrusão de líquido nos poros da membrana, determinado por mínima diferença de pressão através da membrana (até 0,5 bar). A água permeada é coletada na saída do compartimento de salmoura e sua quantidade medida em balança com precisão 0,001 g (Gehaka). A aquisição dos dados é feita da mesma forma que para os testes com membrana plana, e o fluxo calculado da mesma forma. O aparato experimental utilizado pode ser observado na Figura 3.2, e na Figura 3.3 pode-se observar uma fotografia do sistema. As concentrações de sacarose empregadas foram de 10; 35 e 60% (m/m) e de NaCl foram de 12%, 16, 20% (m/m) e na concentração de saturação (35% m/m). As vazões de alimentação dentro das fibras foram de 22, 43 e 89 L.h⁻¹, correspondendo às velocidades de 0,15 m.s⁻¹, 0,3 m.s⁻¹ e 0,61 m.s⁻¹, respectivamente, e na carcaça foram de 21 e 39,5 L.h⁻¹, 0,05 m.s⁻¹ e 0,10 m.s⁻¹, respectivamente. Foi estudada a possibilidade de alimentar a solução de sacarose tanto dentro da fibra quanto na carcaça. Foi chamada de “configuração 1” a alimentação da solução de sacarose no interior das fibras, e de “configuração 2” a alimentação de salmoura no interior das fibras. O desvio padrão para as duas configurações foi calculado através de tréplicas no ponto central (ver Anexo I), e teve valor de 1,895 g.h⁻¹.m⁻² para os resultados obtidos com alimentação de sacarose dentro da fibra e 2,265 g.h⁻¹.m⁻² para alimentação de sacarose na carcaça.

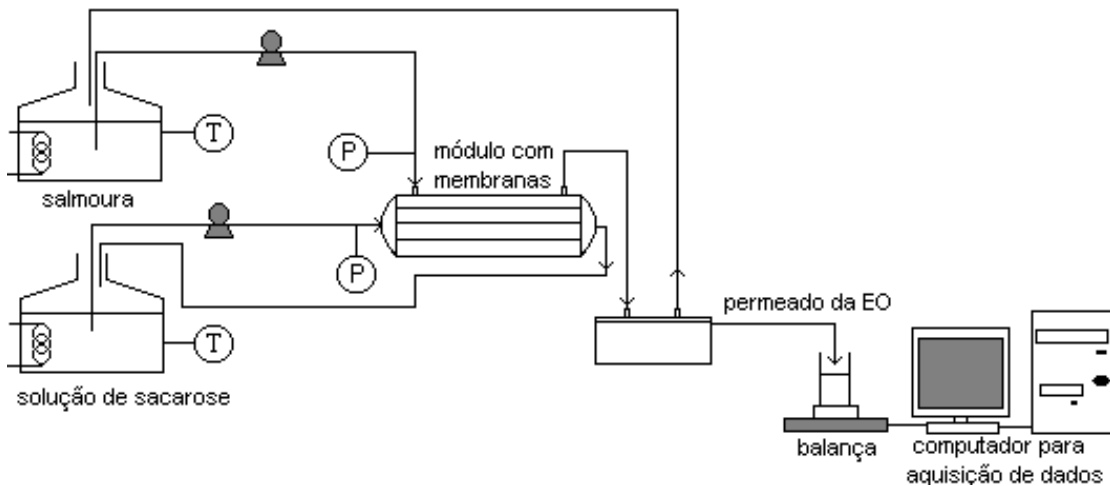


Figura 3.2. Aparato experimental para os testes de Evaporação Osmótica



Figura 3.3. Fotografia do sistema de EO, em escala de laboratório

Testes preliminares foram realizados à temperatura ambiente e a Tabela 3.3 mostra os valores das variáveis empregadas, as quais eram a vazão de alimentação dentro da fibra e concentração de sacarose e NaCl nas soluções de alimentação.

Tabela 3.3 – Valores das variáveis nos experimentos de EO

Experimento	$Q_{\text{alim.}}$	$C_{\text{sacarose}} (\%m/m)$	$C_{\text{NaCl}} (\%m/m)$
1	22	10	12
2	43	10	12
3	22	35	12
4	43	35	12
5	22	10	20
6	43	10	20
7	22	35	20
8	43	35	20

Ao todo foram realizados 16 experimentos, 8 com a configuração 1 e 8 com a configuração 2. Para a avaliação do erro experimental foram realizadas réplicas no ponto central.

Foram também realizados testes para estudar a influência da diferença de temperatura entre as soluções e verificar qual o efeito no fluxo permeado de vapor de água. Foram empregadas diferenças de temperatura de 9, 20 e 29°C, utilizando-se temperaturas de 15°C para a salmoura e 24, 35 e 44°C para as soluções de sacarose. As temperaturas foram medidas através de termômetros colocados nas correntes de alimentação.

3.2.6.1. Testes de Evaporação Osmótica com Reposição de Salmoura

A reposição de salmoura é importante para aqueles experimentos realizados com gradiente de temperatura entre os dois lados da membrana. Isto porque a permeação de vapor d'água nesse tipo de operação é maior, e a diluição do sal se torna um problema devido ao decaimento do fluxo, havendo problemas em atingir altos níveis de concentração de sacarose. Para se ter uma idéia, em um experimento com 10% m/m de sacarose de um lado da membrana e 20% m/m de NaCl de outro, operando em uma temperatura de 25°C, isotermicamente, são permeados aproximadamente 10 g de água durante 3 h de operação. Quando aplicada diferença de temperatura de 20°C, ou seja, 35°C para a solução de sacarose e 15°C para a salmoura, são permeados 75 g de água, no mesmo tempo de operação. Num volume de aproximadamente 170 mL de solução, 10 g não fazem diferença significativa, já que a concentração de sal chega a 19% m/m, mas 75 g afetam consideravelmente a concentração original, modificando a concentração de sal para 16% m/m.

Para avaliar a influência da adição de sal, foi preparada salmoura na concentração de saturação (35% m/m). Primeiramente o experimento era realizado sem adição, para se ter uma idéia da taxa de água que permeava a membrana, pois era nesta taxa que a salmoura saturada seria adicionada, através de uma bomba para HPLC (Eldex Laboratories), em um experimento posterior. Esta adição permitiu que a concentração de sal se mantivesse constante, o que foi possível verificar através de medidas de condutividade elétrica (condutivímetro microprocessado Quimis) da solução.

3.2.7. Avaliação da Perda de Orgânicos Voláteis através da Membrana

Soluções Empregadas

Para fazer uma avaliação da perda de compostos do aroma através da membrana utilizou-se, na alimentação, uma solução de acetato de etila em água, na

concentração nominal de 200 mg.L⁻¹. Foi escolhido acetato de etila por ser um composto representativo do aroma de suco de frutas. A salmoura utilizada tinha a concentração de 20% m/m em NaCl. Após preparadas as soluções, seguiu-se aos experimentos, tanto com membrana plana quanto com as fibras ocas.

3.2.7.1. Avaliação da Perda de Acetato de Etila através da Membrana Plana

Os experimentos ocorreram à temperatura ambiente de 25°C, em operação isotérmica. Procedeu-se a agitação máxima nos dois compartimentos (200 rpm para a solução de aroma e 150 rpm para a salmoura), e as amostras da alimentação eram retiradas em intervalos de tempo determinados, para posterior análise por cromatografia gasosa (Chrompack CP 9000). Foi também realizado um “teste em branco” que consistiu em se proceder ao experimento utilizando uma barreira impermeável de papel-alumínio entre os dois compartimentos. A finalidade desse teste foi estimar as perdas que ocorrem no sistema, que não concernem à EO.

3.2.7.2. Avaliação da Perda de Acetato de Etila através das Fibras Ocas

Para os testes de perda de aroma através das fibras ocas utilizou-se a condição experimental que mais propicia a transferência de aromas, que é aquela em que o fluxo permeado de vapor de água através da membrana possui valor alto, obtido através de diferença de temperatura entre as soluções de aproximadamente 25°C e vazão de alimentação da solução de aroma dentro da membrana no valor de 43 L.h⁻¹. As amostras da alimentação eram retiradas em intervalos de tempo determinados, para posterior análise por cromatografia gasosa (Chrompack CP 9000). Para estes experimentos também foi realizado “teste em branco”, escoando a solução no sistema sem o módulo de membranas, em sistema fechado.

3.2.8. Limpeza do Módulo de Fibras Ocas e do Sistema de EO

Para a limpeza do módulo circulava-se água em abundância através da carcaça e das fibras, até retirar completamente as soluções de açúcar e salina. Antes cada novo teste de EO, eram feitas medidas de permeabilidade de oxigênio para garantir que os poros não continham vapor de água condensado em seu interior. Para a limpeza do sistema costumava-se circular água pelas bombas e tubulações, em sistema aberto, até sua limpeza completa, o que durava cerca de 1 h.

3.2.9. Teste com Suco de Laranja

Foi realizado um teste de EO com suco de laranja comercial, da marca Mais, com concentração inicial de 11,8°Brix. Adicionou-se ao suco 0,4% m/m de azida de sódio P.A. (Merck), com a finalidade de conservar o suco durante o período do experimento. A operação foi realizada em três etapas consecutivas com duração de 9,4 h, 9,5 h e 4,5 h. Entre cada etapa era realizada a limpeza do sistema, de maneira semelhante à descrita no item 3.2.8, utilizando também circulação de uma solução de NaOH P.A. (Vetec), na concentração de 1×10^{-3} M (pH = 10), por cerca de 1 h, após as lavagens com água. Para se ter certeza de que as fibras estavam limpas após a lavagem, medidas de permeabilidade eram realizadas.

O procedimento experimental foi idêntico ao procedimento para soluções de sacarose, sendo que a temperatura de alimentação do suco, no interior das fibras, era de 30°C e da solução de NaCl (20% m/m) era de aproximadamente 14°C. Amostras da alimentação eram retiradas em intervalos regulares e analisadas em refratômetro de ABBE, em laboratório do Instituto de Macromoléculas da UFRJ. Também foi determinada uma curva de calibração de sacarose para comparar com os resultados das análises com o suco (Figura 3.4). Foram realizadas medidas de condutividade do suco e comparadas com a condutividade inicial, a fim de saber se houve a intrusão de líquido nos poros da membrana, já que o suco possui tensoativos naturais, que diminuem sua tensão superficial. A concentração de salmoura foi mantida constante, através da reposição periódica da solução, permitindo que a queda do fluxo ao longo da operação fosse causada, principalmente, pelo aumento da viscosidade do suco.

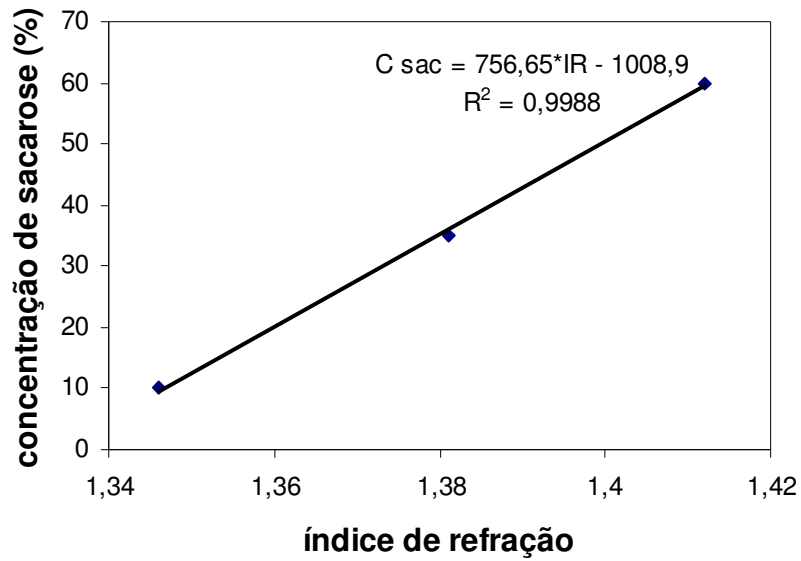


Figura 3.4. Curva de calibração para as soluções de sacarose.

3.3. RESULTADOS

3.3.1. Resultados dos Testes de Caracterização com Membrana Plana

A Figura 3.5 apresenta a curva de um experimento realizado com alimentação de água pura e solução hipertônica preparada com 20% m/m de NaCl, mantendo-se os compartimento sem agitação.

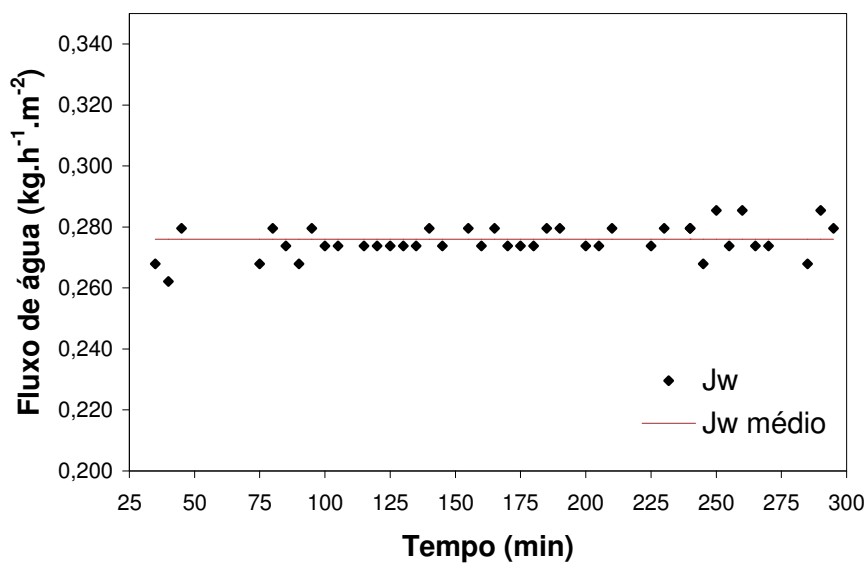


Figura 3.5. Fluxo de vapor de água em função do tempo de operação. Alimentação: água pura; Solução receptora: 20% m/m de NaCl; compartimentos não agitados

Pode ser observado através da Figura 3.5 que existe um pequeno desvio ($\pm 0,0051 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) dos valores de fluxo permeado em torno do fluxo médio, indicando que a concentração de NaCl na salmoura não variou significativamente no decorrer do experimento, ou seja, não houve queda considerável na força motriz responsável pelo transporte.

A Figura 3.6 apresenta uma curva típica da aquisição dos dados obtidos de um experimento que teve como solução de alimentação uma solução de 10% m/m de sacarose e salmoura com 12% m/m de NaCl, com os dois compartimentos com agitação máxima (200 rpm no compartimento da solução de sacarose, e 150 rpm no da salmoura).

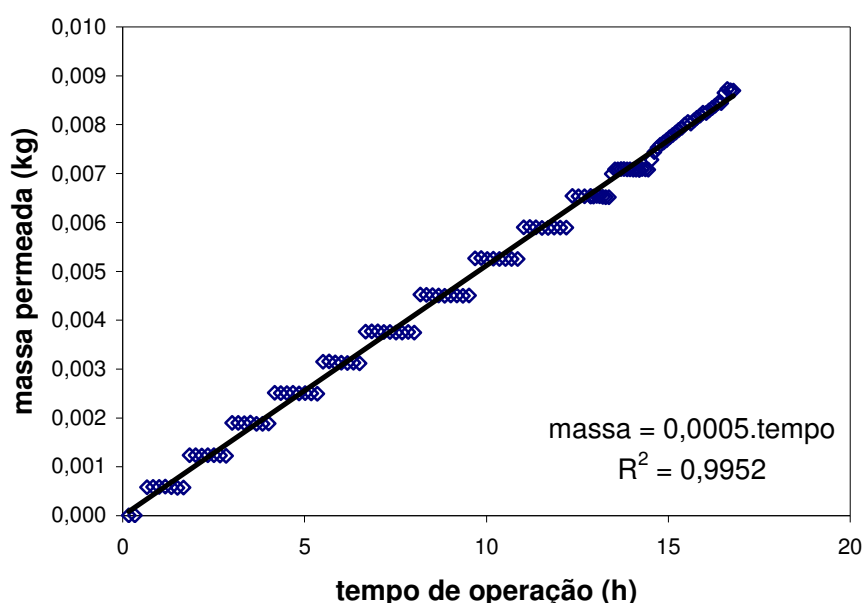


Figura 3.6. Experimento típico de EO com alimentação de 10% m/m de sacarose e salmoura com 12% m/m de NaCl. *Compartimentos agitados com velocidade máxima (200rpm no compartimento da solução de sacarose, e 150rpm no da salmoura)*

Pode-se observar através da Figura 3.6 que a massa permeada de água varia linearmente com o tempo de experimento. O fluxo médio obtido foi de aproximadamente $240 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, e foi calculado através do coeficiente angular da reta.

3.3.2. Resultados do Planejamento Experimental

A Tabela 3.4 apresenta os valores de fluxo permeado de vapor de água (J_w) obtidos, em cada condição experimental descrita na Tabela 3.2.

Tabela 3.4 – Resultados de fluxo permeado de vapor de água (J_w) na EO

NE	V_{sac}	V_{NaCl}	C_{sac}	C_{NaCl}	J_w ($g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
1	-1	-1	-1	-1	267
2	-1	-1	+1	+1	139
3	-1	+1	-1	+1	344
4	-1	+1	+1	-1	0
5	+1	-1	-1	+1	486
6	+1	-1	+1	-1	0
7	+1	+1	-1	-1	278
8	+1	+1	+1	+1	180
9	0	0	0	0	267
10	0	0	0	0	151
11	0	0	0	0	294
12	0	0	0	0	201

A flutuação experimental, calculada através do desvio padrão elevado ao quadrado, é obtida através das réplicas no ponto central e foi de $4,2 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. Os cálculos foram realizados em planilha do *software Excel*.

Análise Estatística e Estimação de Parâmetros

O modelo proposto para o fluxo foi inicialmente uma equação não linear, a qual permite avaliar tanto a influência das variáveis isoladas, quanto a interação entre elas. Entretanto, o número de experimentos realizados não foi suficiente para determinar estas interações. Testou-se então um modelo linear, considerando os quatro variáveis envolvidas no estudo (equação 3.4).

Na Tabela 3.5 são apresentados os valores dos parâmetros estimados para o modelo empírico, linear e sem interações, bem como os valores de desvio padrão e níveis de significância. Os parâmetros foram estimados em um intervalo com 95% de confiança.

$$J_w = a_1 \cdot V_{sac} + a_2 \cdot V_{NaCl} + a_3 \cdot C_{sac} + a_4 \cdot C_{NaCl} + a_0 \quad (3.4)$$

Tabela 3.5 – Resultados da estimação de parâmetros – modelo 1

	a_1	a_2	a_3	a_4	a_0
Estimativa	0,024	- 0,011	- 0,132	0,076	0,217
DP	0,018	0,018	0,018	0,018	0,015
Valor-p	0,227	0,559	0,0002	0,004	1,7E-06
Função objetivo = 0,0243			R = 0,940		
Variância Explicada = 88,38%					

Para minimizar a soma dos quadrados dos resíduos, utilizou-se uma função-objetivo (equação 3.5) e ajuste por mínimos quadrados.

$$F = \sum_{i=1}^{NE} (y_i^{\text{observado}} - y_i^{\text{predito}})^2 \quad (3.5)$$

A estimação de parâmetros foi realizada no *software Statistica 5.0*, e o método numérico Quasi-Newton foi utilizado para a minimização da função-objetivo.

Para que seja avaliada a qualidade do modelo ajustado aos dados experimentais é necessário que se faça a comparação entre o erro do modelo com a flutuação experimental (equação 3.6). A esta análise se dá o nome de teste-F de Fisher (equação 3.7).

$$S_m^2 = \frac{F_{\text{mín}}}{(NE - NP)} \quad (3.6)$$

onde $F_{\text{mín}}$ representa o mínimo da função objetivo; NE representa o número de experimentos e NP representa o número de parâmetros presentes no modelo.

$$F = \frac{S_m^2}{S_{\text{exp}}^2} \quad (3.7)$$

onde S_m^2 é a flutuação do modelo e S_{exp}^2 é a flutuação experimental.

Com os graus de liberdade do experimento e do modelo é possível estimar, com 95% de confiança, o intervalo para F. Para que a flutuação do modelo esteja dentro da faixa da flutuação experimental, o valor de F calculado pela equação 3.7 deve estar dentro do intervalo obtido.

Observa-se que os parâmetros a_1 e a_2 não são significativos. Isto pode ser verificado comparando-se seu valor com o valor de desvio-padrão (DP), bem como observando seus valores-p, os quais se encontram acima de 0,05. Estes parâmetros estão relacionados com a velocidade de agitação das soluções, tanto de sacarose (v_{sac}), quanto salina (v_{NaCl}). O fato de os parâmetros não serem significativos pode ser explicado pela escolha não adequada da faixa aplicada. ALVES e COELHO (2002) estudaram a influência da velocidade de agitação na EO, em uma faixa de 100 a 600

rpm e observaram aumentos de aproximadamente 7% no fluxo. No presente trabalho, em experimentos com níveis mínimos de concentração de sacarose e sal, o aumento do fluxo foi de 4% (comparando experimentos com v_{\min} e v_{\max} – ensaios 1 e 7). Já para experimentos com concentrações máximas de sacarose e sal (ensaios 2 e 8), o acréscimo foi de 29% no fluxo. Isto é esperado, pois efeitos de polarização, mesmo que pequenos, são mais observados em soluções mais concentradas, e um aumento na velocidade irá influenciar positivamente o fluxo. Mesmo modificando o fluxo, esta variável foi retirada do modelo, pois não apresenta significância estatística dentro da faixa trabalhada. O novo modelo é representado pela equação 3.8.

Os parâmetros relacionados as concentrações das soluções de açúcar (c_{sac}) e de sal (c_{NaCl}) mostraram-se significativos. A concentração de açúcar atua no fluxo, influenciando negativamente seus valores, enquanto que a concentração da salmoura atua positivamente. A medida que a concentração de sacarose aumentou nos testes, a polarização de concentração tornou-se mais acentuada. Para uma mesma concentração de sal, concentrações menores de açúcar favorecem o fluxo, pois a diferença de pressão osmótica entre os dois lados da membrana torna-se maior (é importante atentar ao fato de que a pressão osmótica da solução salina deve sempre ser maior do que aquela da solução de sacarose, pois de outra forma o fluxo tende a inverter: ir água da solução salina para a de açúcar). O aumento da concentração de NaCl favoreceu o transporte, pois a diferença de pressão osmótica aumentou. Foram verificados fluxos maiores em casos onde foram utilizadas concentração de sacarose em seu nível inferior, e concentração de sal em seu nível superior (ensaios 3 e 5). Percebe-se nesses experimentos que a hidrodinâmica exerce uma maior influencia na solução de alimentação. Nos casos em que a concentração de sacarose é maior do que a de sal foi observado fluxo nulo, o que é resultado de uma força motriz muito baixa para a separação (ensaios 4 e 6).

$$J_w = a_1 \cdot c_{\text{sac}} + a_2 \cdot c_{\text{NaCl}} + a_0 \quad (3.8)$$

Os valores dos parâmetros, bem como DP e valor-p para o novo modelo estão apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Resultados da estimação de parâmetros – modelo 2

	a_1	a_2	a_0
Estimativa	- 0,132	0,076	0,217
DP	0,018	0,018	0,15
Valor-p	0,00005	0,0026	0,0000

Função objetivo = 0,024 R = 0,94

Variância Explicada (R^2) = 88,38%

O modelo consegue explicar 88,38% da variabilidade observada nos dados de fluxo. A qualidade deste modelo foi também avaliada comparando-se a flutuação da modelagem com a flutuação experimental, através do teste F, conforme mostrado a seguir.

O valor de F encontrado foi 0,638, o qual, com 95% de certeza, encontra-se dentro da faixa estimada para F ($0,22 < F < 8,84$), o que indica que o modelo linear proposto permite a predição dos valores de fluxo dentro da precisão da flutuação experimental.

A Figura 3.7 mostra o gráfico dos dados experimentais observados em função dos dados preditos pelo modelo. A figura mostra o limite de confiança de 95% do modelo empregado.

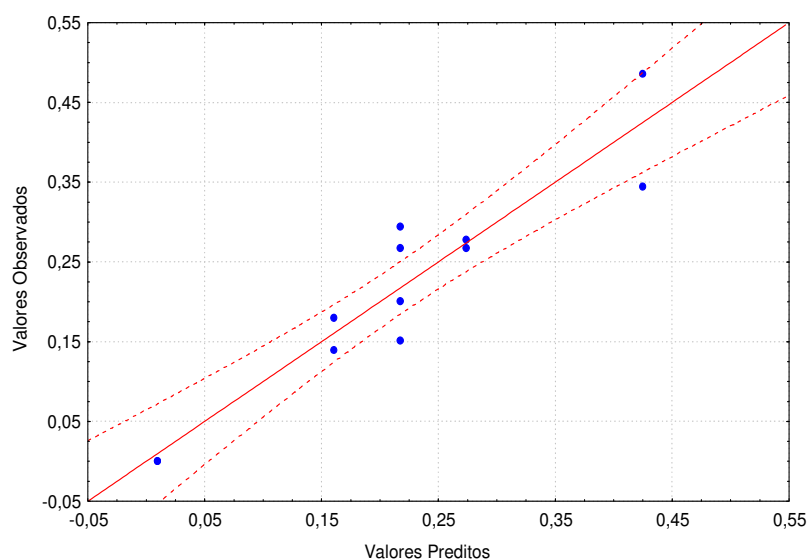


Figura 3.7 – Comparação entre os valores preditos pelo modelo e os valores experimentais observados.

Nota-se que a maior parte dos pontos experimentais está dentro do intervalo de confiança, o que confirma a boa predição do modelo para a faixa estudada.

Além destes dois modelos apresentados anteriormente, foi testado um modelo com as variáveis concentração de sacarose e de sal, juntamente com suas interações. Mas este apresentou resultados menos satisfatórios do que os obtidos através do modelo sem interações.

3.3.3. Resultados dos testes com módulo de fibras ocas

A seguir, serão apresentados os resultados dos testes realizados com o módulo de fibras ocas, e avaliada a influência das variáveis concentração, hidrodinâmica das soluções e diferença de temperatura das soluções de alimentação, no fluxo permeado de vapor de água.

A Figura 3.8 apresenta os resultados dos testes de EO em operação isotérmica, em temperatura ambiente de 25°C, descritos na Tabela 3.3. São apresentados os fluxos médios permeados em função do experimento realizado. Os experimentos foram conduzidos em dois tipos de configuração: a configuração 1, na qual a solução de sacarose era alimentada dentro da fibra e a salmoura na carcaça e a configuração 2, na qual a salmoura era alimentada dentro da fibra e a solução de sacarose na carcaça. A vazão de alimentação na carcaça era constante, de 21 L.h⁻¹, enquanto a vazão de alimentação das soluções dentro da fibra teve valores de 22 L.h⁻¹ e 43 L.h⁻¹. Foram realizados oito experimentos em cada configuração e, para cada uma, foi calculada a flutuação experimental, através do desvio-padrão elevado ao quadrado. A flutuação experimental para a configuração 1 e 2, respectivamente, foi de 3,6 g.h⁻¹.m² e 5,1 g.h⁻¹.m², encontrando-se na mesma faixa do erro experimental obtido nos experimentos com membrana plana (4,2 g.h⁻¹.m²). Os resultados destes testes são apresentados no Anexo 1.

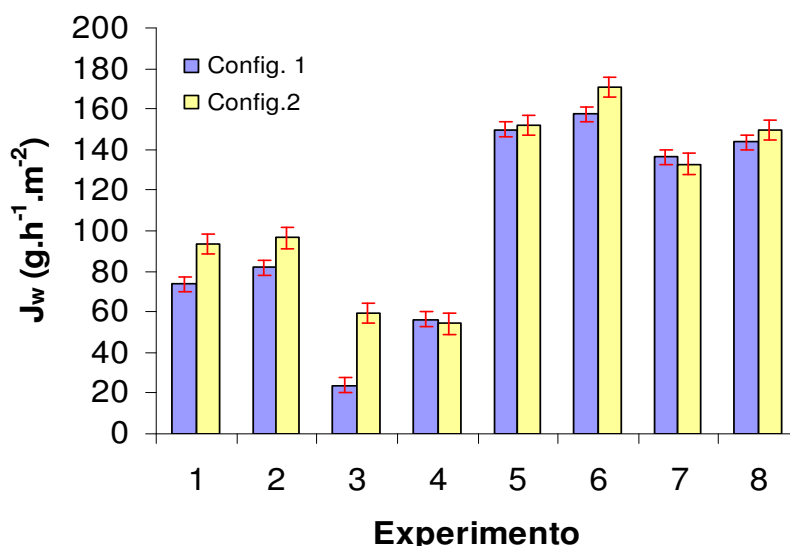


Figura 3.8. Resultados dos experimentos de EO – operação isotérmica à 25°C. Configuração 1 – solução de sacarose alimentada por dentro das fibras; Configuração 2 – solução salina alimentada por dentro das fibras. As condições dos experimentos são descritas na Tabela 3.3.

Pode ser observado através da Figura 3.8 que os fluxos obtidos com os testes realizados com a configuração 1 na maioria das vezes são menores do que aqueles obtidos com a configuração 2. Isto se deve ao fato de que, na mesma temperatura de operação, os efeitos de polarização de concentração são menos acentuados na carcaça. Se a solução de sacarose está sendo alimentada por dentro das fibras, com o aumento gradativo da concentração de alimentação, a viscosidade da solução aumenta, dificultando a transferência de massa e reduzindo o fluxo permeado. O inverso ocorre na carcaça, onde há a diluição do sal, e uma conseqüente diminuição da viscosidade.

Os valores dos coeficientes de transferência de massa dentro da fibra, para a configuração 2, mostram que a resistência é menor quando a alimentação é realizada com salmoura. A Tabela 3.7 mostra os valores dos coeficientes de transferência de massa dentro da fibra: k_{12} para solução de sacarose e k_{13} para a salmoura.

Tabela 3.7 – Coeficientes de transferência de massa* dentro da fibra

Ensaio	$k_{12} \times 10^6 \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$k_{13} \times 10^6 \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$
1	7,8	16,2
2	9,8	20,4
3	5,6	16,2
4	7,0	20,4
5	7,8	14,2
6	9,8	17,9
7	5,6	14,2
8	7,0	17,9

* Os coeficientes de transferência de massa foram calculados conforme descrito no Capítulo 4.

Observa-se através dos dados na Tabela 3.7 que os coeficientes de transferência de massa da salmoura alimentada dentro da fibra são maiores do que os da solução de sacarose. Isto comprova a menor resistência à transferência de massa quando a alimentação dentro da fibra é realizada com a salmoura, e explica os maiores fluxos obtidos com esta configuração.

3.3.3.1. Influência da Concentração das Soluções

Sacarose

A Figura 3.9 apresenta a influência da concentração de sacarose no fluxo permeado de vapor de água, obtido através da curva de massa permeada em função do tempo. São apresentadas três curvas, resultados de testes experimentais realizados com concentração de NaCl de 20% e de sacarose de 10, 35 e 60%.

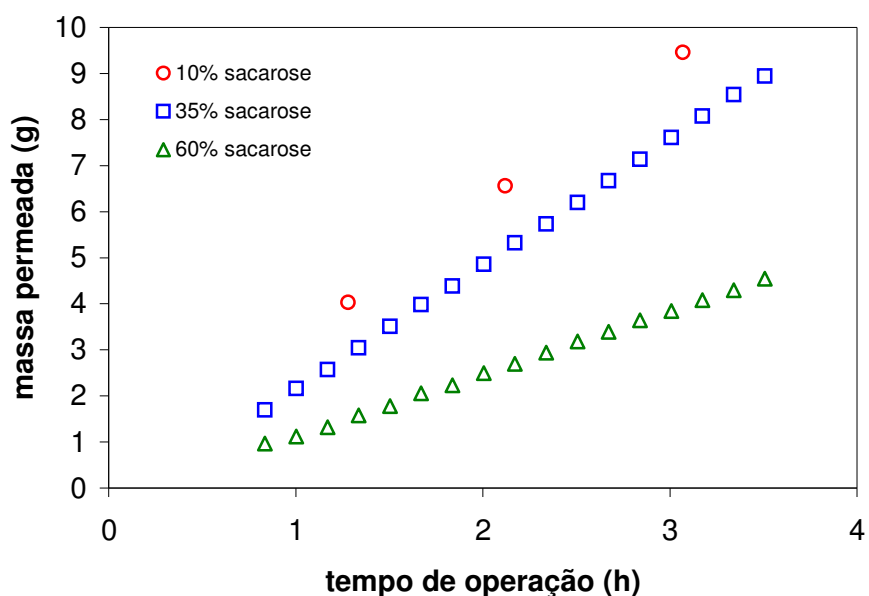


Figura 3.9. Influência da concentração de sacarose na massa de vapor de água permeada. (configuração 1 com concentração de NaCl = 20%)

Observa-se através da Figura 3.9 o decréscimo da massa permeada através da membrana, a medida que a concentração de sacarose na alimentação aumenta. A presença de açúcar em elevada concentração induz um decaimento do fluxo de vapor de água através da redução das propriedades de transporte das soluções e, mais especificamente, devido ao aumento da viscosidade (COUREL *et al.*, 2001). A viscosidade da solução de açúcar aumenta de forma exponencial com o teor de soluto (ver Figura 3.10), enquanto o coeficiente de difusão diminui fortemente (aproximadamente 60%). Os coeficientes de difusão de sacarose em água, calculados conforme equação A.19 do Anexo 2, têm valores de $4,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $2,7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e $1,9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para as soluções de 10, 35 e 60%, respectivamente. A Figura 3.10 mostra curvas de viscosidade e atividade de água da solução de sacarose, em função do teor de soluto.

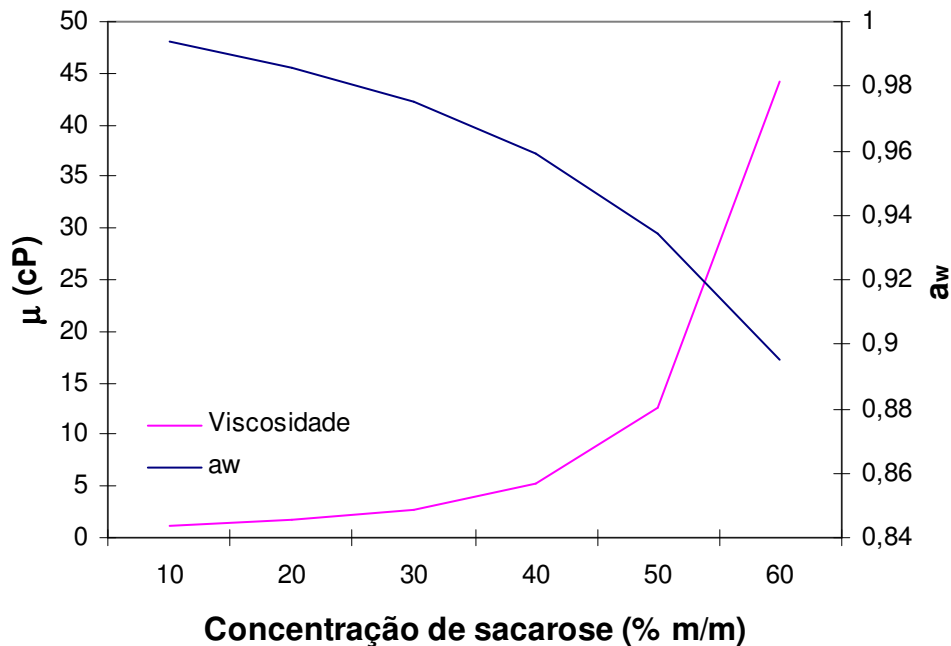


Figura 3.10. Viscosidade e atividade de água da solução de sacarose em função do teor de sacarose na solução. Valores obtidos conforme descrito no Anexo 2.

Pode ser observado através da Figura 3.10 que um aumento na concentração de sacarose de 10 a 60% m/m acarreta em um aumento na viscosidade de 1,166 para 44,271 cP. Este efeito é deveras prejudicial ao processo, pois aumenta a resistência à transferência de massa, proporcionando menores fluxos permeados. Já a atividade de água na solução, como pode ser também observado na Figura 3.13, varia pouco com a concentração de sacarose (aproximadamente 10%).

Salmoura

A influência da concentração de NaCl sobre o fluxo permeado também foi avaliada e pode ser observada na Figura 3.11. As soluções com menores concentrações simulam a diluição da salmoura ao longo dos experimentos, com a passagem de água da solução de sacarose através da membrana. Os experimentos foram realizados alimentando-se solução de sacarose 10% dentro da fibra, com vazão de 43 L.h⁻¹. A alimentação na carcaça tinha vazão de 21L.h⁻¹.

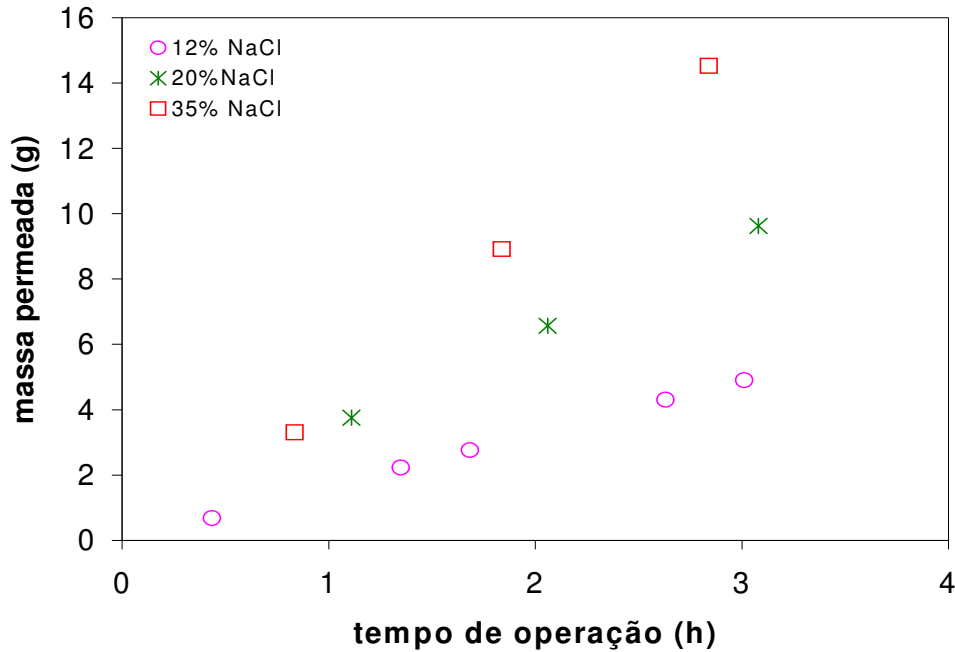


Figura 3.11. Influência da concentração de NaCl na massa permeada. (*configuração 1, concentração de sacarose = 10% m/m – alimentação dentro da fibra, vazão de 43L.h⁻¹*)

Como esperado, nota-se que maiores concentrações de NaCl na salmoura proporcionam maiores fluxos, pois menor é a atividade de água da solução e, conseqüentemente, menor será a pressão de vapor na interface com a membrana, aumentando assim o gradiente de potencial químico estabelecido, para uma determinada concentração de sacarose. Aumentando-se em 23% o teor de NaCl na salmoura (de 12% para 35%), foi possível obter um aumento de 267% no fluxo permeado, de 82 para 268 g.h⁻¹.m⁻². Segundo COUREL *et al.* (2000), o efeito da diminuição do fluxo, causado pelo aumento da atividade de água da salmoura, a medida em que o sal é diluído, é muito mais forte do que o aumento do fluxo que seria esperado pela melhoria das propriedades de transporte, proporcionada por esta diluição: diminuição da viscosidade e densidade, com conseqüente aumento do coeficiente de difusão. A Figura 3.12 mostra que, nas concentrações empregadas neste estudo, o efeito da atividade de água na salmoura é muito mais pronunciado do que na solução de sacarose. Como dito anteriormente, na faixa de concentração de sacarose empregada, observa-se uma variação de 10% da atividade de água, enquanto na faixa da concentração de sal empregada (12 a 35% m/m), observa-se uma variação de 35%.

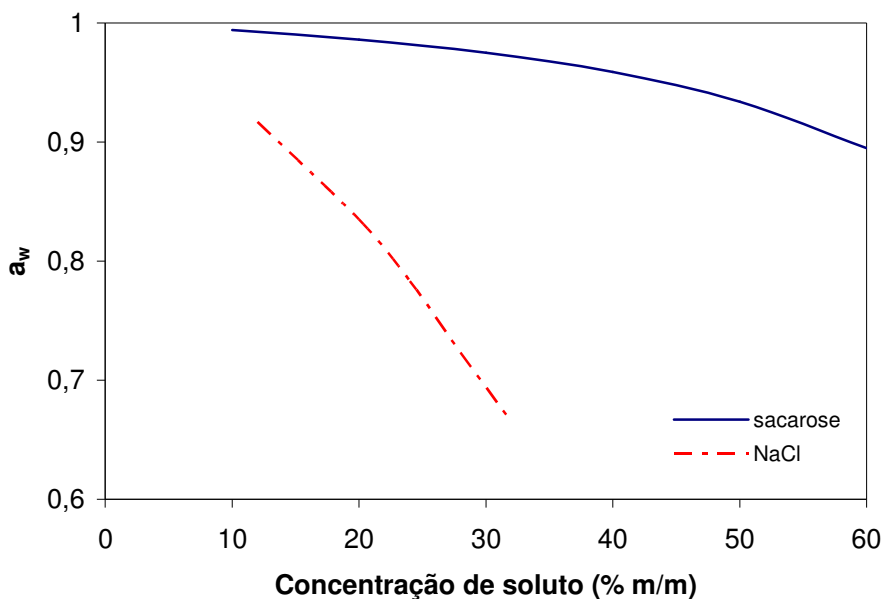


Figura 3.12. Atividade de água nas soluções de sacarose e NaCl, em função da concentração de solutos.

Os experimentos foram realizados sem reposição de sal. Quando é realizada operação isotérmica, em temperatura ambiente (25°C), não há a necessidade de repor o sal, pois a massa de água permeada através da membrana é baixa, não diluindo consideravelmente a salmoura. Já nas operações com diferença de temperatura entre as soluções, é interessante que haja a reposição de sal para a obtenção de maiores fluxos, visto que as massas permeadas de água são maiores, e a diluição do sal, neste caso, não pode ser desconsiderada. No Anexo I pode ser observada a diferença obtida com a reposição de sal.

3.3.3.2. Influência das Condições Hidrodinâmicas

As maiores vazões de alimentação empregadas proporcionaram fluxos maiores. A Figura 3.13 mostra a variação da massa permeada com o tempo para vazões por dentro da fibra de 22, 43 e 89 L.h⁻¹, correspondendo a números de Reynolds de 240, 467 e 970, respectivamente. Entretanto, o efeito da vazão de alimentação se mostrou significativo apenas dentro da membrana. Variações da vazão de alimentação na carcaça não mostraram influência no fluxo permeado (Figura 3.14).

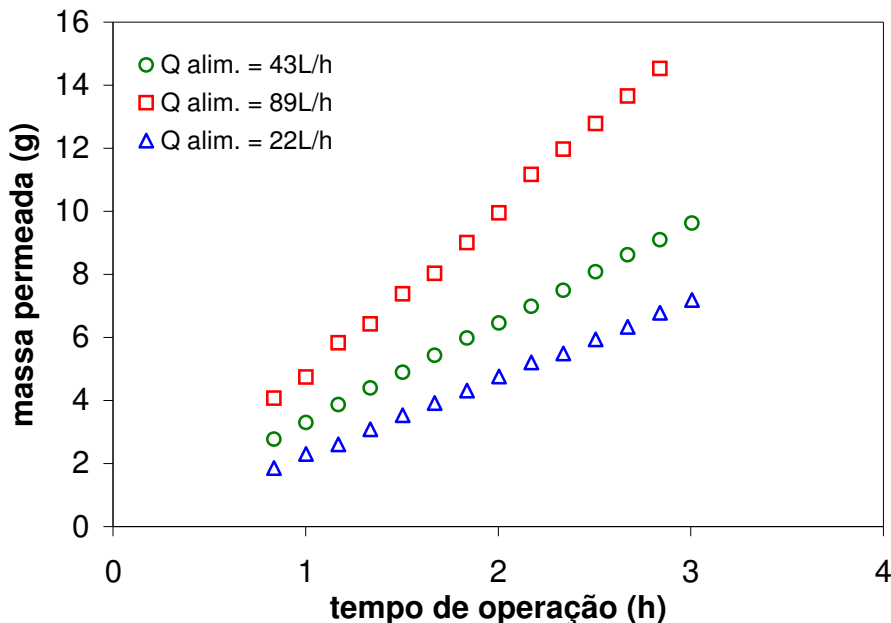


Figura 3.13. Influência da vazão de alimentação de sacarose no interior das fibras. (vazão de alimentação de 21 L.h^{-1} de NaCl na carcaça; concentração de sacarose = 10% m/m e concentração de NaCl = 20% m/m)

Através da Figura 3.13 pode-se observar que ao aumentar a vazão de alimentação de sacarose no interior da fibra houve um incremento no fluxo permeado, passando de $122 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, para uma vazão de 22 L.h^{-1} , para $265 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, para uma vazão de 89 L.h^{-1} , um acréscimo de 116%. A melhoria das condições hidrodinâmicas dentro da fibra proporcionou uma menor polarização de concentração, o que acarretou em maiores fluxos de permeado. Cabe ressaltar que mesmo trabalhando com maiores vazões, a integridade da membrana foi mantida, não havendo a intrusão de líquido em seus poros, o que pôde ser garantido pela baixa diferença de pressão entre os dois lados da membrana, bem como por medidas de condutividade da alimentação no início e no final do processo. Já a Figura 3.14 mostra que a variação da vazão de alimentação na carcaça não influenciou na massa permeada. Os fluxos médios obtidos foram de $149,12$ e $149,30 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ para vazão de alimentação de 21 L.h^{-1} ($\text{Re} = 522$) e $39,5 \text{ L.h}^{-1}$ ($\text{Re} = 1000$), respectivamente. Isto mostra que a polarização de concentração não é significativa dentro da carcaça. Cabe ressaltar que a densidade de empacotamento das fibras na carcaça é baixa, não fornecendo, assim, dificuldades ao escoamento. Deve-se considerar também que as fibras atuam como promotores de turbulência, minimizando o efeito do aumento da velocidade de escoamento.

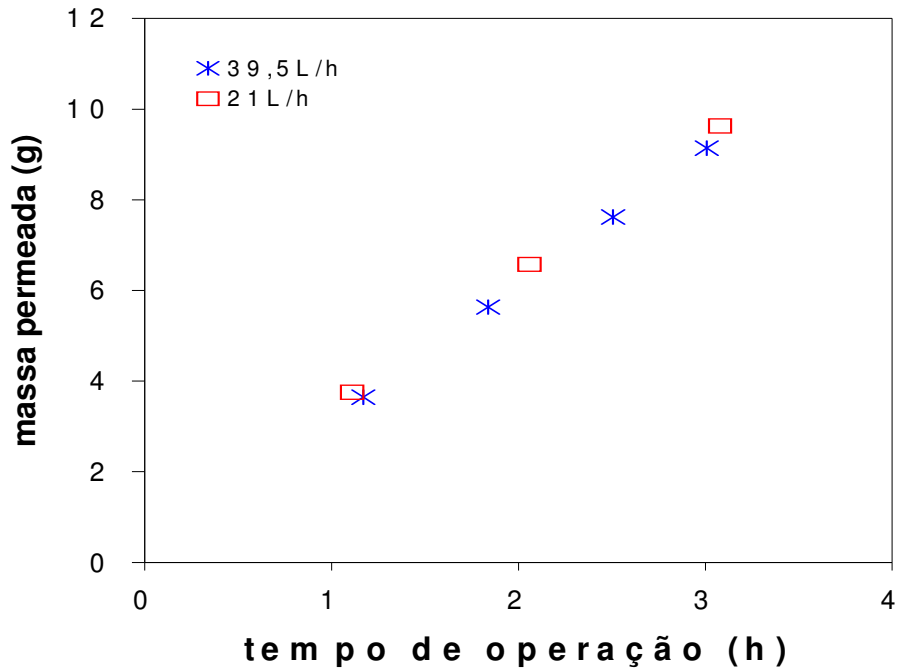


Figura 3.14. Influência da vazão de alimentação de salmoura na carcaça na massa de vapor de água permeado. *Vazão de alimentação de $43L.h^{-1}$ de solução de sacarose na fibra; concentração de sacarose = 10% m/m e concentração de NaCl = 20% m/m*

3.3.3.3. Influência da temperatura de alimentação das soluções

Os testes realizados envolvendo diferença de temperatura das soluções de alimentação mostraram a grande influência sobre o fluxo permeado. Testes com diferença de temperatura de 9, 20 e 29°C entre as soluções de alimentação foram realizados, e o resultado é apresentado na Figura 3.15.

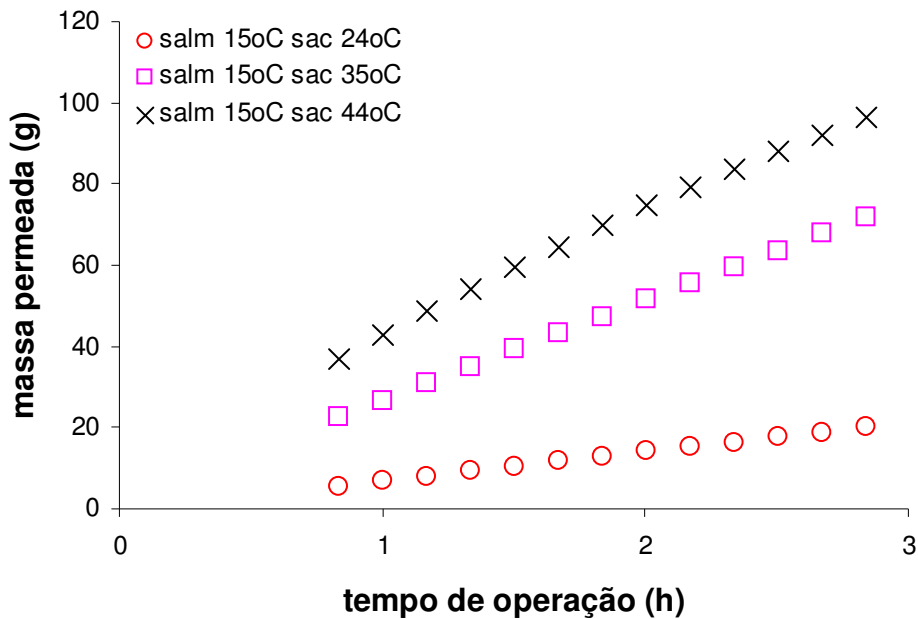


Figura 3.15. Influência da diferença de temperatura da alimentação na massa permeada. *Concentração de NaCl: 20%; Concentração de sacarose: 10%; temperatura da salmoura: 15°C*

O efeito da diferença de temperatura entre a salmoura e a solução de sacarose torna-se mais importante quanto maior for a concentração da alimentação. A medida que eleva-se a temperatura da alimentação, são melhoradas as propriedades de transporte, pois a viscosidade diminui e o coeficiente de difusão aumenta, sendo menor a resistência à transferência de massa. Soluções mais viscosas proporcionam uma maior polarização de concentração e, considerando que a viscosidade varia inversamente com a temperatura, um aumento da temperatura reduz a viscosidade da solução, proporcionando aumento no fluxo permeado. Este efeito pode ser observado na Figura 3.16, onde são apresentadas duas curvas de massa permeada em função do tempo, para alimentação com 60% de sacarose: uma à temperatura ambiente (25°C) e outra com diferença de 20°C entre alimentação e salmoura (solução de sacarose a 35°C e salmoura a 15°C).

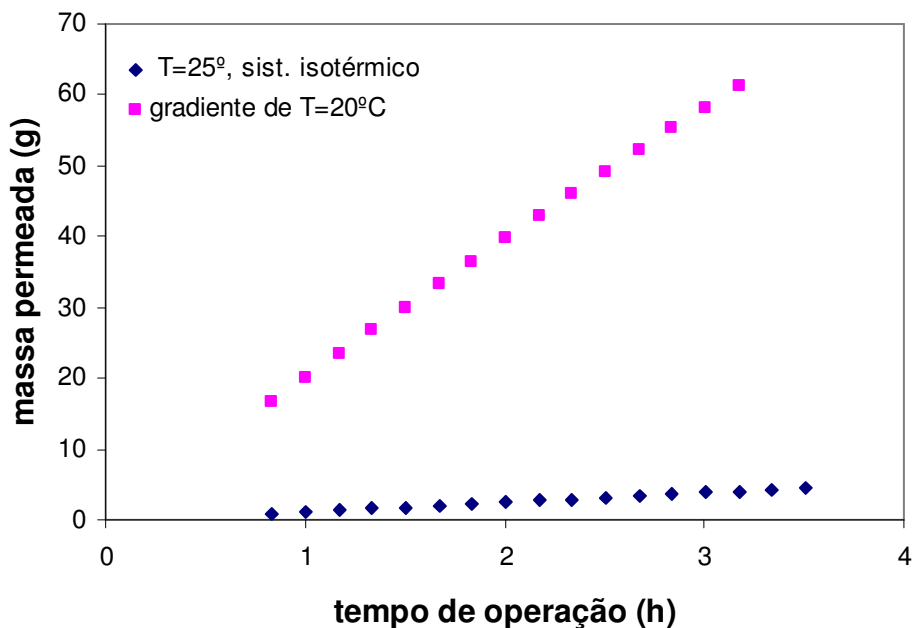


Figura 3.16. Influência da temperatura na massa permeada de água na EO. (1): solução de sacarose 60% e salmoura 20%; (2): solução de sacarose 60% (35°C) e salmoura 20% (15°C)

O fluxo permeado obtido à temperatura ambiente foi de $68 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, enquanto que com diferença de 20°C foi de $952 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, demonstrando a viabilidade de concentrar soluções bastante diluídas aos níveis de concentração obtidos industrialmente, que chegam a valores próximos de 68°Brix . Cabe ressaltar que ao elevar a temperatura da solução de 60% m/m de sacarose, a viscosidade cai de 44 cP, à temperatura de 25°C , para 26 cP, à temperatura de 35°C . Como o decréscimo no fluxo permeado está diretamente relacionado com a diminuição das propriedades de transporte (COUREL *et al.*, 2000), dadas por um aumento na viscosidade da solução, um aumento de temperatura pode melhorar o desempenho do processo, reduzindo a viscosidade e aumentando o coeficiente de difusão de $1,2 \times 10^{-10} \text{ m.s}^{-2}$ para $2,0 \times 10^{-10} \text{ m.s}^{-2}$.

Um resultado interessante que pôde ser verificado através dos experimentos realizados com diferença de temperatura entre as soluções foi a obtenção de maiores fluxos em experimentos realizados alimentando-se a solução de sacarose no interior das fibras. Um fluxo de $1229 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ foi obtido quando uma solução de 10% m/m de sacarose, na temperatura de 35°C , foi alimentada no interior das fibras, enquanto um fluxo de $1021 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ foi obtido com alimentação de 20% m/m de salmoura, na temperatura de 15°C , no interior das fibras. Este resultado não era esperado, visto que nos experimentos à temperatura ambiente os fluxos maiores foram obtidos quando a

salmoura era alimentada no interior das fibras. Este comportamento pode ser explicado considerando a influência da temperatura na reologia das soluções: como nos testes com diferença de temperatura a salmoura é sempre empregada em uma temperatura de 15°C, sua viscosidade mantém-se em um valor mais elevado do que à temperatura ambiente. Já as temperaturas utilizadas para a solução de sacarose são mais elevadas do que a temperatura ambiente e facilitam o escoamento, pois há redução na viscosidade. A energia de ativação para as viscosidades das soluções pode ser calculada através de uma curva de viscosidade em função do inverso da temperatura. O coeficiente da reta é dado por E_a/RT , onde E_a é a energia de ativação ($J.mol^{-1}$), R é a constante dos gases ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) e T é a temperatura (K).

O número de Reynolds pode ser calculado em função das energias de ativação para a densidade e viscosidade, da seguinte forma:

$$Re = \frac{DH \cdot v \cdot \rho(T)}{\mu(T)} = \frac{DH \cdot v \cdot \rho_o}{\mu_o} \exp\left(\frac{E_{a_p} - E_{a_\mu}}{RT}\right) \quad (3.9)$$

$$\text{onde } \frac{E_{a_p} - E_{a_\mu}}{RT} > 0$$

Considerando os resultados observados, espera-se que o valor de Reynolds para a solução de sacarose, na temperatura de 35°C, seja maior do que para a salmoura, na temperatura de 15°C (equação 3.10).

$$\frac{Re_{sacarose}}{Re_{salmoura}} > 1 \quad (3.10)$$

Para isto a energia de ativação para a viscosidade da solução de sacarose deve ser menor do que a energia de ativação para a viscosidade da salmoura (equação 3.12).

$$\exp\left(\frac{\Delta E_{sac.}}{RT} - \frac{\Delta E_{salm.}}{RT}\right) > 1 \rightarrow \Delta E_{sac.} - \Delta E_{salm.} > 0 \rightarrow \Delta E_{sac.} > \Delta E_{salm.} \quad (3.11)$$

$$-E_{\mu_{sac.}} > -E_{\mu_{salm.}} \rightarrow E_{\mu_{sac.}} < E_{\mu_{salm.}} \quad (3.12)$$

A Figura 3.17 apresenta as curvas de viscosidade das soluções em função da temperatura.

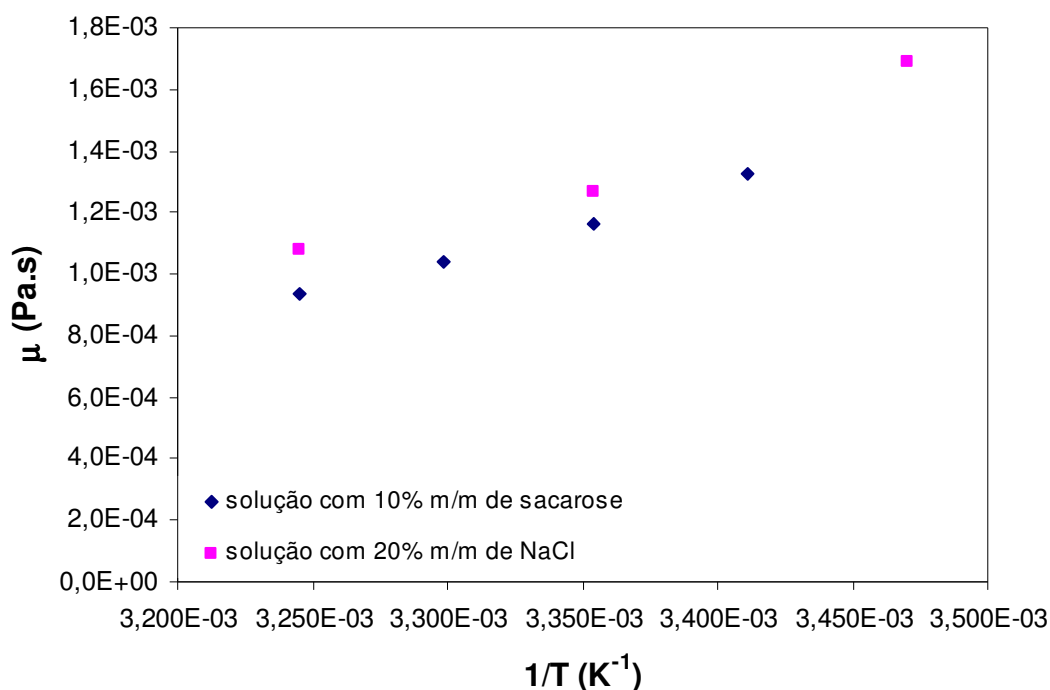


Figura 3.17. Viscosidade das soluções de sacarose e NaCl em função da temperatura.

Através da Figura 3.17 foram obtidos os valores das energias de ativação (E_a) para a viscosidade da solução de sacarose, à 35°C e NaCl, à 15°C: 6.024 J.mol⁻¹ e 6.513 J.mol⁻¹, respectivamente. O valor mais elevado para a E_a da salmoura justifica os menores fluxos quando esta solução é alimentada no interior das fibras.

3.3.3.4. Resultados dos Testes de Evaporação Osmótica com Reposição de Salmoura

A Figura 3.18 mostra um resultado comparativo dos dois casos: com adição de salmoura e sem adição de salmoura, para experimentos com 10% m/m de sacarose de um lado da membrana e 20% m/m de sal de outro, com gradiente de 20°C de temperatura. A taxa adicionada de salmoura saturada foi de 0,4 mL.min⁻¹.

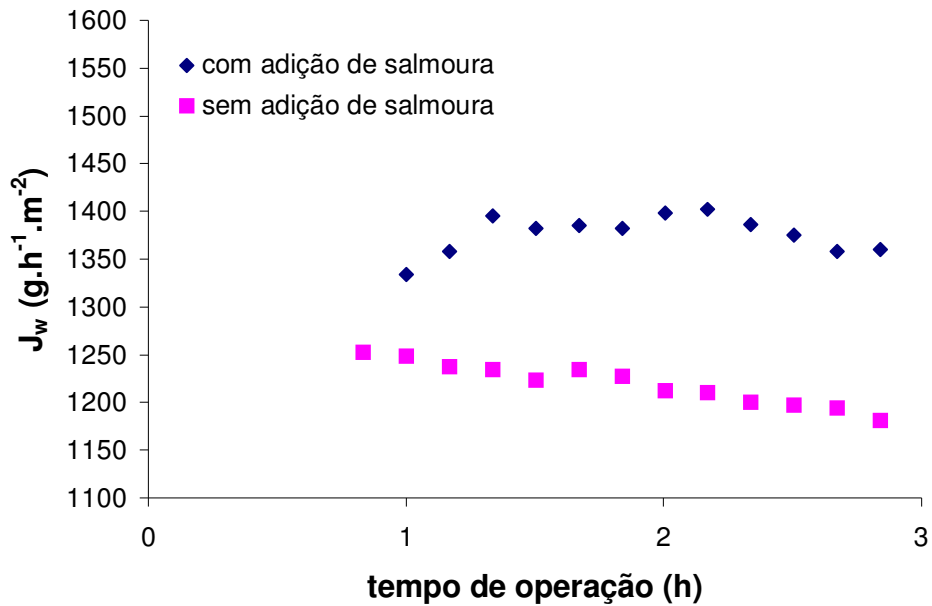


Figura 3.18. Fluxo em função do tempo de operação para EO com e sem reposição de sal

Observa-se através da figura que na operação com adição de sal durante o experimento o fluxo se mantém em um valor médio constante, enquanto que quando se opera sem adição, o fluxo tende a decair ao longo do tempo. Desta forma, o fluxo médio no primeiro caso é maior: $1375 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ contra $1229 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, no segundo caso.

A Figura 3.19 também mostra o efeito da adição de sal, para experimento com mesmas concentrações que os anteriores, porém com diferença de temperatura de 10°C (20°C na salmoura e 30°C na solução de sacarose). Na operação com adição de sal, a solução saturada de NaCl foi adicionada em uma taxa de $0,2 \text{ mL.min}^{-1}$.

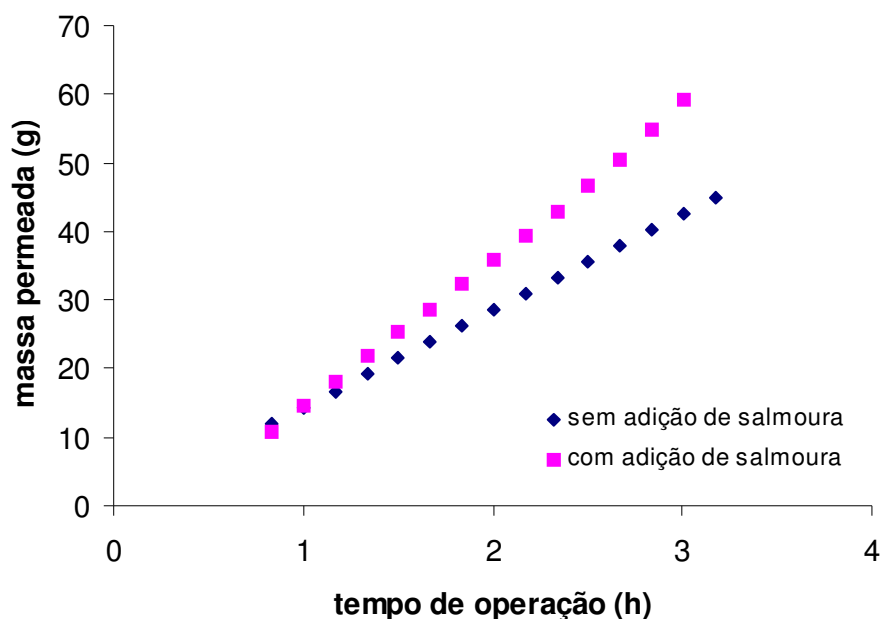


Figura 3.19. Curva de massa permeada em função do tempo de operação, para operações com e sem adição de sal

Mais uma vez pode ser observado o efeito da adição de sal, através da Figura 3.19, na qual pode ser observada a massa permeada em função do tempo de operação. Maiores massas permeadas foram atingidas ao longo do experimento, e pode ser notada a importância da adição de sal depois da primeira hora de operação. O fluxo médio obtido na operação sem adição de sal foi de $704 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, enquanto na operação com adição de sal foi de $1100 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

3.4. RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DA PERDA DOS COMPOSTOS DO AROMA

3.4.1. Avaliação da Perda de Acetato de Etila através da Membrana Plana

A Figura 3.20 mostra os resultados do teste em branco e dos experimentos de EO utilizando uma solução aquosa com acetato de etila como alimentação, na concentração nominal de 200 mg.L^{-1} . A solução receptora tinha concentração de 20% m/m de NaCl, e os compartimentos eram agitados com velocidade máxima (200 rpm no compartimento com a solução de acetato, e 150 rpm no da salmoura).

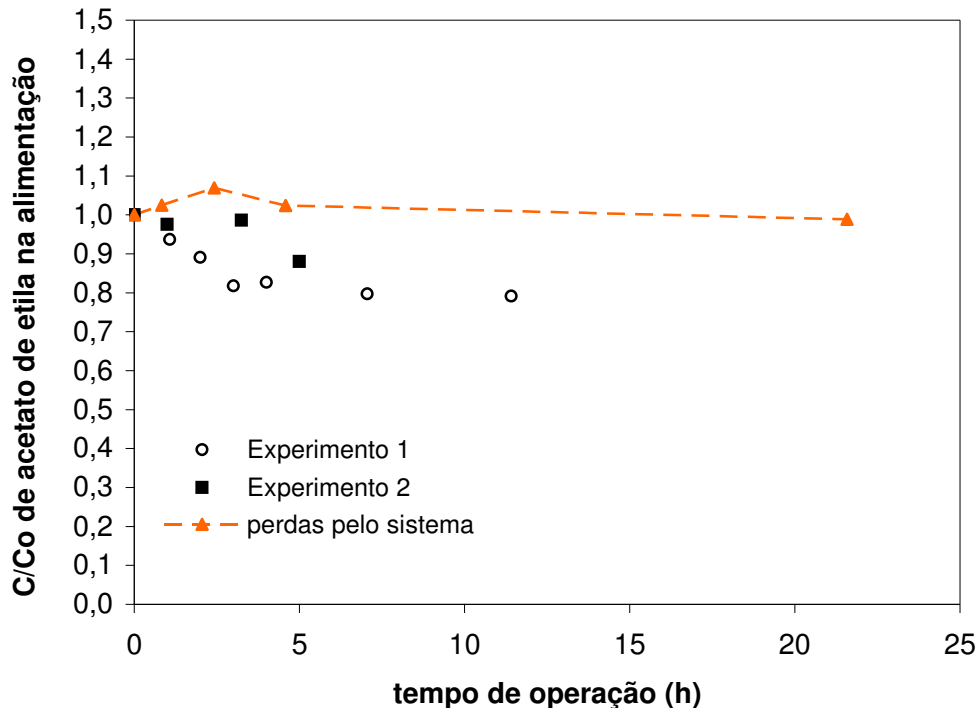


Figura 3.20. Variação da concentração normalizada de acetato de etila na alimentação em função do tempo de experimento de EO. Alimentação: 200 mg.L^{-1} de acetato de etila; Salmoura: 20% de NaCl; Compartimentos agitados com velocidade máxima (200 rpm no compartimento com a solução de acetato, e 150 rpm no da salmoura)

Através da Figura 3.20 pode-se observar, pela curva relativa ao teste em branco, que as perdas através do sistema são pouco significativas, em torno de 1% em 20 h de experimento. Isto indica que as perdas eventualmente observadas nos experimentos de EO são relativas à permeação através da membrana. As outras duas curvas apresentadas mostram que existe uma perda de 20% de acetato de etila em aproximadamente 12 h de experimento, o que mostra a necessidade de se fazer uso do processo de PV para recuperar os aromas do suco. Esta remoção dos aromas poderá ser realizada previamente ou simultaneamente ao processo de concentração, incorporando os aromas recuperados ao produto final. O Anexo 1 apresenta resultados preliminares relativos a utilização da pervaporação para a remoção de componentes voláteis presentes em aromas de sucos de frutas.

3.4.2. Avaliação da Perda de Acetato de Etila através das Fibras Ocas

A Figura 3.21 apresenta os resultados do teste em branco e dos experimentos de EO com água e acetato de etila como alimentação, realizados conforme metodologia para os testes com fibras ocas, apresentada no item 3.2.7.

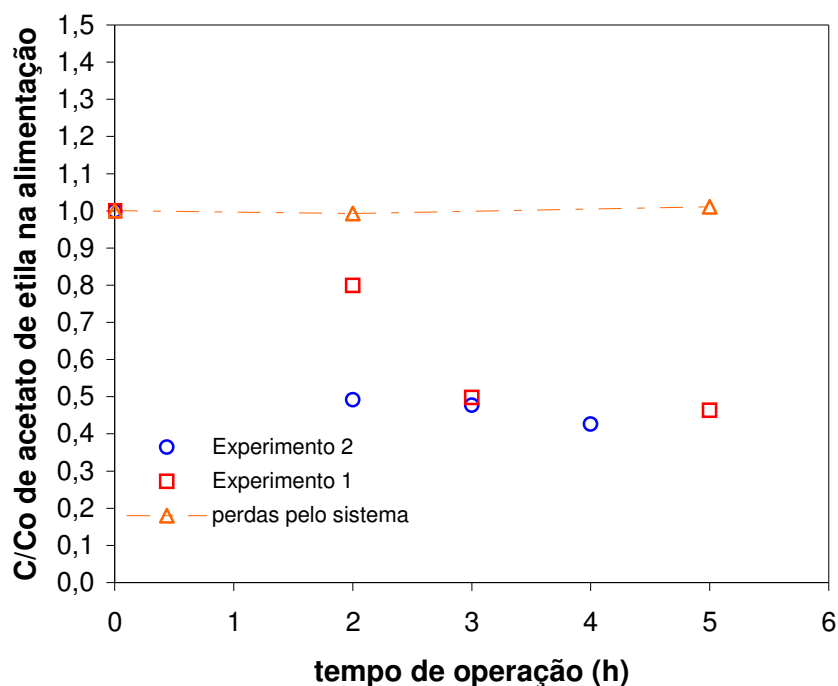


Figura 3.21. Variação da concentração normalizada de acetato de etila na alimentação em função do tempo de experimento de EO. Alimentação: 200 mg.L^{-1} de acetato de etila; Salmoura: 20% de NaCl; vazão de alimentação da solução de aroma: 43 L.h^{-1} ; $\Delta T = 25^\circ \text{C}$

Pode ser observado através da Figura 3.21 que as perdas através do sistema, embora pequenas, são maiores do que aquelas oferecidas pelo sistema com membrana plana. Em 22 h ocorreu perda de 6% de acetato de etila através do sistema. As outras duas curvas apresentadas mostram que existe uma perda de 56% de acetato de etila em aproximadamente 5 h de experimento, perda bem mais acentuada do que no processo com membrana plana. Estas perdas, segundo ALI *et al.* (2003), podem estar relacionadas ao fenômeno de adsorção do acetato de etila na membrana. Segundo estes autores, existe uma forte afinidade entre os compostos de aroma e polímeros hidrofóbicos, como polipropileno, e esta perda acentuada já nas primeiras horas de experimento podem ser explicadas por este fenômeno. Cabe ressaltar que a área de membrana utilizada nos experimentos com fibras ocas é bem maior do que aquela de membrana plana empregada: $2 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ contra $2 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, além de as membranas serem feitas de materiais diferentes: PP, para as fibras ocas e PTFE, para a membrana plana. Isto mostra que a adsorção na membrana plana pode não ter sido observada devido à menor área de membrana, ou mesmo pelo fato de a adsorção de aromas ser diferente para os dois materiais.

A circulação prévia de uma solução de acetato de etila na instalação pode reduzir o problema, saturando o sistema e, desta forma, evitando perdas acentuadas devido à fenômenos de adsorção.

3.5. TESTE COM SUCO DE LARANJA

Os valores médios de fluxo permeado em cada etapa do processo de concentração podem ser observados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Fluxos permeados nas etapas de concentração do suco de laranja.

Etapa do processamento	J_w (g.h ⁻¹ .m ⁻²)
Primeira	768,8
Segunda	668,0
Terceira	505,8

Pode ser observado através da Tabela 3.8 que o fluxo médio decai 13% da primeira para a segunda etapa, e 24% da segunda para terceira. Cabe ressaltar que a partir de 15 horas de concentração, notou-se uma maior queda no fluxo, atribuída ao aumento da viscosidade da solução.

A Tabela 3.9 apresenta a evolução do °Brix do suco ao longo do processo de concentração. Estes valores foram obtidos através da curva de calibração com soluções de sacarose. São, desta forma, uma aproximação aos valores praticados no setor industrial, visto que o suco possui sólidos suspensos, os quais interferem de alguma forma na leitura óptica do refratômetro.

Tabela 3.9 – Evolução do °Brix do suco durante o processo de concentração

Tempo de experimento (h)	°Brix
0	11,8
2,0	13,3
8,0	16,4
9,4	17,1
18,9	25,4
23,4	33,0

Pode-se observar na Tabela 3.9 que o grau de concentração atingido foi de 33°Brix, em 23,4 h de operação. Limitações experimentais relacionadas ao volume morto do sistema impediram de obter a concentração industrialmente praticada (em torno de 60°Brix). Cabe ressaltar que aumento da área de permeação possibilita atingir maiores vazões de água permeada, reduzindo o tempo de processamento do suco. Por exemplo, nos testes em escala piloto realizados por VAILLANT *et al.* (2001) suco concentrado de maracujá com 60°Brix foi obtido em 28 horas, a partir de uma concentração inicial de 14°Brix. Neste caso, os fluxos permeados médios foram $620 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ e, utilizando uma área de permeação de $10,2 \text{ m}^2$, foi possível atingir uma vazão permeada de água de 6.300 g.h^{-1} .

A Figura 3.22 mostra uma fotografia do suco de laranja antes (11°Brix) e após (33°Brix) a etapa de concentração. Pode-se notar a diferença de cor, promovida pela maior concentração de solutos.



Figura 3.22. Comparação entre o suco antes e depois do processo de concentração

3.6. CONCLUSÕES PARCIAIS

1. Foi empregada com sucesso uma metodologia para o estudo da Evaporação Osmótica para a concentração de soluções líquidas. O fluxo permeado manteve-se estável durante experimentos de longa duração, sendo possível obter dados com baixa flutuação experimental e manter a membrana isenta de líquido em seus poros;
2. Através de um planejamento experimental e análise estatística dos resultados com membrana plana pôde-se observar que as variáveis mais importantes são

as concentrações de sacarose no suco e de sal na salmoura. Neste caso, nos níveis estudados, a velocidade de agitação não mostrou influência significativa. Foi possível, dentro da faixa investigada, obter um modelo empírico capaz de prever o fluxo permeado de vapor de água. Este modelo é uma função da concentração em ambos lados da membrana e explica 88,4% da variabilidade dos dados experimentais, apresentando forte correlação entre as variáveis controláveis e a variável-resposta. O erro proveniente da modelagem foi obtido dentro da precisão da flutuação experimental, com 95% de precisão, indicando a capacidade de predição do modelo obtido.

3. Maiores concentrações de sacarose na alimentação induzem um decaimento do fluxo de vapor de água, principalmente, através do aumento da viscosidade: um aumento na concentração de sacarose de 10 a 60% m/m acarreta em um aumento na viscosidade de 1,166 para 44,271 cP. Por outro lado, maiores concentrações de NaCl proporcionam maiores fluxos, pois o efeito preponderante é a redução na atividade de água e, conseqüentemente, redução na pressão de vapor na interface com a membrana, aumentando assim o gradiente de potencial químico estabelecido, para uma determinada concentração de sacarose. Aumentando-se teor de NaCl na salmoura de 12% para 35%, foi possível aumentar o fluxo permeado em 267%. Isto mostra a importância em se manter constante a concentração de sal, seja por reposição ou por passagem da solução através de um evaporador, colocado em linha.
4. Os resultados possibilitaram concluir que maiores vazões no interior das fibras geram maiores fluxos permeados, pois minimizam a polarização de concentração. Dentre os limites estudados, a vazão de 89 L.h⁻¹ proporcionou maiores fluxos permeados, visto que a polarização de concentração foi minimizada, correspondendo a um acréscimo de 116% em relação à menor vazão empregada. Entretanto, o aumento na vazão de alimentação não deve gerar uma alta queda de pressão, a qual pode causar intrusão de líquido dentro dos poros da membrana. Já na carcaça, esta variável não se mostrou significativa, provavelmente, pelo efeito de promotor de turbulência exercido pelas próprias fibras.
5. Os testes com o módulo de fibras ocas em operação isotérmica mostraram que é mais indicado efetuar a alimentação da solução de sacarose na carcaça, pois a hidrodinâmica nesta região proporciona uma menor polarização de

concentração. Quando a salmoura é alimentada por dentro da fibra, os coeficientes de transferência de massa atingem aproximadamente o dobro dos valores observados na situação oposta. O emprego de um gradiente de temperatura entre as soluções de alimentação proporcionou um aumento significativo no fluxo permeado. Este efeito é particularmente interessante nas etapas finais do processo de concentração, quando a viscosidade da solução de sacarose está mais elevada. Para uma alimentação de uma solução com 60% m/m de sacarose o fluxo obtido à temperatura ambiente foi de $68 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, enquanto que na situação em que se empregou um gradiente de 20°C foi de $952 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Efeito somente ocorre quando a temperatura mais alta é utilizada na solução de sacarose. Como as propriedades de transporte da solução de sacarose se tornam melhores devido ao aumento de temperatura, sua alimentação no interior da fibra é mais indicada, conforme evidenciado pelos maiores valores de energia de ativação para a viscosidade da salmoura, 6513 J.mol^{-1} , e para a solução de sacarose, 6024 J.mol^{-1} .

6. A reposição de sal durante o tempo de operação da evaporação osmótica mostrou-se necessária para operações onde empregou-se diferença de temperatura entre as soluções.
7. A avaliação do transporte de compostos voláteis através da membrana plana mostrou uma perda de 20% de acetato de etila em aproximadamente 12 h de experimento. A perda de aromas através das fibras ocas foi maior: 56% em aproximadamente 5 h de experimento. Cabe ressaltar que a área de membrana utilizada nos experimentos com fibras ocas é bem maior do que aquela de membrana plana empregada: $2 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ contra $2 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, além de as membranas serem feitas de materiais diferentes: PP, para as fibras ocas e PTFE, para a membrana plana. A circulação prévia de uma solução de acetato de etila na instalação pode resolver o problema, saturando o sistema, e, desta forma, evitando as perdas devido à fenômenos de adsorção, possibilitando a avaliação da transferência de aroma através dos poros da membrana. Estas perdas de aromas através da membrana justificam o emprego de processos acoplados, como EO/pervaporação, para a recuperação destes aromas, o que poderá ser realizado previamente ou simultaneamente ao processo de concentração, incorporando os aromas recuperados ao produto final.

8. Um teste preliminar com suco de laranja foi realizado, e o fluxo decaiu 37% em 23 horas de operação, o que mostra a acentuada influência da polarização de concentração, o que se mostrou mais pronunciado depois de 15 horas. A concentração inicial do suco era de 11,8°Brix, e neste tempo de operação foi possível concentrar até 33°Brix. Cabe ressaltar que a área de membrana utilizada é muito baixa, o que torna o processo lento, devido às baixas vazões permeadas de água.

CAPÍTULO 4

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE EVAPORAÇÃO OSMÓTICA

Este capítulo trata da modelagem da transferência de massa e calor no processo de Evaporação Osmótica. São apresentadas as equações para as fases líquidas e para a membrana, bem como as considerações necessárias para sua simplificação. A simulação do processo também é realizada, com a finalidade de observar e quantificar fenômenos de polarização de concentração e temperatura, bem como avaliar a influência de algumas variáveis que não foram empregadas na parte experimental. A metodologia utilizada na simulação também é apresentada.

4.1. INTRODUÇÃO

Uma das principais vantagens dos processos com membranas é a facilidade de escalonamento. Como os sistemas são modulares, consegue-se facilmente projetar uma planta industrial a partir de uma unidade piloto. Assim, o projeto e implementação dos processos de separação com membranas em escala industrial se inicia com resultados em escala piloto conduzidos metodologicamente, associados aos resultados obtidos a partir de rotinas computacionais capazes de simular apropriadamente o processo. Neste contexto, é de fundamental importância conhecer as etapas envolvidas no processo, bem como as possíveis correlações entre suas variáveis, que se expressam através de modelos matemáticos.

No caso da evaporação osmótica (EO) estão presentes fenômenos termodinâmicos e de transferência de calor e massa. É deveras importante saber como as variáveis de processo (temperatura, condições hidrodinâmicas, características das soluções e da membrana) influenciam no fluxo permeado de vapor de água através da membrana. Neste sentido, os fenômenos de transferência de massa e energia no processo de EO vêm sendo amplamente investigados (SHENG *et al.*, 1991; GOSTOLI, 1999; COUREL *et al.*, 2000; LAGANÀ *et al.*, 2000; CELERE &

GOSTOLI, 2002; ROMERO *et al.*, 2003; ALVES & COELHO, 2004; BABU *et al.*, 2005; CELERE & GOSTOLI, 2005; THANEDGUNBAWORN *et al.*, 2005).

Nesta parte do trabalho é apresentada a modelagem da transferência de massa e energia na EO. Com a simulação do modelo efetua-se a avaliação da influência de alguns parâmetros que não foram investigados experimentalmente. Além disso, procura-se obter os valores das concentrações de água e de solutos na interface das soluções com a membrana, bem como das temperaturas nestas regiões, o que amplia a compreensão dos fenômenos de polarização de concentração e temperatura.

4.2. TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Para a modelagem da transferência de massa no processo se utilizou a abordagem de *Stefan-Maxwell (SM)* (WESSELING e KRISHNA, 1990).

Nas condições de regime estabelecido de transferência de massa, a força motriz que age em uma espécie “i” é balanceada pelo atrito dessa espécie com as demais espécies presentes no sistema. A equação 4.1 apresenta a equação de SM na sua forma diferencial.

$$\frac{1}{\gamma_i x_i} \frac{d\gamma_i x_i}{dz} = \sum_j x_j \frac{v_j - v_i}{D_{ij}} \quad (4.1)$$

onde o lado esquerdo representa a força motriz que age na espécie “i”, e o lado direito as forças de atrito dessa espécie com as demais na direção em que ocorre a transferência. Nesta equação x_i é a fração molar de “i”; z é a direção em que ocorre a transferência, [m]; v_i é a velocidade do componente “i”, [m.s⁻¹]; v_j é a velocidade do componente “j”, [m.s⁻¹]; D_{ij} é o coeficiente de difusão de SM, [m².s⁻¹] e γ_i é o coeficiente de atividade da espécie “i”.

4.3. TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Apesar de a EO ser praticamente um processo de transferência de massa, a transferência de calor também deve ser considerada. De fato, o transporte de água

significa evaporação no lado da alimentação e condensação no lado extrator. Como uma consequência, uma diferença de temperatura é criada, a qual reduz a diferença de pressão de vapor através da membrana, isto é, a força motriz ao transporte de água.

Considerações feitas para a transferência de calor no estado estacionário para as mudanças de fase nos dois lados da membrana levam à seguinte expressão para o fluxo de calor através do sistema GOSTOLI (1999):

$$q = h_I \cdot (T_{I0} - T_{I\delta}) = h_m \cdot (T_{I\delta} - T_{I0}) + \lambda \cdot \frac{N_A}{\delta} = h_{II} \cdot (T_{II0} - T_{II\delta}) \quad (4.2)$$

onde T_{I0} e $T_{II\delta}$ são as temperaturas do seio das soluções de sacarose e NaCl, respectivamente (K); h_I e h_{II} são os coeficientes de transferência de calor na camada limite hidrodinâmica, das soluções de sacarose e salmoura [$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$]; h_m é o coeficiente de transferência de calor da membrana [$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$]; λ é o calor latente de vaporização da água (equação A.8, Anexo 2) [$J \cdot kgmol^{-1}$]; N é o fluxo de vapor de água [$kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$] e δ é a espessura da membrana [m].

4.4. APLICAÇÃO DO MODELO DE STEFAN-MAXWELL NO PROBLEMA DE EO

Em diversas aplicações, WESSELING e KRISHNA mostraram que a equação 4.1 pode ser simplificada aproximando-se o diferencial por diferenças, como pode ser observado na equação 4.3.

$$\frac{\Delta(\gamma_i x_i)}{(\gamma_i x_i)^*} = \sum_j \bar{x}_j \frac{\bar{v}_j - \bar{v}_i}{k_{ij}} \quad (4.3)$$

onde γ_i^* é o coeficiente de atividade do componente “i” na composição média; x_i^* é a fração molar média de “i”; \bar{v}_i é a velocidade média do componente “i”, [$m \cdot s^{-1}$]; \bar{v}_j é a velocidade média do componente “j”, [$m \cdot s^{-1}$] e k_{ij} é o coeficiente de transferência de massa de “i” em “j”, [$m \cdot s^{-1}$], definido pela razão entre o coeficiente de difusão e a espessura da camada limite.

No caso de solução ideal a equação 4.3 passa a ser expressa por:

$$\frac{\Delta(x_i)}{(x_i)^*} = \sum_j \bar{x}_j \frac{\bar{v}_j - \bar{v}_i}{k_{ij}} \quad (4.4)$$

Os fluxos das espécies podem ser calculados a partir das velocidades médias das mesmas no filme de espessura δ e da concentração média, através da seguinte equação:

$$N_i = \bar{V}_i \cdot \bar{C}_i = \bar{V}_i \cdot C \cdot \bar{x}_i \quad (4.5)$$

onde N_i é o fluxo molar da espécie “i”, [$\text{kgmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]; \bar{C}_i é a concentração molar média da espécie “i”, [$\text{kgmol} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] e C é a concentração molar total, [$\text{kgmol} \cdot \text{m}^{-3}$].

Para se efetuar a modelagem inicial da EO utilizando a abordagem de SM, utilizou-se as seguintes considerações:

1. A solução de sacarose e a salmoura (fase I e fase II) foram consideradas como soluções binárias – os compostos voláteis não foram considerados;
2. A membrana foi considerada hidrofóbica, microporosa, com porosidade ε_M e espessura δ_M , contendo um gás inerte em seu interior;
3. A transferência de massa ocorre unidirecionalmente, perpendicular à superfície da membrana.

Nas condições de regime estabelecido de transferência de massa, o perfil de concentração e potencial químico da água, nas três fases (alimentação – I, membrana – M e solução hipertônica - II) é representado na Figura 4.1.

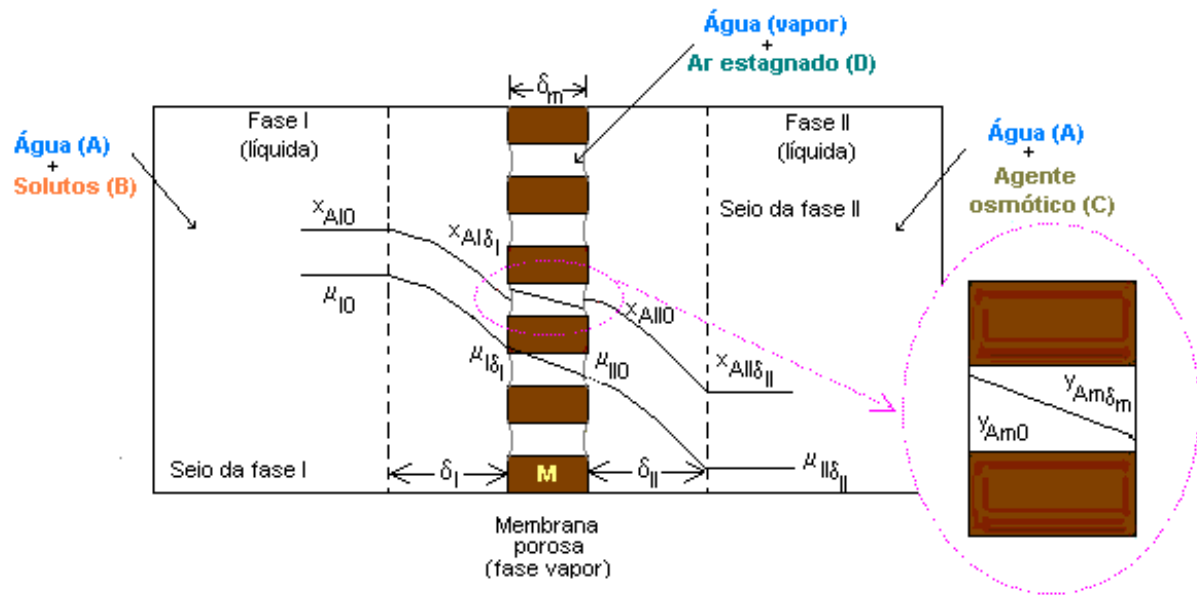


Figura 4.1 – Perfis de concentração e de potencial químico da água ao longo das fases no processo de Evaporação Osmótica.

As variáveis incógnitas em questão são as frações molares de água nas interfaces das fases I e II com a membrana, representadas por $x_{A\delta I}$ e $x_{A\delta II}$; as frações molares de vapor de água nas interfaces “membrana/fase I” e “membrana/fase II”, representadas por y_{Am0} e $y_{Am\delta}$, respectivamente, e as velocidades das moléculas de água nas três fases, representadas por V_{AI} , V_{AII} e V_{AM} . As frações molares de água no seio das duas soluções líquidas (x_{A10} e $x_{AII\delta II}$) são conhecidas. As espessuras das camadas polarizadas na fase I e II são representadas por δ_I e δ_{II} e da membrana por δ_M . Os símbolos “ μ ” representam os potenciais químicos nas fases.

4.4.1. Transferência de Massa na Fase I

Aplicando-se a equação de SM para a Fase I, água (A) e soluto (B), na forma de diferenças, obtém-se:

$$\frac{\Delta(\gamma_{AI}x_{AI})}{(\gamma_{AI}x_{AI})^*} = \frac{\bar{V}_{BI} - \bar{V}_{AI}}{k_{AB}} \quad (4.6)$$

onde:

$$\Delta(\gamma_{AI}x_{AI}) = (\gamma_{AI}x_{AI})_{\delta I} - (\gamma_{AI}x_{AI})_0 \quad (4.7)$$

$$\bar{X}_{BI} = \frac{X_{BI0} + X_{BI\delta l}}{2} \quad (4.8)$$

Considerando que o soluto não evapora, não existe fluxo deste através da membrana. Deve-se atentar para o fato de que as condições de operação do sistema devem ser adequadas, para que não haja a intrusão deste componente nos poros da membrana. A velocidade do soluto (\bar{V}_{BI}) é, portanto, igual a zero. A equação 4.6 passa a ser expressa por:

$$\frac{\Delta(\gamma_{AI}X_{AI})}{(\gamma_{AI}X_{AI})^*} = -\bar{X}_{BI} \frac{\bar{V}_{AI}}{k_{AB}} \quad (4.9)$$

4.4.2. Transferência de Massa na Fase Membrana (“M”)

Considera-se a fase membrana como ternária, constituída pelo vapor de água (A), membrana (M) e gás inerte (D), que pode ser representado por oxigênio. Nestas condições, a equação de SM, aplicada à água, será expressa por:

$$\frac{\Delta(\gamma_{AM}y_{AM})}{(\gamma_{AM}y_{AM})^*} = \bar{y}_{DM} \frac{\bar{V}_{DM} - \bar{V}_{AM}}{k_{AD}} + \bar{y}_{MM} \frac{\bar{V}_{MM} - \bar{V}_{AM}}{k_{AD}} \quad (4.10)$$

Quando os poros são relativamente grandes (como no caso de membranas de microfiltração) é possível desprezar o atrito das moléculas de vapor de água com as paredes dos poros, comparado ao atrito com as moléculas de gás inerte. Assim, a equação 4.10 passa a ser expressa por:

$$\frac{\Delta(\gamma_{AM}y_{AM})}{(\gamma_{AM}y_{AM})^*} = \bar{y}_{DM} \frac{\bar{V}_{DM} - \bar{V}_{AM}}{k_{AD}} \quad (4.11)$$

onde:

$$\Delta(\gamma_{AM}y_{AM}) = (\gamma_{AM}y_{AM})_{\delta M} - (\gamma_{AM}y_{AM})_0 \quad (4.12)$$

$$\bar{y}_{DM} = \frac{y_{DM0} + y_{DM\delta M}}{2} \quad (4.13)$$

Além disso, considerando o gás inerte pouco solúvel, ou insolúvel, nas fases líquidas, seu fluxo será nulo e, portanto, $\bar{V}_{DM} = 0$. A equação 4.11 passa a ser expressa por:

$$\frac{\Delta(\gamma_{AM} y_{AM})}{(\gamma_{AM} y_{AM})^*} = -\bar{y}_{DM} \frac{\bar{V}_{AM}}{k_{AD}} \quad (4.14)$$

4.4.3. Transferência de Massa na Fase II

A equação de SM para a Fase II, aproximada para diferenças, é apresentada pela equação 4.15. O índice “A” representa a água, “C” representa o agente osmótico e “II” representa a fase em questão. O asterisco no denominador representa a concentração média.

$$\frac{\Delta(\gamma_{AII} x_{AII})}{(\gamma_{AII} x_{AII})^*} = \bar{x}_{CII} \frac{\bar{V}_{CII} - \bar{V}_{AII}}{k_{AC}} \quad (4.15)$$

onde:

$$\Delta(\gamma_{AII} x_{AII}) = (\gamma_{AII} x_{AII})_{\delta II} - (\gamma_{AII} x_{AII})_0 \quad (4.16)$$

$$\bar{x}_{CII} = \frac{x_{CII0} + x_{CII\delta II}}{2} \quad (4.17)$$

Como o agente osmótico não evapora, não existe fluxo deste componente através da membrana. Deve-se atentar também para o fato de que as condições de operação do sistema devem ser adequadas, para que não haja a intrusão deste componente nos poros da membrana. Nas condições de regime estabelecido a velocidade do agente osmótico é, portanto, igual a zero. A equação 4.18 mostra a forma simplificada da equação 4.15.

$$\frac{\Delta(\gamma_{AII} x_{AII})}{(\gamma_{AII} x_{AII})^*} = -\bar{x}_{CII} \frac{\bar{V}_{AII}}{k_{AC}} \quad (4.18)$$

Analisando-se o sistema composto pelas equações 4.9, 4.14 e 4.18, se observa que existem sete variáveis incógnitas, que são $x_{AI\delta}$, y_{AM0} , $y_{AM\delta}$, x_{AII0} , \bar{V}_{AI} , \bar{V}_{AII} e

\bar{v}_{AM} , e seriam necessárias ainda mais quatro equações para a solução do sistema.

Mas \bar{v}_{AI} , \bar{v}_{AII} e \bar{v}_{AM} podem ser traduzidas em fluxo, multiplicando-as pela concentração de água da fase em questão.

$$N_{AI} = \bar{v}_{AI} \cdot C_{AI} \quad (4.19)$$

$$N_{AM} = \bar{v}_{AM} \cdot C_{AM} \quad (4.20)$$

$$N_{AII} = \bar{v}_{AII} \cdot C_{AII} \quad (4.21)$$

Como se está considerando regime estacionário, o fluxo molar de água, nas fases líquidas, deve ser exatamente igual. Já o fluxo de vapor de água na membrana deverá ser maior, para compensar a menor área de passagem através desta, então corrige-se o fluxo na membrana, multiplicando pela sua porosidade, ou seja:

$$N_{AI} = N_{AII} = \varepsilon_M N_{AM} \Rightarrow C_{AI} \bar{x}_{AI} \bar{v}_{AI} = C_{AII} \bar{x}_{AII} \bar{v}_{AII} = \varepsilon_M C_{AM} \bar{x}_{AM} \bar{v}_{AM} \quad (4.22)$$

onde N_{AI} é o fluxo molar de água através da fase I, [$\text{kgmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$]; N_{AII} é o fluxo molar de água através da fase II, [$\text{kgmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$]; N_M é o fluxo molar de água através da fase "M", [$\text{kgmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$] e ε_M é a porosidade da membrana, [adimensional].

Desta forma, ao invés de 7 incógnitas, ficaram somente 5 no sistema. A equação 4.2, para a transferência de calor, composta por duas igualdades, gerando duas equações, completa o sistema de 5 equações e cinco incógnitas, e as variáveis podem então ser determinadas.

Na equação 4.22 a concentração do gás inerte no interior dos poros é determinada assumindo gás ideal, podendo ser calculada pela equação A.21 do Anexo 2.

A relação entre as concentrações nas fases líquidas e gás podem ser obtidas através da hipótese de equilíbrio termodinâmico nas interfaces “fase I/membrana” e “membrana/fase II”.

Equilíbrio Líquido-Vapor nas Interfaces

Através da igualdade de potencial químico das fases líquidas (μ_i^I e μ_i^{II}) e da fase vapor na membrana (μ_i^M), pode-se escrever as seguintes equações (SMITH e van NESS, 1987):

$$y_{AM0} = \frac{x_{A\delta I} \cdot \gamma_{A\delta} \cdot p_{i\delta}^{sat}(T)}{p_I} \quad (4.23)$$

$$y_{AM\delta_M} = \frac{x_{AII0} \cdot \gamma_{AII\epsilon} \cdot p_{II0}^{sat}(T)}{p_{II}} \quad (4.24)$$

onde y_A é a fração molar de vapor de água; x_A é a fração mássica de água; γ_A é o coeficiente de atividade da água no líquido; p^{sat} é a pressão de saturação e p é a pressão do sistema.

As expressões para o cálculo da pressão de saturação da água e para o cálculo do coeficiente de atividade nas soluções de suco e osmótica são encontradas no Anexo 2 (equações A.1, A.2 e A.3).

4.5. COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

4.5.1. Fases Líquidas

Para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa (k) através do filme, nas fases líquidas, encontrados nas equações 4.9, 4.14 e 4.18, algumas expressões são propostas na literatura. A expressão dada pela equação 4.25 apresenta o cálculo de k como uma função do coeficiente de difusão e da espessura do filme.

$$k_{ij} = \frac{D_{ij}}{\delta} \quad (4.25)$$

onde δ é a espessura do filme, [m].

Os coeficientes de transferência de massa podem ser obtidos através de correlações empíricas. Nestas correlações, o coeficiente de transferência de massa, expresso pelo número de Sherwood (Sh), é uma função dos números adimensionais de Reynolds (Re) e Schmidt (Sc). O número de Sh pode ser interpretado como o gradiente de concentração adimensional na camada limite, já o número de Re como a razão entre as forças de inércia e viscosas e o número de Sc como a razão entre as difusividades de momento e de massa (INCROPERA & DE WITT, 2002).

$$Sh = A \cdot Re^\alpha \cdot Sc^\beta \quad (4.26)$$

onde A, α e β são as constantes, determinadas experimentalmente.

Os números adimensionais podem ser calculados como segue:

$$Sh = \frac{k_L \cdot d_h}{D_{iw}} \quad (4.27)$$

$$Re = \frac{v \cdot d_h \cdot \rho}{\mu} \quad (4.28)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{iw}} \quad (4.29)$$

onde o subscrito “i” representa a sacarose ou NaCl; k_{Li} é o coeficiente de transferência de massa [$m \cdot s^{-1}$]; d_h é o diâmetro hidráulico [m]; D_{iw} é o coeficiente de difusão de “i” na água [$m^2 \cdot s^{-1}$]; v é a velocidade de escoamento da solução [$m \cdot s^{-1}$]; ρ é a densidade dos líquidos [$kg \cdot m^{-3}$] e μ é a viscosidade [Pa.s].

4.5.1.1. Transferência de massa no interior das fibras

Quando uma solução está escoando dentro de uma fibra, apesar da distribuição das fibras no módulo, a transferência de massa pode ser derivada por analogia entre a transferência de massa e calor. Logo, a expressão utilizada para o número de Sherwood, em escoamento dentro da fibra, é dada pela equação 4.30.

$$Sh = 1,86 \cdot \left(Re \cdot Sc \cdot \frac{d_h}{L} \right)^{1/3} \quad (4.30)$$

Esta expressão pode ser utilizada quando o número de Grashof ($Gz = Re \cdot Pr \cdot \frac{d_h}{L} \geq 100$) for maior ou igual a 100. Se o número de Grashof for menor do que 100, a equação 4.31 é utilizada para Sh. O número de Grashof pode ser interpretado fisicamente como um grupo adimensional que representa a relação entre as forças de empuxo e as forças viscosas. Este número desempenha um papel semelhante ao do número de Reynolds na convecção forçada, sendo usado como critério para a transição da camada limite laminar para turbulenta (HOLMAN, 1983).

$$Sh = 3,66 + \frac{0,085 \cdot Gz m}{1 + 0,047 \cdot Gz m^{\frac{2}{3}}} \quad (4.31)$$

4.5.1.2. Transferência de massa na carcaça do módulo

A transferência de massa na carcaça dos módulos de fibras ocas se comporta de maneira diferente devido ao empacotamento aleatório das fibras, portanto, com diferentes turbulências em diferentes locais da carcaça (COSTELLO *et al.*, 1993; GAWRONSKI & WRZESINSKA, 2000; WU & CHEN, 2000; LIPNIZKI & FIELD, 2001). Estudos sobre transferência de massa na carcaça de módulos de fibras ocas em microfiltração e ultrafiltração mostraram que a densidade de empacotamento (ϕ) das fibras afeta a transferência de massa nesta região. Entretanto, a tendência e a magnitude do efeito da densidade de empacotamento difere de um módulo para outro.

COSTELLO *et al.* (1993) e GAWRONSKI & WRZESINSKA (2000) observaram efeito negativo da densidade de empacotamento na transferência de massa. YANG & CUSSLER (1986) e LIPNIZKI & FIELD (2001) mostraram um pequeno ou nenhum efeito na densidade de empacotamento na carcaça. Dentre as expressões propostas na literatura, decidiu-se utilizar a correlação proposta por YANG & CUSSLER, 1986.

Partindo da consideração de que a densidade de empacotamento da carcaça não possui efeito na transferência de massa, a expressão utilizada para o cálculo do número de Sherwood na carcaça é dada pela equação 4.32.

$$Sh = 1,25 \cdot \left(Re \cdot \frac{d_h}{L} \right)^{0,93} \cdot Sc^{0,33} \quad (4.32)$$

4.5.2. Membrana

Quando o tamanho do poro é grande em relação ao livre percurso médio das moléculas de vapor de água, diz-se que o mecanismo é o de difusão molecular, ou seja, o principal componente do atrito é o choque das moléculas de vapor de água com as moléculas do gás estagnado. O coeficiente de transferência de massa do vapor de água no gás estagnado pode ser expresso por:

$$k_{w-g} = \frac{D_{w-g}}{\delta} \quad (4.33)$$

onde k_{w-g} é o coeficiente de transferência de massa de vapor de água no gás [$m^{-1}.s^{-1}$]; D_{w-g} é o coeficiente de difusão do vapor de água no gás [$m^2.s^{-1}$] e δ é a espessura da membrana, [m].

4.6. COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Os coeficientes de transferência de calor das fases líquidas, utilizados na equação 4.2 podem também ser obtidos através de correlações empíricas, análogas as equações de transferência de massa. Nestas correlações, o coeficiente de transferência calor, expresso pelo número de Nusselt (Nu), é uma função dos números adimensionais de Reynolds (Re) e Prandtl (Pr). O número de Nusselt é equivalente ao número de Sherwood.

$$Nu = A \cdot Re^\alpha \cdot Pr^\beta \left(\frac{\mu_s}{\mu_m} \right)^\chi \quad (4.34)$$

onde A, α , β e χ são constantes, determinadas experimentalmente; μ_s e μ_m são as viscosidades do seio da solução e do filme na interface com a membrana.

Os números adimensionais podem ser calculados como segue:

$$Nu_i = \frac{h \cdot d_h}{k} \quad (4.35)$$

$$Pr_i = \frac{c_p \cdot \mu}{k} \quad (4.36)$$

onde h , k e c_p (ver equação A.9 do Anexo 2) são o coeficiente de transferência de calor [$W.m^{-2}.K^{-1}$], a condutividade térmica [$W.m^{-1}.K^{-1}$] e a capacidade calorífica da solução [$J.kgmol^{-1}.K^{-1}$], respectivamente.

4.6.1. Transferência de calor no interior das fibras

A correlação empírica proposta por Sieder e Tate para transferência de calor em escoamento laminar no interior de tubos horizontais (HOLMAN, 1983) foi utilizada para a transferência de calor dentro das fibras. Esta correlação é análoga à equação 4.30, para transferência de massa, tendo-se, ao invés de Sh , o número de Nusselt (Nu), que pode ser interpretado como o gradiente de temperatura adimensional na camada limite.

$$Nu = 1,86 \cdot \left(Re \cdot Pr \cdot \frac{dh}{L} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_m} \right)^{0,14} \quad (4.37)$$

onde Re e Pr (razão entre as difusividades de momento e térmica) são os números adimensionais de Reynolds e Prandtl; dh é o diâmetro hidráulico da fibra [m]; L é o comprimento da fibra [m]; μ é a viscosidade do seio da solução [mPa] e μ_m é a viscosidade na camada limite próxima à membrana [$Pa.s$].

Esta correlação é válida quando $Gz \geq 100$. Quando $Gz < 100$, a correlação válida é a seguinte:

$$Nu = 3,66 + \frac{0,085 \cdot Gz}{1 + 0,047 \cdot Gz^{2/3}} \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_m} \right)^{0,14} \quad (4.38)$$

4.6.2. Transferência de calor na carcaça do módulo

Da mesma forma que para chegar à expressão para o cálculo do número de Nusselt dentro das fibras, para se chegar ao Nu na carcaça foi necessário realizar uma analogia com o número de Sherwood, para a transferência de massa:

$$Nu = 1,25 \cdot \left(Re \cdot \frac{d_h}{L} \right)^{0,93} \cdot Pr^{0,33} \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_m} \right)^{0,14} \quad (4.39)$$

4.6.3. Coeficiente de transferência de calor da membrana

O cálculo do coeficiente de calor da membrana leva em consideração a condutividade térmica do material que compõe a membrana, que encontra-se tabelado na literatura, e do gás que está contido em de seus poros (GOSTOLI, 1999; COUREL *et al.*, 2000). A expressão para o cálculo do coeficiente de transferência de calor (h_m) é dada pela equação 4.40.

$$h_m = \frac{(1-\varepsilon) \cdot k_{PP} + \varepsilon \cdot k_{gás}}{\delta} \quad (4.40)$$

onde h_m é dado em $[J \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}]$, ε é a porosidade da membrana, k_{PP} e $k_{gás}$ são as condutividades térmicas do polipropileno e do gás, dadas em $[J \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}]$.

As expressões para o cálculo das condutividades térmicas do gás contido na membrana estão no item 16 do Anexo 2.

4.7. RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE EO UTILIZANDO O MODELO DE SM

A simulação da transferência de massa e energia no processo de EO foi realizada utilizando o *software* MathCad 11. Para as equações lineares é utilizado o método de resolução linear. Para as equações quadráticas, o método utilizado é o quadrático. Para outras funções não-lineares, utiliza-se o Gradiente Conjugado, e, caso este método não atinja convergência, usa-se o Levenberg-Marquadt ou Quasi-Newton.

As expressões para o cálculo dos dados de entrada do modelo podem ser encontradas no Anexo 2. Todas as simulações, com exceção daquelas em que o objetivo era avaliar a influência da porosidade da membrana, foram realizadas com porosidade igual a 0,2. Da mesma forma, a espessura da membrana utilizada foi a

real, de $0,5 \times 10^{-3}$ m, exceto nas simulações nas quais o objetivo era avaliar a influência desta variável.

A simulação do processo visa obter informações que não puderam ser obtidas experimentalmente, como, por exemplo, as frações e temperaturas nas interfaces das fases líquidas com a membrana e a influência das características da membrana no fluxo, como porosidade e espessura.

Inicialmente, foi realizada a validação do modelo, confrontando os resultados da simulação com os dados experimentais. Outras simulações foram realizadas com a finalidade de verificar a influência das variáveis de processo no fluxo permeado, como a concentração das soluções, temperatura de operação e hidrodinâmica. Com isto foi possível avaliar os efeitos das polarizações de concentração e temperatura.

4.7.1. Validação do modelo

Foi realizada a simulação do modelo utilizando os mesmos valores das variáveis que foram empregados experimentalmente, em testes à temperatura ambiente (25°C). Da mesma forma que para os testes experimentais, foi realizada simulação para as duas configurações: *configuração 1*, onde a alimentação da solução de sacarose é realizada dentro das fibras, e *configuração 2*, onde a alimentação de salmoura é realizada dentro das fibras. Os resultados destas simulações podem ser observados nas Figuras 4.2 e 4.3.

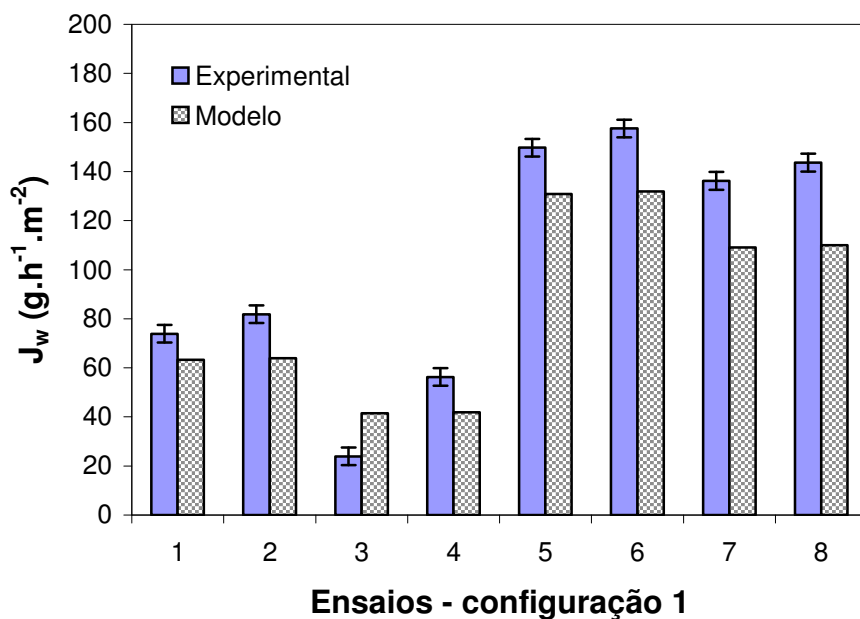


Figura 4.2. Comparação entre os resultados da simulação e os testes experimentais – configuração 1. *Solução de sacarose alimentada dentro das fibras, operação isotérmica, 25°C*

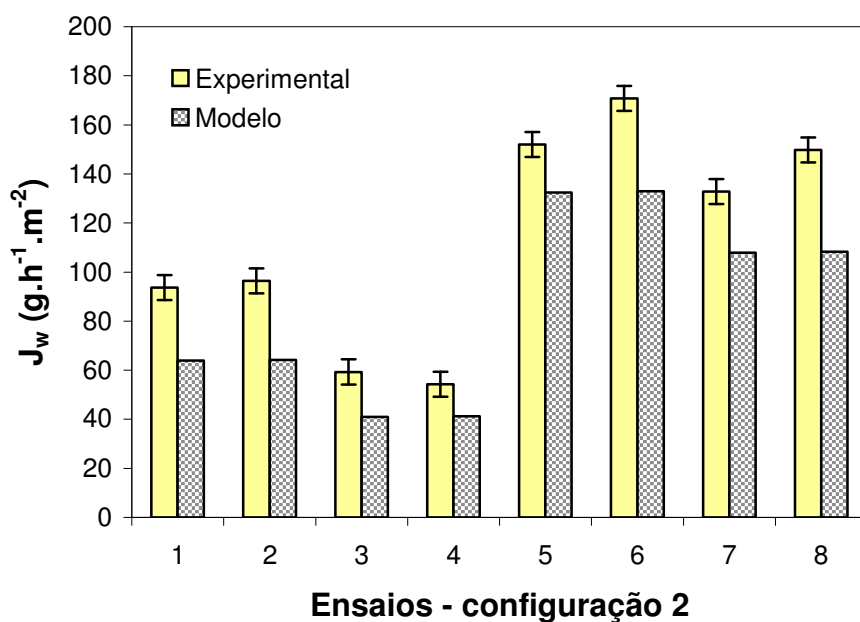


Figura 4.3. Comparação entre os resultados da simulação e os testes experimentais – configuração 2. *Salmoura alimentada dentro das fibras, operação isotérmica, 25°C*

Observa-se através das Figuras 4.2 e 4.3 que os resultados simulados tiveram o mesmo comportamento dos resultados experimentais. O modelo não se mostrou muito sensível à variações na velocidade de escoamento dentro da fibra, e os resultados de fluxo permeado para simulações com velocidade mais elevada foram

quase que imperceptivelmente maiores. Isto está de acordo com os dados experimentais, que mostraram comportamento parecido, ou seja, os percentuais de acréscimo de fluxo as maiores velocidades de escoamento foram de no máximo 11%.

4.7.2. Influência da concentração de sacarose

Foram realizadas algumas simulações para verificar a influência da concentração de sacarose no fluxo de água, bem como os efeitos da polarização de concentração.

A Figura 4.4 mostra a variação da força motriz (diferença de pressão de vapor nas interfaces da membrana) e da atividade de água da solução de sacarose, em função da variação da concentração de sacarose na alimentação. Na simulação, a alimentação da solução de sacarose é realizada dentro das fibras com uma vazão de 43 L.h^{-1} e a concentração da salmoura foi mantida constante, em 20% m/m. Ambas as soluções alimentadas à 25°C .

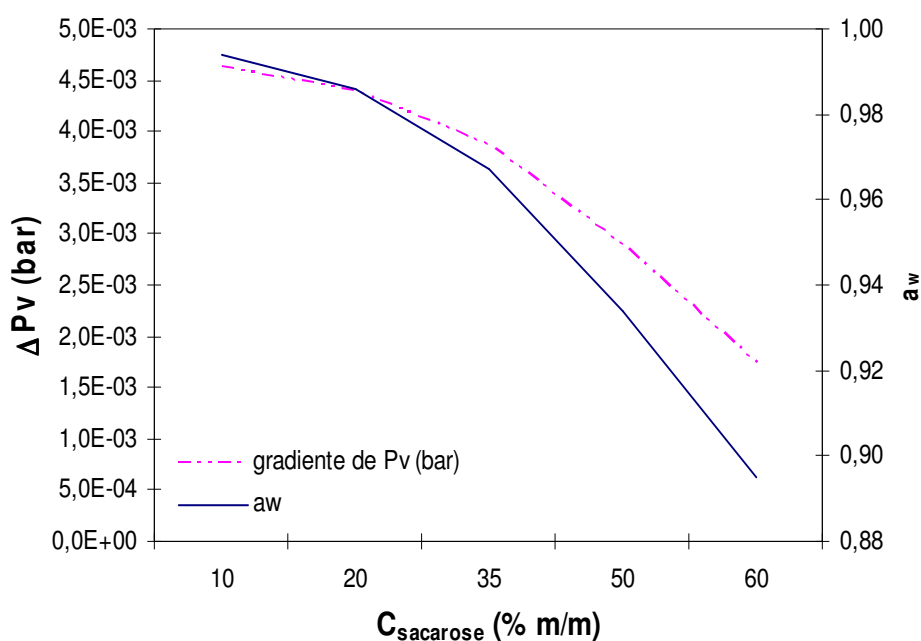


Figura 4.4. Variação da força motriz e da atividade de água na solução de sacarose em função da concentração de sacarose na alimentação. Operação isotérmica, 25°C ; vazão de alimentação da solução de sacarose no interior das fibras = 43 L.h^{-1} ; concentração de NaCl na alimentação mantida constante: 20% m/m

Pode ser observado através da Figura 4.4 que a diferença de pressão entre as duas interfaces da membrana decai (62%) com o aumento da concentração de

sacarose, e, conseqüentemente, fluxos menores são obtidos, como fora anteriormente detectado, através de ensaios experimentais. A atividade de água na solução também decai com o aumento da concentração de sacarose empregada, mas de uma forma bem menos acentuada (aproximadamente 10%).

O modelo permitiu também calcular o efeito combinado da concentração de sacarose no seio da solução de alimentação e da temperatura de operação do sistema sobre a diferença de pressão de vapor entre as duas interfaces da membrana. Os valores de fluxo permeado também foram obtidos para as mesmas condições. Com relação à temperatura de operação, foram realizadas simulações com sistema isotérmico, operando à 25°C, e também com o sistema operando com diferença de temperatura entre a solução de sacarose e a salmoura. A concentração e temperatura da salmoura foram mantidas constantes em 20% m/m e 15°C, respectivamente. A vazão de alimentação da solução de sacarose, no interior das fibras, foi mantida constante em 43 L.h⁻¹. Os resultados podem ser observados na Figura 4.5, onde as linhas pontilhadas representam os resultados de fluxo e as linhas cheias representam os resultados de ΔP_v .

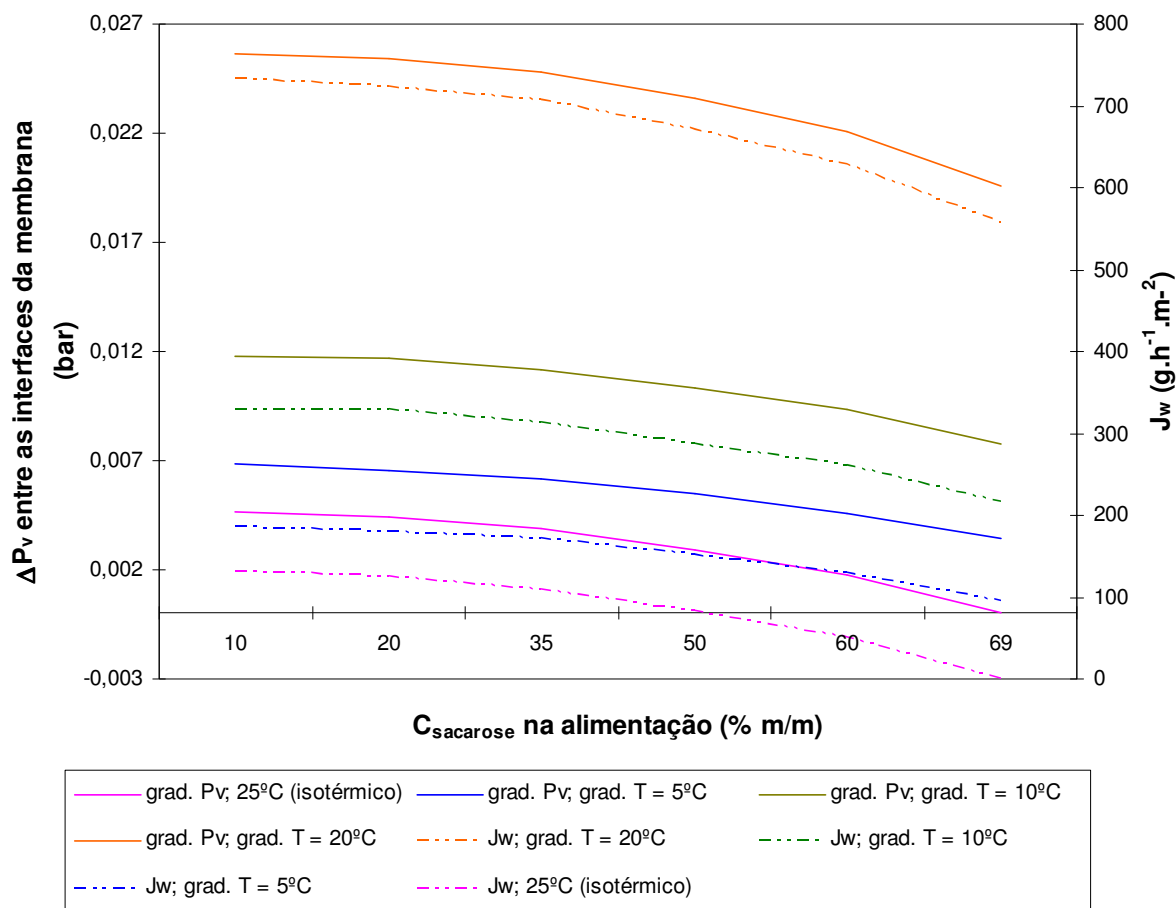


Figura 4.5. Comportamento da diferença de pressão de vapor entre as interfaces da membrana e do fluxo permeado em função da concentração de sacarose e da temperatura de operação. *Vazão de alimentação da solução de sacarose no interior das fibras = 43 L.h⁻¹; concentração de NaCl na alimentação mantida constante: 20% m/m; nas simulações com diferença de temperatura entre as soluções, a salmoura tinha temperatura constante de 15°C*

Pode ser observado através da Figura 4.5 que o fluxo permeado diminui com a redução da temperatura de alimentação de sacarose, associada com o aumento de concentração da alimentação. Fluxos permeados reduzidos são encontrados operando-se o sistema isotermicamente na temperatura de 25°C, chegando a ser nulo quando é atingida uma concentração de 69% m/m de sacarose. Isto justifica o emprego de diferença de temperatura entre as soluções, observando-se aumento considerável nos valores de fluxo quando foi empregada uma diferença de temperatura de 20°C.

4.7.3. Influência da concentração de NaCl

A influência da concentração de NaCl também foi avaliada. A Figura 4.6 mostra o perfil da força motriz e da atividade de água em função da concentração de NaCl na salmoura. As condições de simulação são as seguintes: solução de 10% m/m de sacarose alimentada no interior das fibras com uma vazão de 43 L.h^{-1} , com operação isotérmica em 25°C .

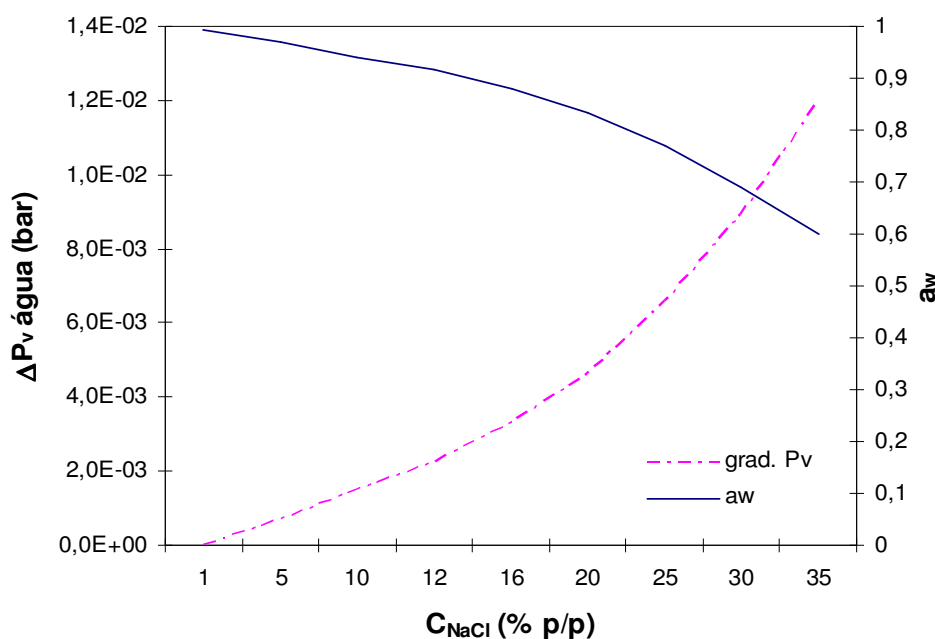


Figura 4.6. Variação da força motriz e da atividade de água da solução de NaCl em função da concentração de NaCl na alimentação. Operação isotérmica, 25°C ; vazão de alimentação da solução de sacarose no interior das fibras = 43 L.h^{-1} ; concentração de sacarose na alimentação mantida constante: 10% m/m

Na Figura 4.6, pode-se notar que a atividade de água na solução salina, na faixa empregada, varia mais acentuadamente do que na solução de sacarose, decaindo cerca de 35%, entre concentrações de 12 e 35% m/m de NaCl. Ao contrário do que se observa analisando os resultados para a sacarose, a medida que a concentração de NaCl aumenta na alimentação, maior é a diferença de pressão de vapor obtida entre as interfaces da membrana, para uma concentração constante de sacarose de 10% m/m. Isto mostra o efeito positivo que o aumento da concentração de sal promove no fluxo permeado, justamente porque gera um aumento da diferença da pressão de vapor entre as interfaces da membrana. Como a atividade de água toma valores menores com maiores concentrações de sal, a pressão de vapor de água na interface da salmoura com a membrana torna-se cada vez menor, promovendo

aumentos na diferença de pressão de vapor em 430%, quando eleva-se a concentração de NaCl na alimentação de 12 a 35% m/m. Estes resultados ilustram a extrema importância desta variável para o processo.

A Figura 4.7 mostra que para concentrações maiores de sacarose, como 60% m/m, ou seja, condições equivalentes ao final do processo de concentração, concentrações de sal abaixo de 16% m/m não são mais suficientes para que o fluxo de água siga no sentido esperado. Nota-se então a importância de trabalhar com concentrações mais altas de sal, e, além disso, a importância de manter este teor constante ao longo do processo de concentração.

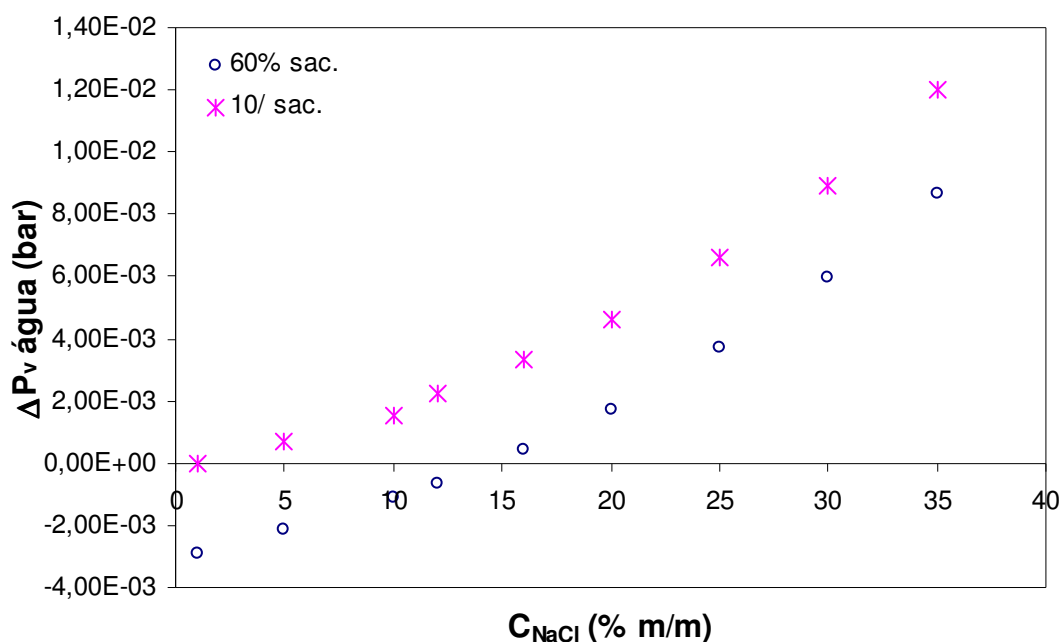


Figura 4.7. Influência da concentração de NaCl na força motriz, para concentração de 10 e 60% m/m de sacarose. *Operação isotérmica, 25°C; vazão de alimentação da solução de sacarose no interior das fibras = 43 L.h⁻¹*

4.7.3.1. Polarização de concentração

A polarização de concentração, como já dito anteriormente, causa uma diminuição no fluxo permeado, pois diminui a força motriz ao transporte. Através da simulação do processo foi possível avaliar o efeito da hidrodinâmica das soluções na polarização de concentração, e os resultados podem ser observados nas próximas quatro figuras.

As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam os resultados das simulações, para operação isotérmica e com gradiente de temperatura, respectivamente, variando a vazão de

alimentação da solução de sacarose nas fibras, nos valores de 10, 43 e 200 L.h⁻¹ (correspondentes às velocidades de 0,07; 0,30 e 1,37 m.s⁻¹). Já nas Figuras 4.10 e 4.11 são apresentados os resultados para a salmoura, só que alimentada na carcaça, nas duas operações, com vazões de 21, 39,5 e 100 L.h⁻¹ (correspondentes às velocidades de 0,05; 0,10 e 0,25 m.s⁻¹). Na simulação da polarização de concentração devido ao aumento da solução de sacarose, foi utilizada concentração de 20% m/m de NaCl, e na simulação da polarização de concentração pelo aumento da concentração de NaCl, a concentração de sacarose foi mantida constante em 10% m/m.

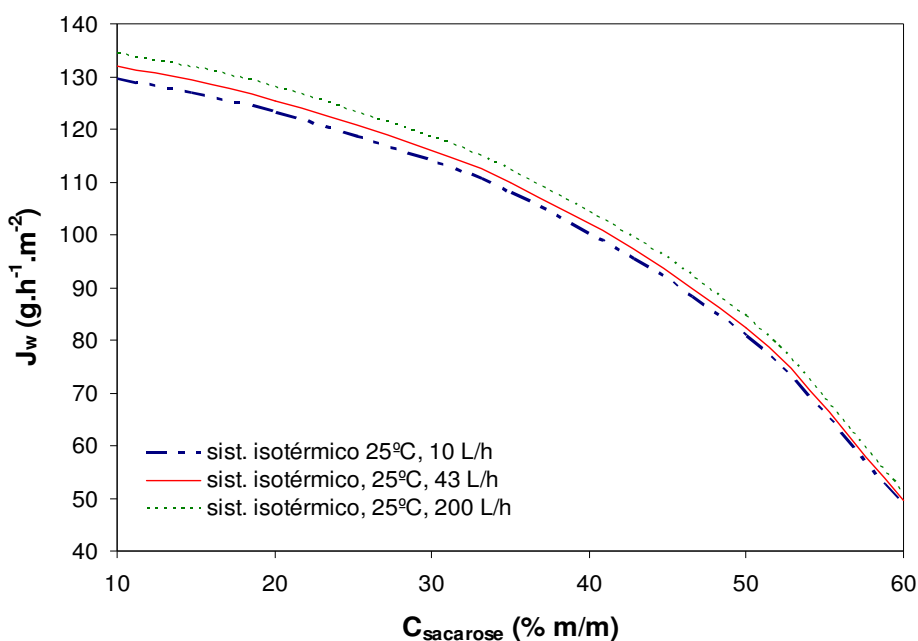


Figura 4.8. Influência da vazão de alimentação da solução de sacarose no fluxo permeado - sistema isotérmico, 25°C. Alimentação da solução de sacarose no interior das fibras; concentração de NaCl: 20% m/m

A Figura 4.8 mostra que, em operação isotérmica, a variação da vazão de alimentação dentro da fibra pouco afeta o fluxo permeado. Já na Figura 4.9 percebe-se que fluxos maiores foram obtidos com vazões mais elevadas. Isto porque a polarização de concentração, quando a operação não é isotérmica, é mais acentuada devido aos maiores fluxos permeados. Mesmo assim, o incremento nos valores de fluxo só é considerável quando empregada vazão de 200 L.h⁻¹, valor que nem sempre poderá ser atingido, dependendo da configuração do módulo. Vazões muito elevadas no interior das fibras, se não forem compensadas por vazões também elevadas na carcaça, podem promover um gradiente de pressão entre os dois lados da membrana, suficientemente grande para promover intrusão de líquido e solutos no interior dos poros.

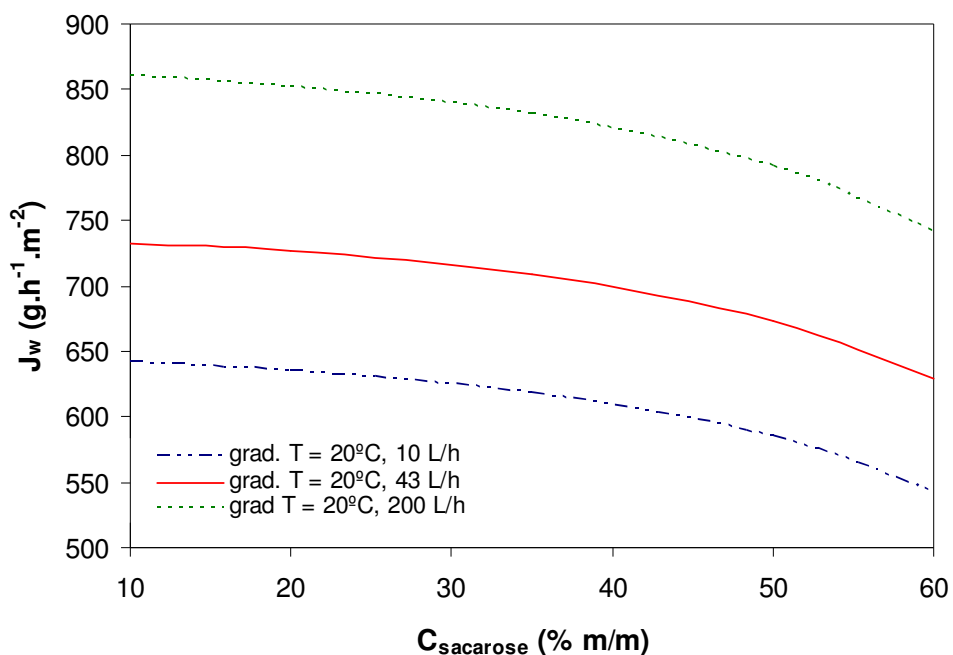


Figura 4.9. Influência da vazão de alimentação da solução de sacarose no fluxo permeado – com gradiente de temperatura. Alimentação da solução de sacarose no interior das fibras; concentração de NaCl: 20% m/m

Já no caso da salmoura, a vazão de alimentação através da carcaça não mostra influencia significativa, para nenhuma das duas operações, o que pode ser verificado através das Figuras 4.10 e 4.11. Como a densidade de empacotamento é baixa, o efeito da polarização de concentração se torna menos pronunciado e, desta forma, não se justifica empregar altas vazões de alimentação para a solução que escoar pela carcaça. Isto explica a utilização de uma única vazão de alimentação para a carcaça, como foi feito nos testes experimentais descritos no Capítulo 3.

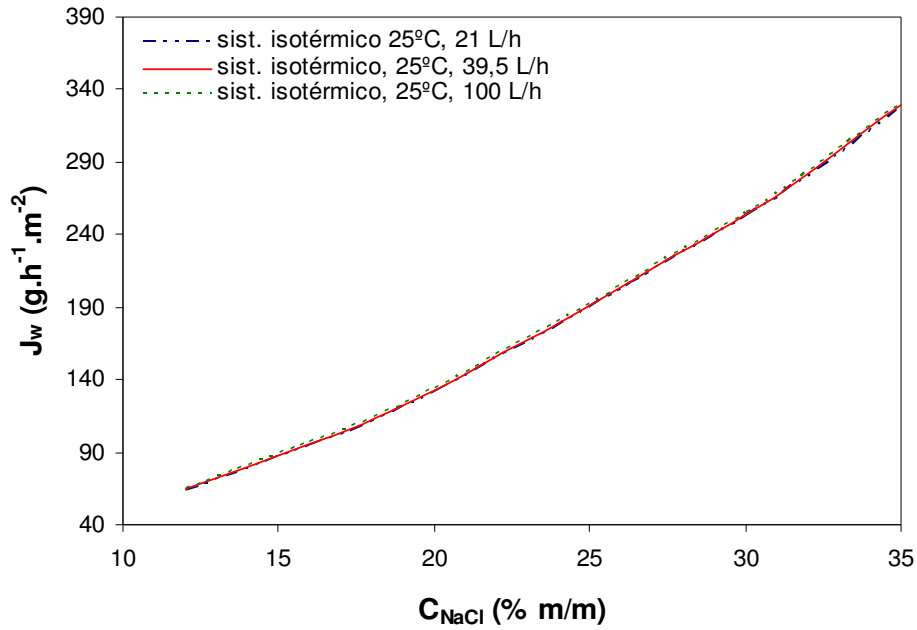


Figura 4.10. Influência da vazão de alimentação da salmoura no fluxo permeado – operação isotérmica. *Alimentação da salmoura na carcaça; concentração de sacarose: 10% m/m*

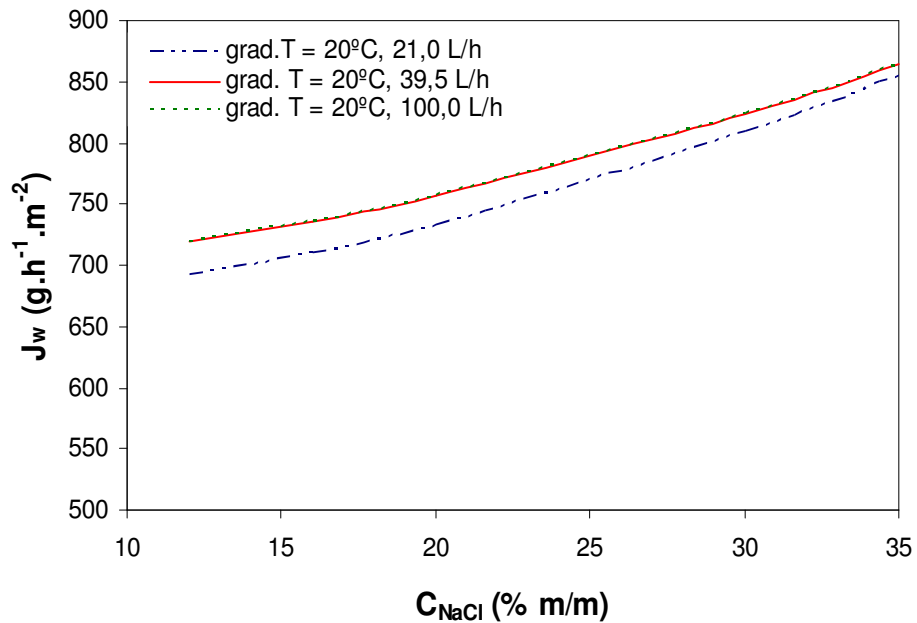


Figura 4.11. Influência da vazão de alimentação da salmoura no fluxo permeado – com gradiente de temperatura. *Alimentação da salmoura na carcaça; concentração de sacarose: 10% m/m*

4.7.4. Influência da temperatura de operação do sistema

A temperatura é, como já dito anteriormente, uma variável de extrema importância ao processo. Mesmo operando o sistema isotermicamente, maiores temperaturas irão promover um aumento considerável no fluxo permeado de vapor de água através da membrana. Pode-se observar isto através da Figura 4.12.

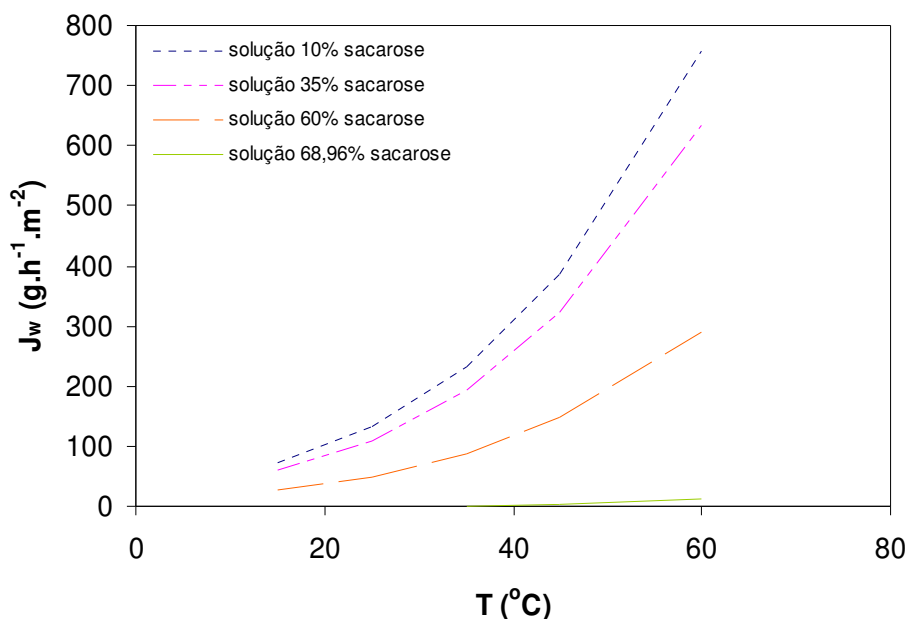


Figura 4.12. Influência da temperatura de operação no fluxo de vapor de água para diferentes concentrações de sacarose. Operação isotérmica, 25°C; vazão de alimentação da solução de sacarose no interior das fibras = 43 L.h⁻¹; concentração de NaCl: 20% m/m

Na Figura 4.12 pode-se observar que quando utilizadas temperaturas mais elevadas, maiores fluxos são obtidos, pois a pressão de vapor de água cresce com o aumento da temperatura, logo, há um aumento da força motriz. Deve-se ressaltar que a operação isotérmica, mesmo que em temperaturas mais elevadas, não é a melhor alternativa, pois o gradiente de temperatura, inverso ao gradiente de concentração, continua existindo. Isto quer dizer que, promovendo um aumento na temperatura da solução de sacarose e uma redução na temperatura da salmoura, pode-se chegar a valores mais elevados de fluxo e o processo terá assim uma maior produtividade. A Figura 4.13 mostra efeito obtido sobre o fluxo permeado com o uso de um gradiente de temperatura entre as soluções, para membranas com três diferentes porosidades. Estas curvas são confrontadas com os dados experimentais. Para estas simulações, a temperatura da salmoura foi fixada em 15°C, e as concentrações de sacarose e NaCl eram fixas, de 10 e 20% m/m, respectivamente.

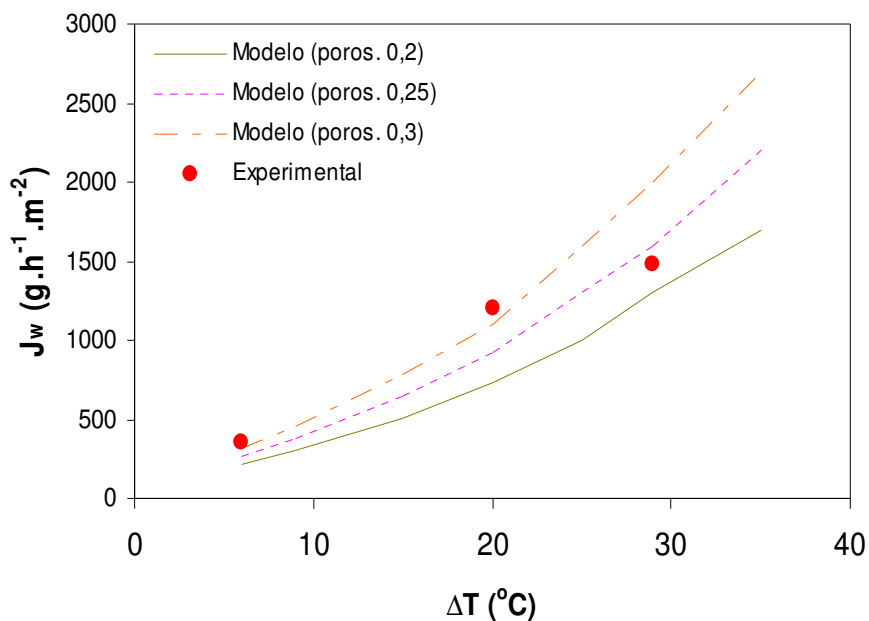


Figura 4.13. Influência do emprego de um gradiente de temperatura entre as soluções no fluxo de vapor de água para membranas com diferentes porosidades *Vazão de alimentação da solução de 10% m/m de sacarose no interior das fibras = 43 L.h⁻¹; concentração de NaCl: 20% m/m*

A Figura 4.13, além de mostrar fluxos permeados mais elevados quando opera-se com gradientes de temperatura entre as soluções, mostra também a sensibilidade do modelo à porosidade da membrana, variável de valor desconhecido e estipulada até agora em 0,2. Através desta figura, conclui-se que a membrana utilizada provavelmente tem porosidade entre 0,2 e 0,3, pois a curva com os dados experimentais está dentro desta faixa. Este valor é compatível com os usualmente descritos para membranas de microfiltração.

4.7.4.1. Polarização de temperatura

Através do modelo proposto foi também possível simular a polarização de temperatura nas interfaces da membrana com as fases líquidas. A Figura 4.14 mostra a diferença entre a temperatura na interface da membrana com a solução de sacarose (T_{1M}) e a temperatura na interface da membrana com a salmoura (T_{2M}), em função da temperatura das soluções, em operação isotérmica.

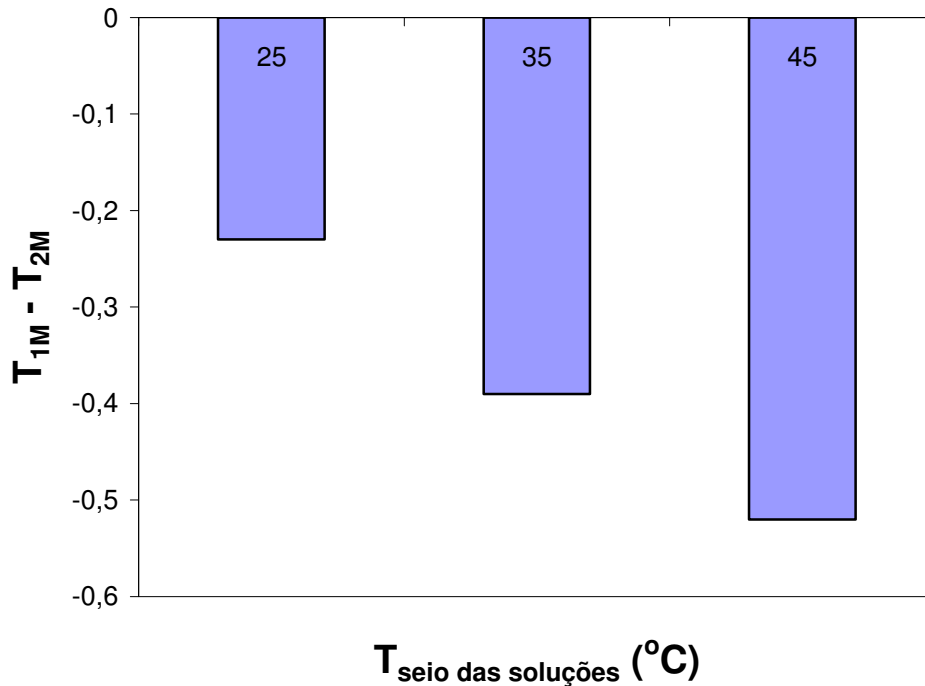


Figura 4.14. Polarização de temperatura nas interfaces com a membrana em função da temperatura das soluções – sistema isotérmico. *Vazão de alimentação da solução de 10% m/m de sacarose no interior das fibras = 43 L.h⁻¹; concentração de NaCl: 20% m/m; T_{1M}: temperatura da interface da solução de sacarose com a membrana; T_{2M}: temperatura da interface da salmoura com a membrana*

Pode-se observar na Figura 4.14 que, para operação isotérmica, o gradiente de temperatura é inverso ao gradiente de concentração. Isto comprova o que foi dito anteriormente e justifica a utilização de um gradiente de temperatura entre as soluções que acompanhe o gradiente de concentração. O resultado da simulação para este tipo de operação pode ser observado na Figura 4.15, onde T₁ e T₂ são as temperaturas no seio das soluções de sacarose e NaCl, respectivamente.

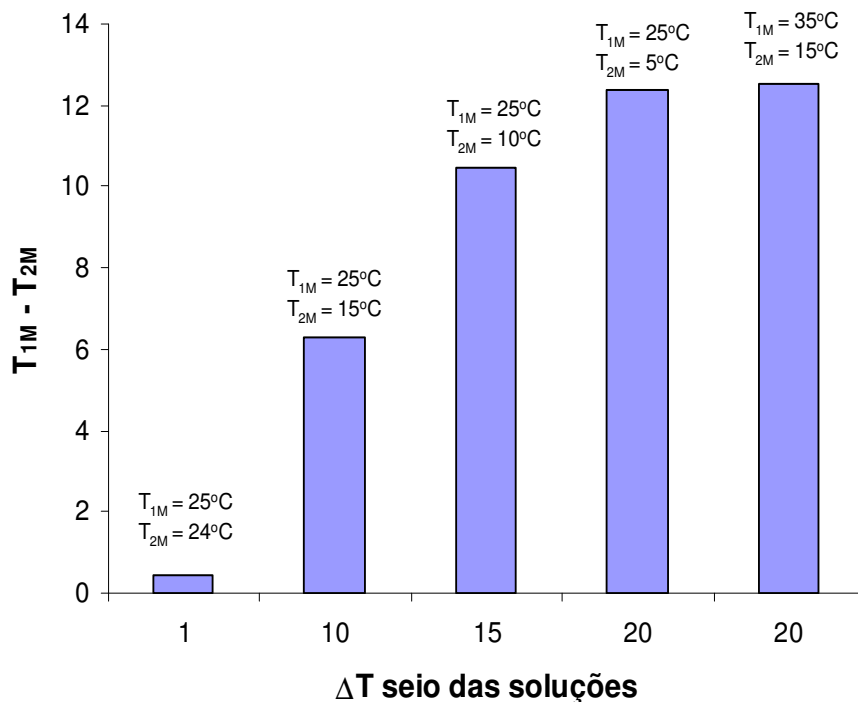


Figura 4.15. Polarização de temperatura nas interfaces com a membrana em função da diferença de temperatura entre as soluções; Vazão de alimentação da solução de 10% m/m de sacarose no interior das fibras = 43 L.h^{-1} ; concentração de NaCl: 20% m/m; T_{1M} : temperatura da interface da solução de sacarose com a membrana; T_{2M} : temperatura da interface da salmoura com a membrana

Pode-se notar através da Figura 4.15 que um gradiente de temperatura de 1°C entre as soluções já é capaz de inverter o sentido do gradiente de temperatura entre as interfaces e este já não se torna mais prejudicial ao fluxo permeado. Gradientes de temperatura mais elevados promoverão maiores fluxos, mas deve-se considerar que mesmo se mantendo alto o gradiente de temperatura na interface, maiores fluxos permeados serão obtidos operando com a solução de sacarose em temperaturas mais altas, devido à redução que ocorre na viscosidade. Por exemplo, as duas últimas colunas do gráfico mostram o gradiente de temperatura na interface para duas operações diferentes: T_1/T_2 igual a $25/5^\circ\text{C}$ e $35/15^\circ\text{C}$. No primeiro caso, o fluxo simulado foi de $412,7 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, contra $730,4 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, no segundo caso. Estes resultados ilustram o efeito da temperatura da solução de sacarose na eficiência do processo. Claro que a temperatura empregada na solução de sacarose deve ter um limite que não promova degradação do produto, nem favoreça drasticamente a permeação dos compostos voláteis pela membrana.

4.7.5. Influência da membrana no fluxo permeado

4.7.5.1. Espessura da membrana

Foi avaliada a influência da espessura da membrana no fluxo permeado. Sabe-se que quanto menor é a espessura, menor é o caminho a ser percorrido pelas moléculas para chegarem de um lado a outro da membrana e, portanto, maior será o fluxo de água. A Figura 4.16 mostra o comportamento do fluxo, tanto em operação isotérmica, a 25°C, como com gradiente de temperatura, em função do inverso da espessura da membrana. As concentrações de sacarose e NaCl utilizadas foram 10 e 20% m/m, respectivamente, e a solução de sacarose foi alimentada dentro da fibra, com vazão de 43 L.h⁻¹.

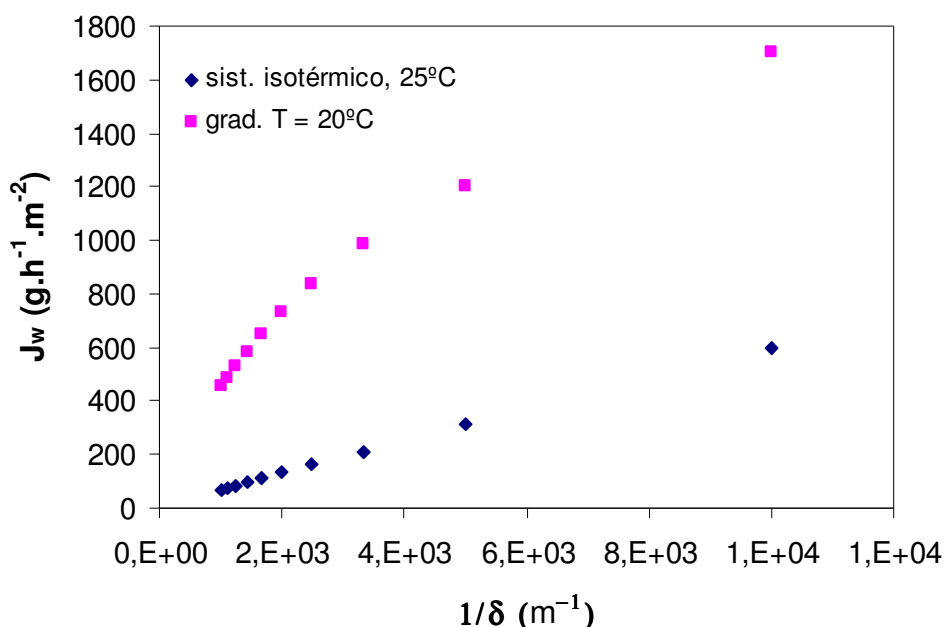


Figura 4.16. Fluxo permeado em função da espessura da membrana. Vazão de alimentação da solução de 10% m/m de sacarose no interior das fibras = 43 L.h⁻¹; concentração de NaCl: 20% m/m

Observa-se que a medida que a espessura da membrana reduz a resistência global passa a ser determinada pela transferência de massa nas fases líquidas. O comportamento assintótico com o inverso da espessura confirma este comportamento. Pode-se observar também que na faixa usual de espessuras das membranas utilizadas (200 a 500 μm), a resistência da membrana exerce uma contribuição considerável ao transporte e reduções na espessura da membrana facilitam o fluxo permeado.

4.7.5.2. Porosidade da membrana

A influência da porosidade no fluxo de água já pôde ser observada previamente, na Figura 4.13. Com o aumento da porosidade a área livre para permeação aumenta. O modelo é bastante sensível à esta variável: um aumento de 20% na porosidade acarreta em um acréscimo de 25% no fluxo. A Figura 4.17 mostra que a influência da porosidade é tão maior quanto melhores as condições operacionais, o que já era esperado.

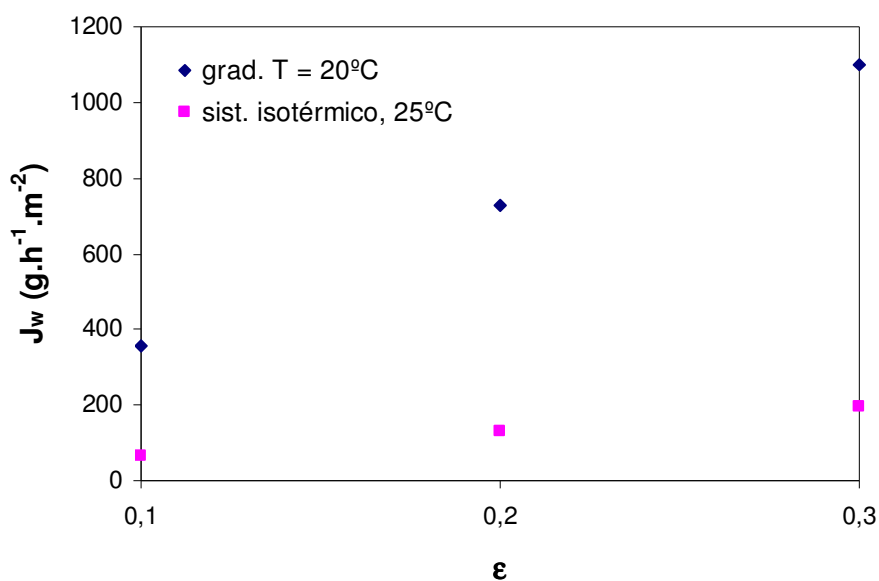


Figura 4.17. Fluxo permeado em função da porosidade da membrana, para operação isotérmica e com gradiente de 20°C de temperatura. *Vazão de alimentação da solução de 10% m/m de sacarose no interior das fibras = 43 L.h⁻¹; concentração de NaCl: 20% m/m*

Deve-se salientar que uma porosidade elevada não deve estar diretamente relacionada com o tamanho dos poros da membrana, pois se for utilizada uma membrana com maior tamanho de poros, a intrusão ocorre em menores pressões e, conseqüentemente, será mais fácil “molhar” a membrana.

4.7.6. Coeficientes de transferência de massa

O efeito da hidrodinâmica no fluxo permeado também foi avaliado variando-se o coeficiente de transferência de massa nas duas fases líquidas: k_{12} para a solução de sacarose e k_{13} para a salmoura. Os resultados são apresentados na Figura 4.18.

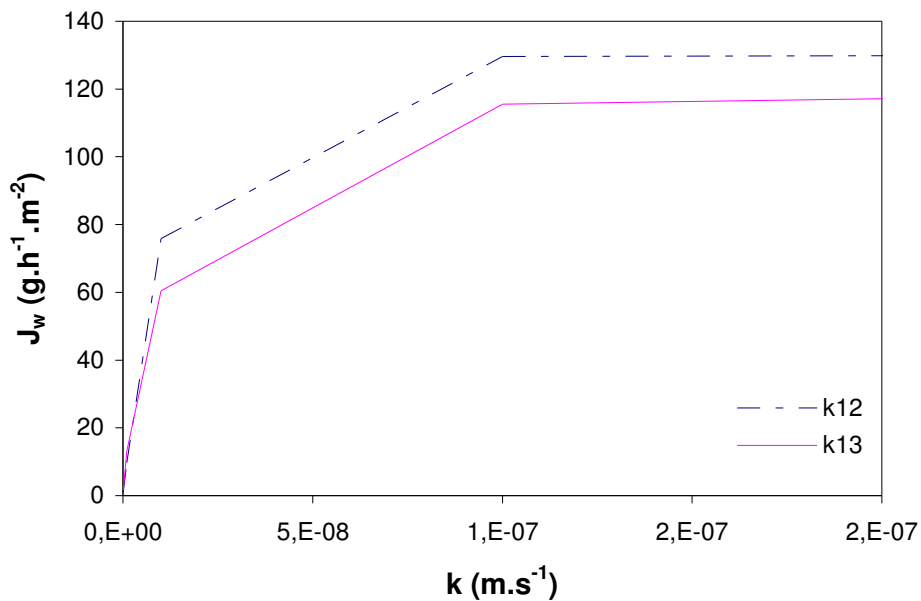


Figura 4.18. Variação do fluxo permeado em função do coeficiente de transferência de massa na solução de sacarose (k_{12}) e NaCl (k_{13}). Vazão de alimentação da solução de 10% m/m de sacarose no interior das fibras = 43 L.h^{-1} ; concentração de NaCl: 20% m/m

Como pode ser observado na Figura 4.18, a forma assintótica da curva, a partir de $1 \times 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$, mostra que a resistência a transferência de massa nas fases líquidas é mais intensa somente para valores menores do este. Para valores maiores, a resistência ao transporte passa a ser determinada pela membrana.

O coeficiente de transferência de massa dentro da membrana pode ser calculado a partir dos valores da pressão de vapor da água nas interfaces entre as soluções e a membrana. A Figura 4.19 mostra a variação do fluxo permeado com a pressão de vapor de água, obtida pela variação de temperatura das soluções. O coeficiente angular desta reta refere-se à permeabilidade da membrana e tem valor de $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$.

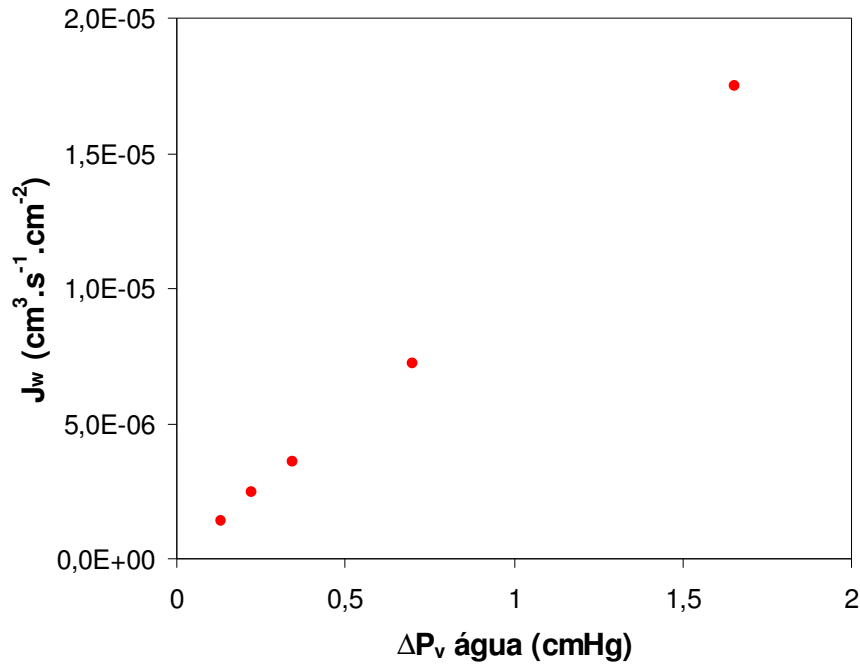


Figura 4.19. Variação do fluxo permeado em função da diferença de pressão de vapor através da membrana. *Vazão de alimentação da solução de 60% m/m de sacarose no interior das fibras = 43 L.h⁻¹; concentração de NaCl: 20% m/m*

4.7.6.1. Influência do tipo de gás presente no interior dos poros da membrana

O coeficiente de transferência de massa na membrana, para todas as simulações realizadas foi calculado levando-se em conta a presença de oxigênio dentro da membrana, através da equação 4.33.

Para avaliar o efeito da presença de outros componentes, como nitrogênio e ar, sobre a resistência da membrana foram realizadas simulações utilizando os coeficientes de transferência de massa para estes componentes. Os resultados para fluxo, comparados aos fluxos simulados com emprego de oxigênio, são apresentados na Tabela 4.1, para operação isotérmica, a 25°C e para gradiente de temperatura de 20°C (15°C na salmoura 20% m/m de NaCl e 35°C na solução de sacarose, 10% m/m).

Tabela 4.1 – Fluxos permeados em função de diferentes coeficientes de transferência de massa na membrana

$J_w \text{ (g.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}\text{)}$	$k_{O_2} = 0,070 \text{ m.s}^{-1}$		$k_{N_2} = 0,051 \text{ m.s}^{-1}$		$k_{ar} = 0,058 \text{ m.s}^{-1}$	
	$T=25^\circ C$	$\Delta T=20^\circ C$	$T=25^\circ C$	$\Delta T=20^\circ C$	$T=25^\circ C$	$\Delta T=20^\circ C$
	170,8	943,9	128,2	713,0	142,8	791,7

* dados calculados a partir de coeficientes de difusão retirados de HINES (1985)

Pode-se observar através da tabela que maiores fluxos são obtidos com o aumento do coeficiente de transferência de massa, ou seja, com redução do atrito entre o componente que difunde (água) e o componente estagnado.

4.7.7. Análise do processo através da avaliação do número de Peclet (Pe)

O número de Peclet (ver item 17 do Anexo 2) é um número adimensional que representa a razão entre o transporte convectivo J_v e o transporte difusivo D_i/δ . Foram calculados os números de Pe, com a finalidade de avaliar a influência da força motriz para o transporte, em diferentes vazões de alimentação.

As Figuras 4.20 e 4.21 mostram o comportamento de Pe em função da vazão de alimentação no interior das fibras e na carcaça, respectivamente, para diferentes gradientes de temperatura. A simulação foi realizada sempre com solução de sacarose 10% m/m, salmoura com 12% m/m de NaCl e temperatura de 15°C.

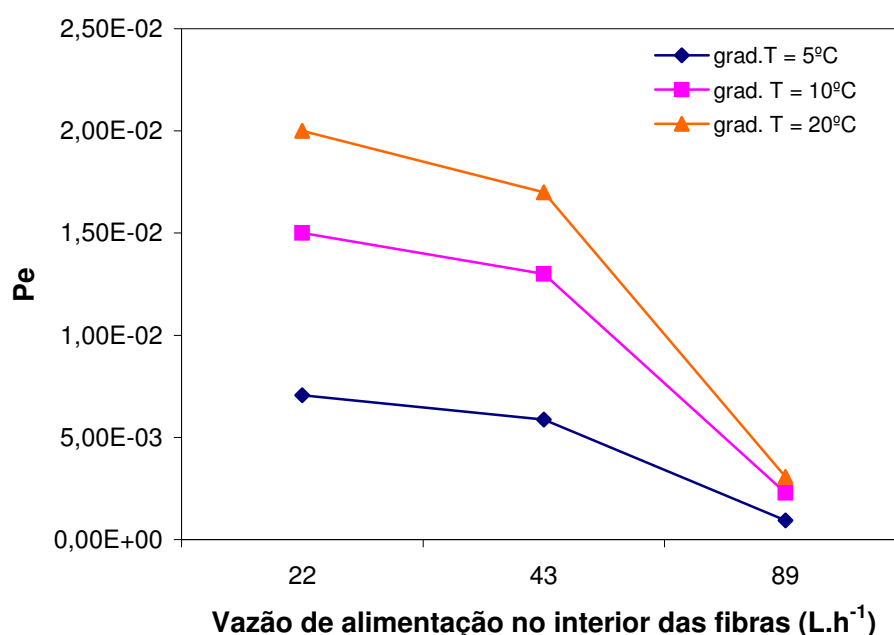


Figura 4.20. Variação do número de Peclet em função da vazão no interior das fibras, para diferentes gradientes de temperatura (10% m/m de sacarose no interior das fibras; concentração de NaCl na carcaça: 20% m/m)

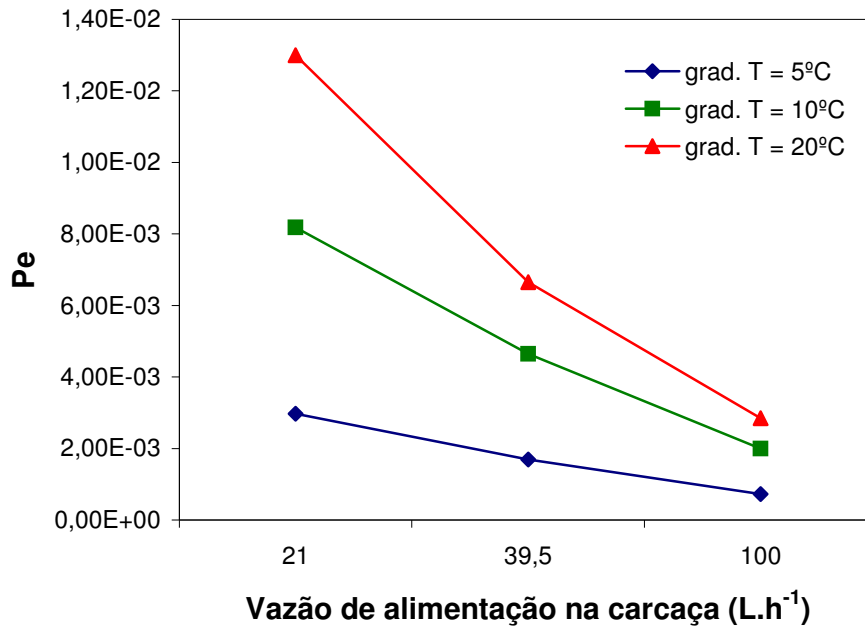


Figura 4.21. Variação do número de Peclet em função da vazão na carcaça, para diferentes gradientes de temperatura (10% m/m de sacarose no interior das fibras; concentração de NaCl na carcaça: 20% m/m)

Pode ser observado através das Figuras 4.20 e 4.21 os baixos valores de Pe obtidos, o que mostra que a convecção é facilmente balanceada pela difusão na camada limite, tanto dentro das fibras quanto na carcaça, e o módulo da polarização de concentração (concentração na interface / concentração no seio da fase) é próximo de 1, ou seja, as resistências à transferência de massa nas fases líquidas são reduzidas. Pode ser observado também que os valores de Pe diminuem conforme se aumenta a vazão de alimentação. Isto mostra a influência positiva da vazão de alimentação na diminuição da polarização de concentração.

A menor variação de Pe na carcaça para um mesmo gradiente de temperatura (Figura 4.21), confirma novamente a menor influência da vazão de alimentação sobre a polarização de concentração nesta região. Outro aspecto que pode ser observado através dos gráficos acima é a influência da temperatura: maiores gradientes de temperatura aumentam a força motriz, gerando maiores fluxos permeados e acarretando em uma maior polarização de concentração, conforme quantificado por maiores números de Peclet.

4.8. CONCLUSÕES PARCIAIS

9. Foram propostos modelos simplificados para a transferência de massa e energia, e realizada a simulação, que mostrou resultados com mesmo comportamento que os resultados experimentais. O modelo permitiu calcular a diferença de pressão de vapor entre as duas interfaces da membrana em função da concentração de sacarose no seio da solução de alimentação e da temperatura de operação do sistema, possibilitando avaliar os fenômenos de polarização de concentração e temperatura, os quais não podiam ser determinados experimentalmente.
10. Através da modelagem foi possível também avaliar a influência da espessura da membrana no fluxo permeado, e observou-se que a medida que esta variável reduz, a resistência global passa a ser determinada pela transferência de massa nas fases líquidas.
11. O modelo mostrou a grande influência que a porosidade da membrana exerce no fluxo permeado: um aumento de 20% na porosidade acarreta um acréscimo de 25% no fluxo, e esta influência é tão maior quanto melhores as condições operacionais.
12. Foi possível avaliar o valor que tomaria a resistência da membrana na presença de componentes como nitrogênio e ar, ao invés de O_2 , e concluiu-se que maiores fluxos são obtidos com a presença de oxigênio no interior dos poros da membrana, pois seu coeficiente de transferência de massa é maior: possui maior coeficiente de difusão do vapor d'água neste gás, oferecendo uma menor resistência ao transporte. Fluxos menores seriam obtidos com a presença de nitrogênio no interior dos poros da membrana.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. CONCLUSÕES

Com o intuito de obter sucos de frutas com características organolépticas e nutricionais superiores às dos produtos comerciais, foi proposta a aplicação e um processo que possibilita o tratamento em temperatura ambiente, chamado Evaporação Osmótica. Um estudo experimental e a modelagem e simulação foram conduzidos visando à caracterização da técnica e conseqüente estabelecimento da melhor configuração operacional para o processamento de sucos. Devido à complexa composição dos sucos, a quase totalidade dos experimentos foi conduzida com soluções sintéticas, compostas de sacarose e água e de sacarose, água e acetato de etila, sendo realizado um único experimento com suco de laranja, para validar os resultados experimentais obtidos.

Utilizou-se um sistema montado no laboratório para esta tese, sendo o primeiro estudo realizado pelo grupo de pesquisa nesta área. O aparato experimental permitiu a obtenção dos dados com estabilidade, e foi possível avaliar a influência de algumas variáveis importantes no processo, utilizando tanto membranas planas de politetrafluoretileno quanto módulo de fibras ocas, compostas de polipropileno. Foi avaliada a influência da concentração de sacarose na solução de alimentação, a concentração de agente osmótico (NaCl) na salmoura, a velocidade de escoamento das soluções no interior da fibra e na carcaça e a temperatura de alimentação, operando com isotermicamente – as duas soluções em mesma temperatura – quanto com diferença de temperatura entre as soluções. Os resultados dos testes com fibras ocas mostraram que maiores concentrações de sacarose na alimentação causam um decaimento no fluxo, devido ao aumento da viscosidade. De maneira oposta, maiores concentrações do agente osmótico promovem maiores fluxos, e este efeito está diretamente ligado à diminuição da atividade de água na solução, proporcionando uma maior força motriz ao transporte de vapor de água, dada pela maior diferença de pressão de vapor entre as interfaces da membrana. Maiores velocidades de alimentação no interior das fibras proporcionaram maiores fluxos permeados, pois minimizaram a polarização de concentração. Já o aumento da velocidade de alimentação na carcaça não se mostrou significativo nos níveis estudados. Com

relação à temperatura, testes com configuração isotérmica mostraram que é mais indicado efetuar a alimentação da solução de sacarose na carcaça. Entretanto, experimentos nos quais se empregou diferença de temperatura entre as soluções, ou seja, temperatura mais alta na solução de sacarose e mais baixa na salmoura, fluxos maiores foram obtidos com a alimentação da solução de sacarose no interior das fibras. Com relação ao transporte de compostos voláteis pela membrana, notou-se uma maior perda através das fibras ocas, mas cabe ressaltar que a área de fibras ocas é consideravelmente maior do que a da membrana plana, e os materiais das duas membranas eram diferentes, podendo o efeito de adsorção ser diferente para cada uma. O teste com suco de laranja mostrou um acentuado decaimento do fluxo devido a influência significativa da polarização de concentração, principalmente depois das 15 primeiras horas de experimento.

A modelagem simplificada proposta, baseada em equações de transferência de massa e energia possibilitou, a simulação do processo e os resultados seguiram o mesmo comportamento dos dados experimentais. Com esta simulação foram avaliados os fenômenos de polarização de concentração e temperatura, que não podiam ser avaliados experimentalmente. Além disso, foi possível avaliar a influência da espessura e porosidade da membrana no fluxo permeado, verificando que menores espessuras podem fazer com que a resistência global à transferência de massa se deva à transferência de massa nas fases líquidas, e que um aumento de 20% na porosidade acarreta um aumento de 25% no fluxo. Além disso, a modelagem possibilitou a estimativa do valor que tomaria a resistência da membrana na presença de outros gases além de oxigênio, como ar e nitrogênio, e foi possível detectar que o nitrogênio, devido ao seu mais baixo coeficiente de transferência de massa, oferece uma maior resistência ao transporte.

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O processo de EO é bastante promissor, no sentido de obter sucos concentrados com alta qualidade. O estudo das variáveis de processo já foi bastante explorado por diversos autores, bem como nos estudos apresentados nesta tese. O grande desafio é, portanto, melhorar as vazões permeadas de água através da membrana. Para isto, devem ser concentrados esforços no estudo de membranas com alta porosidade e baixa espessura, mas que garantam estabilidade ao sistema, não permitindo a intrusão de líquido em seus poros.

Uma maior exploração do potencial da EO para a concentração de sucos reais deve ser realizada, com base nas constatações aqui relatadas. Pode ser avaliada a EO tanto de sucos *in natura*, sem nenhum pré-tratamento, como de sucos microfiltrados previamente, para facilitar o processo de EO. Deve-se levar em conta a perda dos compostos de aroma, e seu maior impacto quando realizada microfiltração prévia. Daí surge a necessidade de se estudar o acoplamento do processo de Pervaporação à EO, com a finalidade de obter um produto com maior qualidade sensorial. E este acoplamento pode ser o grande diferencial que trará vantagens com relação à evaporação convencional, tradicionalmente efetuada nas indústrias de sucos.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abderafi, S., Bounahmidi, T. (1994). Measurement and modeling of atmospheric pressure vapor-liquid equilibrium data for binary, ternary and quaternary mixtures of sucrose, glucose, fructose and water components. *Fluid Phase Equilibria*, 93, 337-351.
- Adão, L.G. (1999). *Tratamento de efluente aquoso do processo de concentração de suco de laranja com recuperação de aromas*. Dissertação de mestrado em Engenharia Química – COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Ali, F., Dornier, M., Duquenoy, A., Reynes, M. (2003). Evaluating transfers of aroma compounds during the concentration of sucrose solutions by osmotic distillation in a batch-type pilot plant. *J. Food Eng.*, 60, 1-8.
- Álvarez, S., Riera, A., Álvarez, R., Coca, J. (1998). Permeation of apple aroma compounds in reverse osmosis. *Separation and Purification Technology*, 14, 209-220.
- Álvarez, S., Riera, A., Álvarez, R., Coca, J., Cuperus, F.P., Bower, S., Boswinkel, G., van Gemert, R.W., Veldsink, J.W., Giorno, L., Donato, L., Todisco, S. Drioli, E., Olsson, J., Trägårdh, G., Gaeta, S.N., Panyor, L. (2000). A new integrated membrane process for producing clarified apple juice aroma concentrate. *J. Food Eng.*, 46, 109-125.
- Alves, V.D., Coelho, I.M. (2002). Mass transfer in osmotic evaporation: effect of process parameters. *J. Membrane Sci.*, 208, 171-179.
- Alves, V.D., Coelho, I.M. (2004). Effect of membrane characteristics on mass and heat transfer in the osmotic evaporation process. *J. Membrane Sci.*, 228, 159-167.
- Alves, V.D., Koroknai, B., Bélafi-Bakó, Coelho, I.M. (2004). Using membrane contactors for fruit juice concentration. *Desalination*, 162, 263-270.

- Alves, V.D., Coelho, I.M. (2006). Orange juice concentration by osmotic evaporation and membrane distillation: A comparative study. *J. Food Eng.*, 74, 125-133.
- Anderko, A., Wang, P., Rafal, M. (2002). Electrolyte solutions: from thermodynamic and transport property models to the simulation of industrial processes. *Fluid Phase Equilibria*, 194, 123-142.
- Babu, B.R., Rastogi, N.K., Raghavarao, K.S.M.S. (2005). Mass transfer in osmotic membrane distillation of phycocyanin colorant and sweet-lime juice. *J. Membrane Sci.*, article in press.
- Bagger-Jørgensen, R., Meyer, A.S., Varming, C., Jonsson, G. (2004). Recovery of volatile aroma compounds from black currant juice by vacuum membrane distillation. *J. Food Eng.*, 64, 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. *J. Membrane Sci.*, 164, 195-204.
- Baker, R. W. (2004). *Membrane Technology Applications*, 2^a Edição, John Wiley & Sons, Ltda.
- Barba, D., Brandani, V., Re, G., Giacomo, G. (1987). Activity coefficients in aqueous multicomponent electrolyte solutions from ambient to 200°C. *Desalination*, 65, 113-121.
- Barbe, A.M., Bartley, J.P., Jacobs, A.L., Johnson, R.A. (1998). Retention of volatile organic flavour/fragrance components in the concentration of liquid foods by osmotic distillation. *J. Membrane Sci.*, 145, 67-75.
- Barranco, C.R., Balbuena, M.B., García, P.G., Fernández, A.G. (2001). Management of spent brines or osmotic solutions. *J. Food Eng.*, 49, 237-246.
- Bélafi-Bakó, K., Koroknai, B. (2006). Enhanced water flux in fruit juice concentration: Coupled operation of osmotic evaporation and membrane distillation. *J. Membrane Sci.*, 269, 187-193.

- Böddeker, K.W., Gatfield, I.L., Jähnig, J., Schorm, C. (1997). Pervaporation at the vapour pressure limit: vanillin. *J. Membrane Sci.*, 137, 155-158.
- Börjesson, J., Karlsson, H.O.E., Trägårdh, G. (1996). Pervaporation of a model apple juice aroma solution: comparison of membrane performance. *J. Membrane Sci.*, 119, 229-239.
- Bottino, A., Capannelli, G., Turchini, A., Della Valle, P., Trevisan, M. (2002). Integrated membrane processes for the concentration of tomato juice. *Desalination*, 148, 73-77.
- Bowser, J.J. (2003). *Osmotic distillation process*. US Patent 6,569,341, 27 Março.
- Braddock, R.J., Nikdel, S., Nagy, S. (1998). Comparison of some organic and inorganic compounds in reverse osmosis-concentrated citrus juices. *J. Food Sci.*, 53(2), 508-512.
- Bruijn, J., Venegas, A., Borquez, R. (2002). Influence of crossflow ultrafiltration on membrane fouling and apple juice quality. *Desalination*, 148, 131-136.
- Bruijn, J., Bórquez, R. (2005). Analysis of the fouling mechanisms during cross-flow ultrafiltration of apple juice. *Food Science and Technology*, (In Press),
- Bui, A.V., Nguyen, H.M., Muller, J. (2004). A laboratory study on glucose concentration by osmotic distillation in hollow fibre module. *J. Food Eng.*, 63, 237-245.
- Bui, A.V., Nguyen, H.M., Muller, J. (2005). Characterization of the polarizations in osmotic distillation of glucose solutions in hollow fibre module. *J. of Food Eng.*, 68, 391-402.
- Cassano, A., Drioli, E., Galaverna, G., Marchelli, R., Di Silvestro, G., Cagnasso, P. (2003). Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane processes. *J. Food Eng.*, 57, 153-163.
- Cassano, A., Jiao, B., Drioli, E. (2004). Production of concentrated kiwifruit juice by integrated membrane process. *Food Research International*, 37, 139-148.

- Catté, M., Dussap, C.-G., Gros, J.-B. (1995) A physical chemical UNIFAC model for aqueous solutions of sugars. *Fluid Phase Equilibria*, 105, 1-25.
- Celere, M., Gostoli, C. (2002). The heat and mass transfer phenomena in osmotic membrane distillation. *Desalination*, 147, 133-138.
- Celere, M., Gostoli, C. (2004). Osmotic distillation with propylene glycol, glycerol and glycerol-salt mixtures. *J. Membrane Sci*, 229, 159-170.
- Celere, M., Gostoli, C. (2005). Heat and mass transfer in osmotic distillation with brines, glycerol and glycerol-salt mixtures. *J. Membrane Sci*, 257, 99-110.
- Cisse, 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*., 40, 105-116.
- Correa, H.A., Vera, J.H. (1975). On the thermodynamics of concentrated strong electrolytes Aqueous solutions – the system $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$. *The Can. J. of Chem. Eng.*, 53.
- Costelo, M.J., Fane, A.G., Hogan, P.A., Schofield, R.W. (1993). The effect of shell side hydrodynamics on the performance of axial flow hollow fibre modules. *J. Membrane Sci.*, 80, 1-11.
- Correa, A., Comesaña, J.F., Correa, J.M., Sereno, A.M. (1997). Measurement and prediction of water activity in electrolyte solutions by a modified ASOG group contribution method. *Fluid Phase Equilibria*, 129, 267-283.
- Courel, M. (1999). *Etude des transferts de matiere en evaporation osmotique: application a la concentration des jus de fruits*. D. thesis. Universite Montpellier II, France.
- Courel, M., Dornier, M. Herry, J.-M., Rios, G.M., Reynes, M., *Effect of operating conditions on water transport during the concentration of sucrose solutions by osmotic distillation*. *J. Membrane Sci.*, 170 (2000) 281-289.

- Courel, M., Dornier, M., Rios, G.M., Reynes, M. (2000). Modelling of water transport in osmotic distillation using asymmetric membrane. *Journal of Membrane Science*, 173, 107-122 .
- 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*, 140, 15-25.
- Cruz, R.C., Martins, R.J., Cardoso, M.J.E.M., Barcia, O.E. (2002). Measurement of the viscosity of binary and ternary systems containing benzaldehyde, toluene, and benzyl alcohol at 293.15 K and 0.1 MPa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47(4), 927-931.
- Cuperus, F.P. (1998). Membrane processes in agro-food: State-of-the-art and new opportunities. *Separation and Purification Technology*, 14, 233-239.
- Darros-Barbosa, R., Balaban, M.O., Teixeira, A.A. (2003). Temperature and concentration of heat capacity of model aqueous solutions. *International Journal of Food Properties*, 6, 1-20.
- de Barros, S.T.D., Andrade, C.M.G., Mendes, E.S., (2003), Study of fouling mechanism in pineapple juice clarification by ultrafiltration. *J. Membrane Sci.*, 215, 213-224.
- Deshpande, S.S., Bolin, H.R., Salunkhe, D.K. (1982). Freeze concentration of fruit juices. *Food Technology*, 36, 68-81.
- Dova, M.I., Petrotos, K.B., Lazarides, H.N., (2005 – article in press). On the direct osmotic concentration of liquid foods. Part I: Impact of process parameters on process performance. *J. Food Eng.*.
- Durhan, R.J., Nguyen, M.H. (1994). Hydrophobic membrane evaluation and cleaning for osmotic distillation of tomato puree. *Journal of Membrane Science*, 87, 181-189.
- Feng, X., Huang, R.Y.M. (1994). Concentration polarization in pervaporation separation process. *J. Membrane Sci.*, 92, 201-208.

- Franken, A.C.M., Nolten, J.A.M., Mulder, M.H.V., Bargeman, D., Smolders, C.A. (1987). Wetting criteria for the applicability of membrane distillation. *J. Membrane Sci.*, 33, 315-328.
- Franken, A.C.M., Nolten, J.A.M., Mulder, M.H.V., Bargeman, D., Smolders, C.A. (1988). Wetting criteria for the applicability of membrane distillation. Em: Membrane Distillation – a new approach using composite membranes. Chapter 2. *Proefschrift ter verkrijging van de graad van doctor aan Universiteit Twente*.
- García-Payo, M.C., Izquierdo-Gil, M.A., Fernández-Pineda, C. (2000). Wetting study of hydrophobic membranes via liquid entry pressure measurements with aqueous alcohol solutions. *J. of Colloidal and Interface*, 230(2), 420-431.
- Gawroński, R., Wrzesińska, B. (2000). Kinetics of solvent extraction in hollow-fiber contactors. *J. Membrane Sci.*, 168, 213-222.
- Geankoplis, G. (1993). *Transport Processes and Unit Operations*, 3rd Edition Prentice Hall.
- Girard, B., Fukumoto, L.R., (1999) Apple juice clarification using microfiltration and ultrafiltration polymeric membranes. *Food Science and Technology-Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie* 32, 290-298.
- Girard, B., Fukumoto, L.R. (2000). Membrane Processing of Fruit Juices and Beverages: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 40 (2), 91-157.
- Godino, M.P., Pena, L., Ortiz de Zarate, J.M. Mengual, J.I. (1995). Coupled phenomena membrane distillation and osmotic distillation through a porous hydrophobic membrane. *Separation Science and Technology*, 30(6), 993-1011.
- Gostoli, C., Bandini, S. (1995). Gas membrane extraction of ethanol by glycols: experimental and modelling. *J. Membrane Sci.*, 98, 1-12.
- Gostoli, C. (1999). Thermal effects in osmotic distillation. *J. Membrane Sci.*, 163, 75-91.

- Gryta, M. (2005). Osmotic MD and other membrane distillation variants. *J. Membrane Sci.*, 246, 145-156.
- Gros, J.-B., Dussap, C.G. (2003). Estimation of equilibrium properties in formulation or processing of liquid foods. *Food Chemistry*, 82, 41-49.
- Hernandez, E., Chen, C. S., Johnson, J., Carter, R. D. (1995). Viscosity changes in orange juice after ultrafiltration and evaporation. *J. Food Eng.*, 25 (3), 387-396.
- Hines, A.L. (1985). *Mass Transfer*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.
- Holman, J.P. (1993). *Transferência de calor*. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil.
- Incropera, F.P., De Witt, D.P. (2002). *Transferência de Calor e Massa*. John Wiley & Sons, Fifth Ed.
- Ji, W., Hilalyb, A., Sikdarb, S.K., Hwang, S.-T.(1994). Optimization of multicomponent pervaporation for removal of volatile organic compounds from water. *J. Membrane Sci.*, 97, 109-125.
- Jiao, B., Cassano, A., Drioli, E. (2004). Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review. *J. Food Eng.*, 63, 303-324.
- Jiao, B., Cassano, A., Drioli, E., 2004, Production of concentrated kiwifruit juice by integrated membrane process. *Food Research International*, 37, 139-148.
- Jiraratananon, R., Chanachai, A. (1996). A study of fouling in the ultrafiltration of passion fruit juice. *J. Membrane Sci.*, 111, 39-48.
- Jiraratananon, R., Uttapap, D., Tangamornsuksun, C. (1997). Self-forming dynamic membrane for ultrafiltration of pineapple juice. *J. Membrane. Sci.*, 129, 135-143.
- Jónsdóttir, S.Ó., Rasmussen, P. (1999). Phase equilibria of carbohydrates in polar solvents. *Fluid Phase Equilibria*, 158-160, 411-418.

- Jøssang, A., Stange, E. (2001). A new predictive activity model for aqueous salt solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 181, 33-46.
- Karlsson, H.O.E., Loureiro, S., Trägårdh, G., (1995). Aroma compound recovery with pervaporation — Temperature effects during pervaporation of a muscat wine. *J. Food Eng.*, 26, 177-191.
- Karlsson, O.E., Trägårdh, G. (1996). Heat transfer in pervaporation. *J. Membrane Sci.* 119, 295-306.
- Kunz, W., Benhabiles, A., Ben-Aim, R. (1996). Osmotic evaporation through macroporous hydrophobic membranes: a survey of a current research and applications. *J. Membrane Sci.*, 121, 25-36.
- Laganà, F., Barbieri, G. Drioli, E. (2000). Direct contact membrane distillation: modelling and concentration experiments. *J. Membrane Sci.*, 166, 1-11.
- Lawson, K.W., Lloyd, D.R. (1996a). Membrane distillation. I. Module design and performance evaluation using vacuum membrane distillation. *J. Membrane Sci.*, 120, 111-121.
- Lawson, K.W., Lloyd, D.R. (1997). Membrane distillation. *J. Membrane Sci.*, 124, 1-25.
- Lefebvre, M.S.M. (1992). *Osmotic distillation process and semipermeable barriers therefore*. US Patent 5,098,566, 24 Março.
- Li, D., Neumann, A.V. (1992). Equation of state for interfacial tensions of solid-liquid systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 39, 299-345.
- Lipnizki, F., Field, R.W. (2001). Mass transfer performance for hollow fibre modules with shell-side axial feed flow: using an engineering approach to develop a framework. *J. Membrane Sci.*, 193, 195-208.
- Lukanin, O.S., Gunko, S.M., Bryk, M.T., Nigmatullin, R.R. (2003). The effect of content of apple juice biopolymers on the concentration by membrane distillation. *Journal of Food Engineering*, 60, 275-280.

- Macedo, E.A., Skovborg, P., Rasmussen, P. (1990). Calculation of phase equilibria for solutions of strong electrolytes in solvent-water mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, 45(4), 875-882.
- Marin, M., Hammami, C., Beaumelle, D. (1996). Separation of volatile organic compounds from aqueous mixtures by pervaporation with multi-stage condensation. *J. Food Eng.*, 28, 225-238.
- Martins, F.L., Borges, C.P., Nobrega, R. (2003). *Concentração de suco de frutas tropicais através do processo de destilação osmótica*. CD-ROM do Colóquio Anual de Engenharia Química – PEQ-COPPE-UFRJ – Rio de Janeiro.
- Matta, V.M., Moretti, R.H., Cabral, L.M.C. (2004) Microfiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of acerola juice. *J. Food Eng.*, 61, 477-482.
- Mengual, J.I., Zárate, J.M.O., Pena, L., Velázquez, A. (1993). Osmotic distillation through porous hydrophobic membranes. *J. Membrane Sci.*, 82, 129-140.
- Merson, R.L., Paredes, G., Hosaka, D.B. (1980). Concentrating fruit juices by reverse osmosis. Em: *Ultrafiltration membranes and applications* (p. 405). New York: Plenum Press. (em: JIAO, B., CASSANO, A., DRIOLI, E. (2004). Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review. *J. Food Eng.* 63 (2004) 303-324).
- Moreira, A.C. (1998). *Recuperação de Compostos Aromatizantes Pelo Processo de Pervaporação*. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - Universidade Federal do Rio de Janeiro
- Mulder, M. (1991). *Basic Principles of Membrane Technology*. Dordrecht/ Boston/ London: Kluwer Academic Publishers, (pp. 262-264).
- Michaels, A.S., Hill, C., Johnson, R. (1998). *Methods and apparatus for osmotic distillation*. US Patent 5,824,223, 20 Outubro.
- Nii, S., Jebson, S., Cussler, E.L. (2002). Membrane evaporators. *J. Membrane Sci.*, 201, 149-159.

- Nene, S., Kaur, S., Sumod, K., Joshi, B., Raghavarao, K.S.M.S. (2002). Membrane distillation for the concentration of raw cane-sugar syrup and membrane clarified sugarcane juice. *Desalination*, 147, 157-160.
- Olsson, J., Trägårdh, G. (1999). Influence of feed flow velocity on pervaporative aroma recovery from a model solution of apple juice aroma compounds. *J. Food Eng.* 39, 107-115.
- Orme, C.J., Jones, M.G., Stewart, F.F. (2005). Pervaporation of water from aqueous HI using Nafion®-117 membranes for the sulfur-iodine thermochemical water splitting process. *J. Membr. Sci.*, 252, 245-252.
- Pepper, D. Orchard, A. C. J., Merry, A. J. (1985). Concentration of tomato juice and other fruit juices by reverse osmosis. *Desalination*, 53, 157-166.
- Pereira, C.C. (1995). *Transferência de massa na remoção de contaminantes orgânicos da água por pervaporação*. Dissertação de mestrado em Engenharia Química – PEQ – COPPE - UFRJ - Rio de Janeiro, 135p.
- Pereira, C.C., Habert, A.C., Nobrega, R., Borges, C.P. (1998). New insights in the removal of diluted volatile organic compounds from dilute aqueous solution by pervaporation process. *J. Membrane Sci.*, 138, 227-235.
- Pereira, C.C., Rufino, J.M., Habert, A. C., Nobrega, R., Cabral, L.M.C. e Borges, C.P. (2002). Membrane for processing tropical fruit juice, *Desalination*, v. 148, 57-60.
- Perry, R.H., Chilton, C.H. (1973). *Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill Kogakusha, LTD. Fifth Ed.
- Petrotos, K.B, Quantick, P, Petropakis, H. (1998). A study of direct osmotic concentration of tomato juice in tubular membrane module configuration. I. The effect of certain basic process parameters on the process performance. *J. Membrane Sci.*, 150, 99-110.
- Petrotos, K.B, Quantick, P, Petropakis, H. (1999). Direct osmotic concentration of tomato juice in tubular membrane module configuration. II. The effect of using

- clarified tomato juice on the process performance. *J. Membrane Sci.*, 160, 171-177.
- Petrotos, K.B, Petropakis, H, Poirazis, E. (2000). A combined scheme of direct osmosis and electro dialysis to concentrate tomato juice at ambient temperature and low pressure. *J. Membrane Sci.*
- Petrotos, K.B., Lazarides, H.N. (2001). Osmotic concentration of liquid foods. *J. Food Eng.*, 49, 201-206.
- Pouling, B.E., Prausnitz, J.M., O'Connell, J.P. (2001). *The properties of gases and liquids*. 5th Ed., McGraw-Hill.
- Raghunath, B., Hwang, T. (1992). Effect of boundary layer mass transfer resistance in the pervaporation of dilute organics. *J. Membrane Sci.*, 65, 147-161.
- Ramos, F.A., Delgado, J.L., Bautista, E., Morales, A.L., Duque, C. (2005). Changes in volatiles with the application of progressive freeze-concentration to Andes berry (*Rubus glaucus* Benth). *J. Food Eng.*, 69, 291-297.
- Ramteke R.S., Singh, N.I., Rekha, M.N. Eipeson, W.E. (1993). Methods for concentration of fruit juices: a critical evaluation. *J. Food Sci. Tech.*, 30 (6), 391-402.
- Ribeiro Jr., C.P. (2004). A combined gas-stripping vapor permeation process for aroma recovery. *J. Membrane Sci.*, 238, 9-19.
- Ribeiro Jr., C.P. (2005). *Desenvolvimento de um processo combinado de evaporação por contato direto e permeação de vapor para tratamento de sucos de fruta*. Tese de Doutorado em Engenharia Química – PEQ – COPPE - UFRJ. Rio de Janeiro.
- 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*). *J. Food Eng.* 63 (1), 97-102.

- Romero, J., Rios, G.M., Sanchez, J. Bocquet, S., Savedra, A. (2003). Modeling heat and mass transfer in osmotic evaporation process. *AIChE Journal*, 49 (2), 300-308.
- Romero, J., Rios, G.M., Sanchez, S., Savedra, A. (2003). Analysis of boundary layer and solute transport in osmotic evaporation. *AIChE Journal*, 49 (11), 2783-2792.
- Rufino, J.R.M.; *Recuperação de componentes de aromas por pervaporação*. Rio de Janeiro (1996), 175p. Dissertação de mestrado em Engenharia Química – PEQ - COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Salunkhe D.K., Bolin H.R., Reddy N.R. (1993). *Concentration of fruit and vegetable juices*. Em Storage, Processing and Nutritional Quality of Fruits and Vegetables, Vol. II (CRC Press Ed.), 126-136.
- 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. *J. Membrane Sci.*, 174, 55-65.
- Sereno, A.M., Hubinger, M.D., Comesaña, J.F., Correa, A. (2001). Prediction of water activity of osmotic solutions. *J. Food Eng.*, 49, 103-114.
- Shaw, P.E., Lebrun, M., Dornier, M., Ducamp, M.N., Courel, M., Reynes, M. (2001). Evaluation of concentrated orange and passionfruit juices by osmotic evaporation. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, 34, 60-65.
- Sheng, J., Johnson, R.A., Lefebvre, M.S. (1991). Mass and heat transfer mechanisms in the osmotic distillation process. *Desalination*, 80 (1991) 113-121.
- Sheng, J. (1994). Pilot scale brine concentration process using membrane pervaporation. *J. Membrane Sci.*, 87, 131-137.
- Shepherd, A.G. (2000). *Projeto, construção e avaliação de módulos de fibras ocas para recuperação por pervaporação de aromas de suco de laranja*. Dissertação de mestrado em Engenharia Química - PEQ – COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

- Shepherd, A., Habert, A.C., Borges, C.P. (2002). Hollow fibre modules for orange juice aroma recovery using pervaporation. *Desalination*, 148, 111-114.
- Silva, F.T., Jardine, J.G., Matta, V.M. (1998). Concentração de suco de laranja (*Citrus sinensis*) por osmose inversa. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 18, 99-104.
- Smith, J.M., Ness, H.C.; *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. 4th Ed., McGraw-Hill (1987).
- Sourirajan, S., *Reverse osmosis*. Division of Applied Chemistry National Research, Council of Canada Ottawa, 1970, Academic Press – New York. p. 553, 555, 558, 559, 563 e 567.
- Starzak, M., Peacock, S.D. (2000). Hydration Number and Water Activity Models for the Sucrose-Water System: A Critical Review. *Critical Reviews in Food Sci. and Nutrition*, 40(4), 327-367.
- Thanedgunbaworn, R., Jiraratananon, R., Nguyen, M.H. (2005). Mass and heat transfer analysis in fructose concentration by osmotic distillation process using hollow fibre module. *Journal of Food Engineering. Article In Press*
- Thirjssen, H.A.C. (1970). Concentration processes for liquids foods containing volatile flavours and aromas. *J. Food Tech.*, 5, 211-229.
- 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. *J. Food Eng.*, 47, 195-202.
- Wesseling, J.A., Krishna, R.; *Mass Transfer*. Ellis Horwood, New York (1990).
- Wrolstad, A., McDaniel, M.R., Durst, R.W., Michaels, N., Lampi, K.A., Beaudry, E.G. (1993). Composition and sensory characterization of red raspberry juice concentrated by direct osmosis or vaporization. *J. Food Sci.*, 58(3), 633-637.
- Yang, M.C., Cussler, E.L. (1986). Designing hollow fibre contactors. *AIChE J.*, 32, 1910.

Youn, K.S., Hong, J.H., Bae, D.H. Kim, S.J., Kim, S.D. (2004). Effective clarifying process of reconstituted apple juice using membrane filtration with filter-aid pretreatment. *J. Membrane Sci.*, 228, 179-186.

Zhang, S.Q., Fouda, A.E., Matsuura, T., Chan, K. (1991). Some experimental results and design calculations for reverse osmosis concentration of green tea. *Desalination*, 80, 211-234.

<http://www.agricultura.gov.br>, acessado em junho de 2005.

<http://www.agricultura.gov.br>, acessado em setembro de 2005

<http://www.embrapa.br>, acessado em 18/7/2002.

<http://www.mdic.gov.br>, acessado em 05/02/2005.

<http://greenbusinesscentre.com/documents/Evaporator.pdf>; acessado em 30/01/2006.

<http://www8.ufrgs.br/tecvege/feira/prfruta/sucolara/sabor.htm>; acessado em 13/12/03

ANEXO 1

1. INTRODUÇÃO

Este anexo traz um complemento à parte experimental, apresentada no Capítulo 3, apresentando alguns resultados que não foram explorados no corpo da tese, bem como alguns estudos complementares.

2. OBTENÇÃO DO ERRO EXPERIMENTAL DOS EXPERIMENTOS COM FIBRAS OCAS

Para a obtenção do erro experimental dos experimentos com fibras ocas, procedeu-se da mesma forma que para os testes com membrana plana: foram realizadas réplicas no ponto central, tanto para a configuração 1 (solução de sacarose alimentada no interior das fibras) quanto para a configuração 2 (salmoura alimentada dentro das fibras). A Tabela A.1 mostra o planejamento destes experimentos. Os valores das variáveis são obtidos através das médias dos valores originais, empregados nos experimentos.

Tabela A.1 – Experimentos no ponto central – obtenção do erro experimental

Ensaio	Q_{fibra} (L.h ⁻¹)	C_{sac} (% m/m)	C_{salm} (% m/m)
1,2,3 – Config. 1	32,5	22,5	16,0
1,2,3 - Config. 2	32,5	22,5	16,0

As Figuras A.1 e A.2 apresentam os resultados de massa permeada em função do tempo de operação, para os testes no ponto central com configuração 1 e 2, respectivamente. Através do coeficiente angular da reta foram obtidos os valores de fluxo, e então calculado o desvio-padrão. Para a obtenção do valor do erro experimental, elevou-se o valor do desvio-padrão ao quadrado. Os valores podem ser observados na Tabela A.2.

Tabela A.2 – Desvio-padrão e erro experimental para as duas configurações empregadas

Ensaio	Desvio-padrão (g.h ⁻¹ .m ⁻²)	Flutuação experimental (g.h ⁻¹ .m ⁻²)
1,2,3 – Config. 1	1,895	3,6
1,2,3 - Config. 2	2,265	5,1

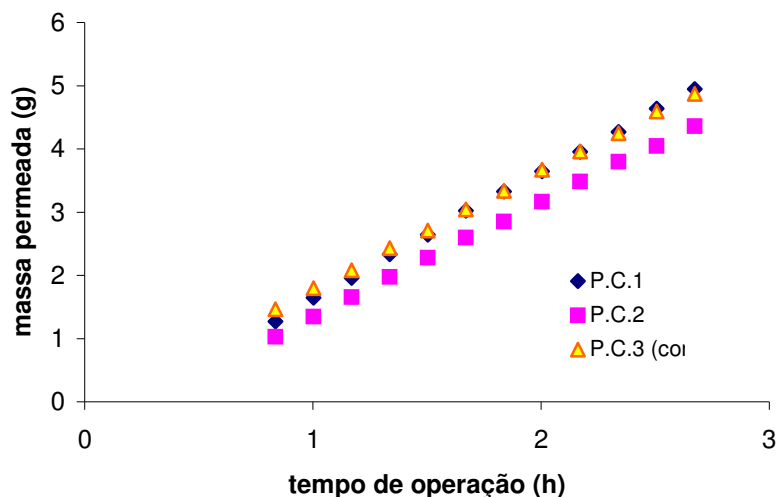


Figura A.1. Tréplicas no ponto central – configuração 1

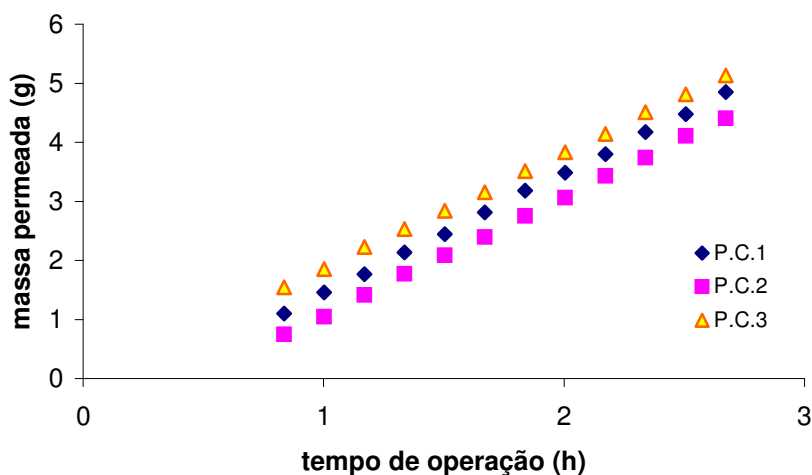


Figura A.2. Tréplicas no ponto central – configuração 2

3. FOTOGRAFIAS DO SISTEMA EXPERIMENTAL PARA EO

As Figuras A.3, A.4 e A.5 mostram mais detalhes do sistema experimental para os experimentos de EO.

Na Figura A.3 pode ser observado o módulo comercial de fibras ocas utilizado, da marca Microdyn.

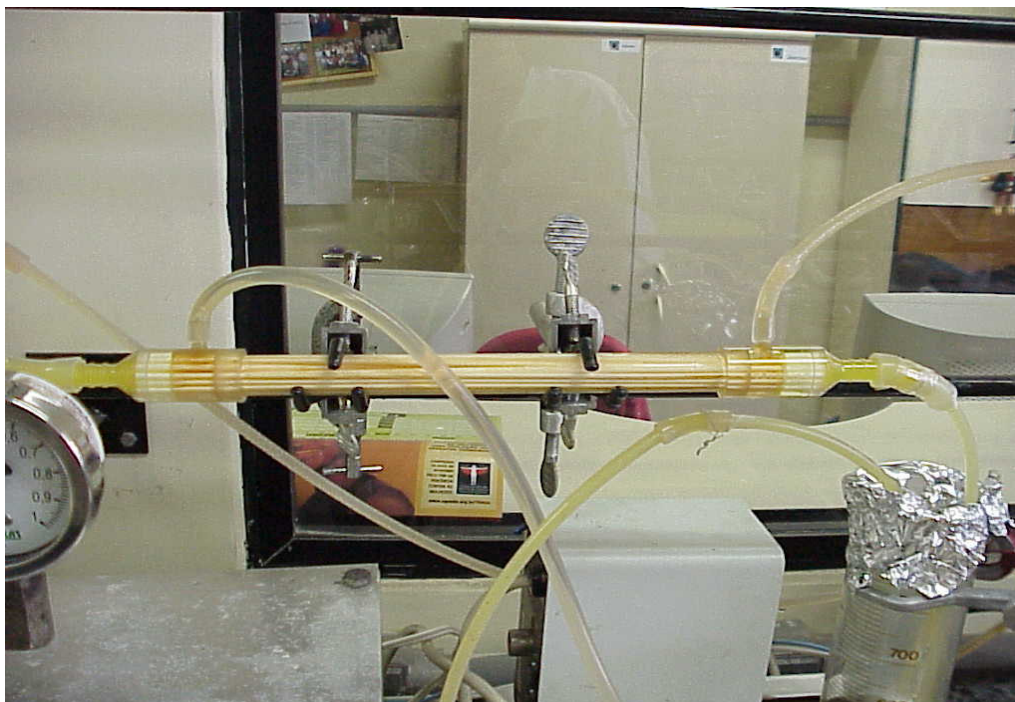


Figura A.3. Módulo comercial de fibras ocas utilizado

A Figura A.4 mostra com maior detalhe a forma como é feita a coleta e medição da massa de água permeada.

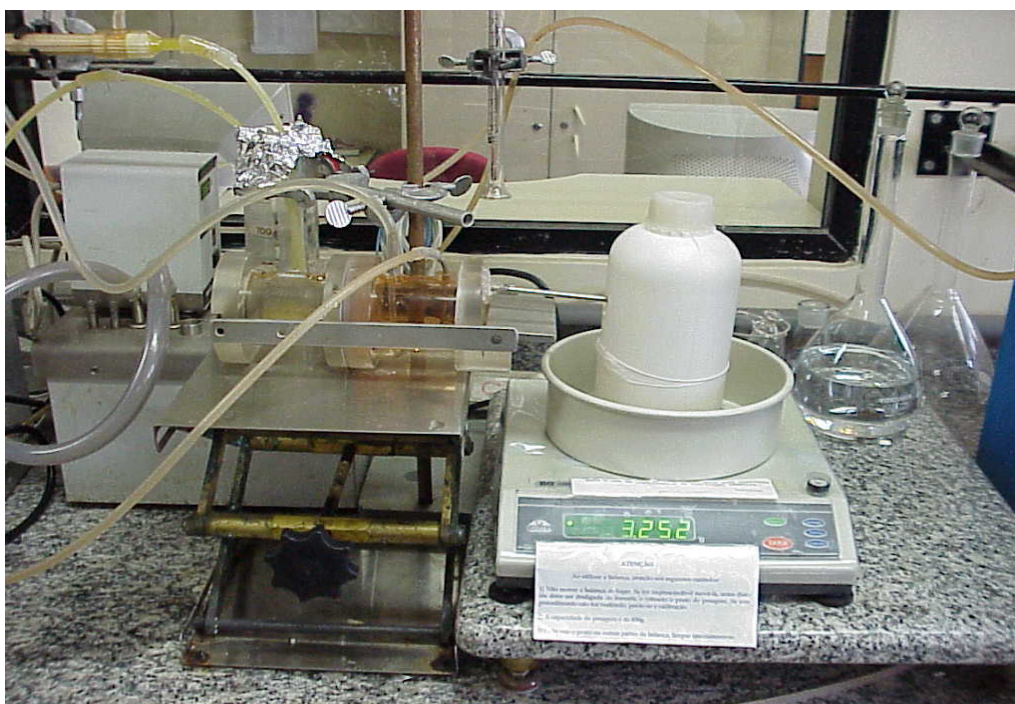


Figura A.4. Coleta e medição da massa de água permeada

A Figura A. 5 apresenta uma foto mais próxima da planta de EO, onde podem ser observados os transdutores de pressão, as bombas de circulação, o banho de aquecimento do suco, o recipiente com a salmoura e a balança.

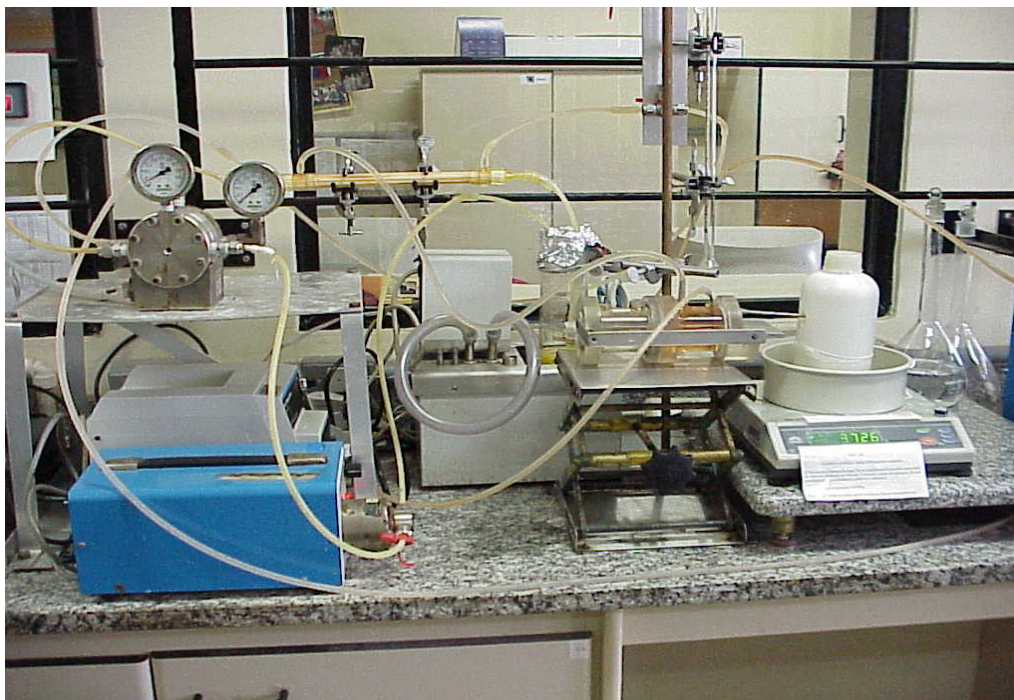


Figura A.5. Planta de EO

4. ESTUDO DA PERVAPORAÇÃO PARA RECUPERAÇÃO DE AROMA

4.1. Descrição do Processo

O processo de Pervaporação (PV) pode ser utilizado para recuperação de componentes voláteis de aromas naturais pela eficiência de separação e, principalmente, pela vantagem de poder conduzir a operação em temperaturas brandas, minimizando a perda ou oxidação de componentes voláteis (SHEPHERD *et al.*, 2002). Além disso, a PV atende completamente a legislação internacional de alimentos, a qual exige métodos de recuperação que empreguem separação física (BÖDDEKER *et al.*, 1997).

A força motriz para a transferência de massa dos permeantes é o gradiente de potencial químico, o qual é estabelecido pela diferença nas pressões parciais dos permeantes através da membrana. Esta diferença na pressão parcial pode ser criada por dois meios principais: redução da pressão total no lado do permeado da

membrana, usando de um sistema de condensador e bomba de vácuo, ou passagem de um gás inerte no lado permeado da membrana (KARLSSON e TRÄGÅRDH, 1996).

A PV é o único processo com membranas em que a alimentação e o permeado estão em fases diferentes. Os fluxos obtidos usualmente são baixos (menores do que $5 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$), quando comparado com processos convencionais de separação, como a destilação, mas as seletividades são elevadas (RUFINO, 1996).

A transferência de massa dos permeantes na PV ocorre em três passos consecutivos:

- sorção seletiva na membrana no lado da alimentação;
- difusão seletiva através da membrana;
- dessorção no permeado vapor no lado do permeado.

Desta forma, a permeabilidade de um componente através da membrana resulta das contribuições da solubilidade e difusividade. A etapa de dessorção normalmente não é considerada como resistência significativa ao processo, desde que a pressão no lado do permeado seja baixa o suficiente para garantir que os componentes permeados passem à fase vapor (PEREIRA, 1995). A Figura A.6 ilustra este mecanismo, conhecido como sorção-difusão.

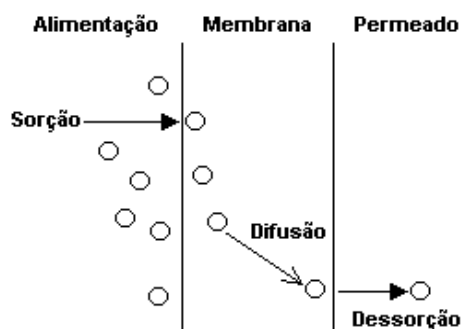


Figura A.6. Mecanismo de sorção-difusão

A principal resistência ao transporte das espécies em PV é a difusão através da membrana. Entretanto, para solutos que apresentam permeabilidades elevadas e presentes em baixa concentração na solução de alimentação, a resistência à transferência de massa na camada limite líquida adjacente à membrana pode contribuir significativamente à resistência global e, em alguns casos, dependendo das condições hidrodinâmicas, pode até mesmo ser a etapa limitante do processo. A resistência na fase líquida é denominada como polarização de concentração. Diversos

autores apontam a importância da polarização de concentração na PV para remoção de traço de orgânicos de soluções aquosas (PEREIRA, 1995; PEREIRA *et al*, 1998; RAGHUNATH e HWANG, 1992; FENG e HWANG, 1994; JI *et al.*, 1994).

4.2. Parâmetros de Desempenho do Processo

O desempenho da PV é descrito freqüentemente por um conjunto de três parâmetros: o fluxo de permeado, N_P ; o fator de separação, $\alpha_{i/j}$ e o fator de enriquecimento, β_i . O fluxo permeado dividido pela espessura da membrana, conforme apresentado, é a permeabilidade do componente na membrana e quantifica a facilidade de transporte do mesmo. O fator de separação e o fator de enriquecimento descrevem a habilidade de separar as substâncias i e j , e é calculado a partir das concentrações dos componentes na alimentação, C_F , e no permeado, C_P , de acordo com as equações que seguem.

$$\alpha_{i/j} = \frac{C_{P,j} / C_{F,i}}{C_{P,i} / C_{F,j}} \quad (\text{A.1})$$

$$\beta_i = \frac{C_{P,i}}{C_{F,i}} \quad (\text{A.2})$$

No caso de aromas, a concentração do componente i é reduzida e a concentração do componente j será próxima de 1.

4.3. Aplicações da Pervaporação na Recuperação de Aromas

A literatura especializada registra nos últimos anos um grande número de trabalhos investigando o uso do processo de PV na recuperação de componentes voláteis de diferentes aromas. Estes estudos têm abordado diferentes aspectos como a influência do material da membrana, das variáveis de processo, do tipo e concentração dos componentes dos aromas e do projeto do módulo de permeação.

A Tabela A.3 apresenta alguns trabalhos de PV de aromas encontrados na literatura.

Tabela A.3 – PV na recuperação de aromas

Autor	Alimentação	Membrana	Experimental	Permeado, Fluxos, Composição	Principais conclusões
KARLSSON <i>et al.</i> (1995)	Solução sintética de vinho moscato: (1) acetato de etila; (2) isobutanol; (3) álcool isoamílico; (4) lactato de metila; (5) hexanol; (6) furaldeído; (7) 2,3-butanodiol e (8) 5-metil-furaldeído	PDMS, composta	$T_{alim.} = 6, 15, 25 \text{ e } 35^{\circ}\text{C}$ $A_{membr.} = 184\text{cm}^2$ $\delta_M = 10\mu\text{m}$ $P_{perm.} = 1\text{bar}$ $5000 < Re < 6000$	---	$\rightarrow N_P$ aumentou exponencialmente com a $T_{alim.}$ \rightarrow alta concentração de acetato de etila no permeado
BÖRJESSON <i>et al.</i> (1996)	Solução modelo de suco de maçã	(1) PDMS; (2) PDMS/silicato; (3) PDMS/PT; (4) POMS/PEI; (5) POMS/PVDF; (6) PEBA geometria plana	$A_{memb.} = 150\text{cm}^2$ $V_{alim.} = 3,6\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ $T_{alim.} = 20^{\circ}\text{C}$	(1) $117\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (2) $39,3\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (3) $155\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (4) $48\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (5) $85\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (6) $12\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	Membranas com melhor desempenho: PDMS/PT; POMS/PEI e POMS/PVDF
SAMPRANPIBON <i>et al.</i> (2000)	Soluções de: (1) butanoato de etila/água; (2) hexanoato de etila/água e (3) butanoato/hexanoato de	POMS PDMS geometria plana	$30 < T_{alim.} < 50 [^{\circ}\text{C}]$ $0,49 < vazão_{alim.} < 0,65 [\text{L} \cdot \text{h}^{-1}]$ $3 < P_{perm.} < 15 [\text{mmHg}]$ $300 < C_{alim.} < 700 [\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}]$	c/ membr. de PDMS: (1) $\cong 10\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (2) $\cong 20\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ c/ membr. de POMS:	\rightarrow conforme $P_{perm.}$ diminuiu, N_P e α aumentaram \rightarrow aumento da $C_{alim.}$ e/ou

	etila/água		<p>membr. POMS: $\delta_M = 10, 15$ e $16\mu\text{m}$ membr. PDMS: $\delta_M = 1, 10$ e $165\mu\text{m}$ $A_{\text{membr.}} = 60\text{cm}^2$</p>	<p>(1) $> 10 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (2) $> 20 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$</p>	<p>T, gerou aumento em $N_{\text{H}_2\text{O}}$ mais significativamente que $N_{\text{org.}}$ → POMS: mais permeseletiva ao org., mais eficiente à separação de (2)</p>
SHEPHERD <i>et al.</i> (2002)	<p>Soluções sintéticas de suco de laranja: alimentações binárias éster/água → etil butirato/água ($C_{\text{lim.}} = 500$ e 1000mg.L^{-1})</p>	<p>PDMS densas geometria: fibras ocas</p>	<p>$A_{\text{membr.}} = 0,257\text{m}^2$ $T_{\text{alim.}} = 25^\circ\text{C}$ vazão$_{\text{alim.}} = 20, 100$ e 300L.h^{-1}</p>	<p>$5 < N_p < 30 \text{ [g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}]$</p>	<p>→ a concentração de etil butirato no permeado cresceu com o aumento deste na alimentação → K_G aumentou com aumento da taxa$_{\text{alim.}}$ → N_p aumentou com a $T_{\text{alim.}}$</p>
PEREIRA <i>et al.</i> (2002)	<p>Soluções binárias sintéticas de suco de abacaxi e maracujá. Componentes típicos: (1) acetato de etila; (2) butanoato de etila; (3) hexanoato de etila → suco também foi utilizado</p>	<p>PDMS EVA EPDM (compostas; planas ou fibras ocas)</p>	<p>$C_{\text{alim.}} = 1000\text{mg.L}^{-1}$ vazão$_{\text{alim.}} = 3000\text{kg.h}^{-1}$ hexan.: $C_{\text{alim.}} = 400\text{mg.L}^{-1}$ $T_{\text{alim.}} = 25^\circ\text{C}$ $P_p = 3\text{mmHg}$</p>	<p>$J_{\text{H}_2\text{O}} \times 10^3 \text{ [kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}]$: c/ EVA: 12,16 c/ EPDM: 5,0</p>	<p>α: c/ EVA: 4443 c/ EPDM: 8171 $K_G \times 10^6 \text{ [m.s}^{-1}]$: c/ EVA: 17,19 c/ EPDM: 14,69</p>

RIBEIRO JR. (2004)	Soluções de acetato de etila	PDMS geometria: fibras ocas	$113 < C_{\text{alim.}} < 2474 \text{ [mg.L}^{-1}\text{]}$ $T = 25^{\circ}\text{C}$ $\text{vazão}_{\text{alim.}} = 20,9; 37,6; \text{ e } 72,0 \text{ L.h}^{-1}$	$N_{\text{acet.}}$ variou de aprox. 1,0 a $8,0 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ $N_{\text{água}} \cong 7,5 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$	→ variação linear do fluxo em função da conc. do permeante → ausência de efeito da $\text{vazão}_{\text{alim.}}$ de acetato de etila
-----------------------	------------------------------	-----------------------------------	--	---	---

Através da Tabela A.3 pode-se observar que um acréscimo da temperatura de alimentação, assim como a diminuição da pressão no permeado, geram maiores valores de fluxo permeado. Além disso, observa-se que maiores concentrações de orgânico na alimentação proporcionam maiores concentrações deste componente no permeado.

A seguir é apresentada a metodologia empregada na condução de experimentos de Pervaporação, bem como alguns resultados preliminares para a remoção de um componente característico de aromas de frutas, o acetato de etila, presente em soluções aquosas.

4.4. Estudos preliminares para a remoção de aroma

4.4.1. Metodologia Experimental

Foram realizados experimentos de Pervaporação em uma unidade em escala de bancada, utilizando membrana densa. Estes experimentos foram feitos com o objetivo de testar o sistema montado, verificar o procedimento e fazer uma avaliação preliminar do processo. O esquema do equipamento utilizado é mostrado na Figura A.7. A alimentação constituiu de uma solução binária, contendo 200 mg.L^{-1} de acetato de etila (Vetec[®]) de pureza analítica, o qual foi utilizado sem purificação adicional, em água destilada. Diversos autores utilizaram este composto no preparo de soluções sintéticas (MARIN *et al.*, 1996; RUFINO, 1996; BÖRJESSON *et al.*, 1996; BARBE *et al.*, 1998; ÖLSSON e TRÄGÅRDH, 1999).

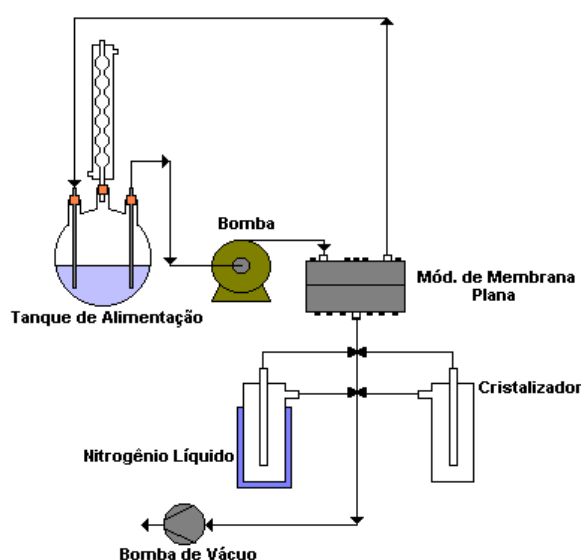


Figura A.7. Esquema do sistema de Pervaporação

A solução de alimentação foi mantida em um balão de três bocas com capacidade igual a 2,0 L conectado a um condensador do tipo serpentina para minimizar perdas por evaporação. Esta solução foi circulada através do módulo contendo a membrana plana por uma bomba de engrenagem (Emerson Eletric). A vazão e temperatura da alimentação foram mantidas constantes em 60 L.h^{-1} e 25°C , respectivamente. Na parte inferior da grade de vácuo foi conectada uma bomba de vácuo (S. Welch) para que fosse feita a redução de pressão no lado do permeado. Os permeados foram recolhidos em cristalizadores de vidro, previamente pesados, que eram mantidos resfriados em nitrogênio líquido ($T \approx -196^\circ\text{C}$). A grade de vácuo é construída em vidro e fornece dois caminhos paralelos para coleta do permeado, garantindo, assim, a operação contínua da unidade, conforme será comentado mais adiante. A grade é conectada ao módulo de permeação por meio de um tubo de Polyflo[®], que também é utilizado no lado da alimentação para a circulação da solução.

O sistema foi operado por duas horas antes de começar a coletar o permeado. Este procedimento visa garantir a condição de regime estacionário. No início e término da coleta do permeado no cristalizador, procedeu-se amostragem da solução de alimentação para análise. O cristalizador, após a permeação, foi pesado em balança semi-analítica (Gehaka), com precisão $0,001\text{g}$, e analisado por cromatografia gasosa (Chrompack CP9000). Devido à pequena massa de permeado coletada, este foi diluído em água destilada, para possibilitar a análise da concentração de acetato de etila. A separação de fases que ocorre no permeado pode ser evitada desta forma. Os experimentos de Pervaporação das soluções com acetato de etila nas concentrações de 200 mg.L^{-1} duraram em média 5h.

O cromatógrafo foi calibrado preparando-se soluções de acetato de etila em diferentes concentrações, e obtendo as áreas dos picos relacionados. A Figura A.8 apresenta um exemplo de curva de calibração.

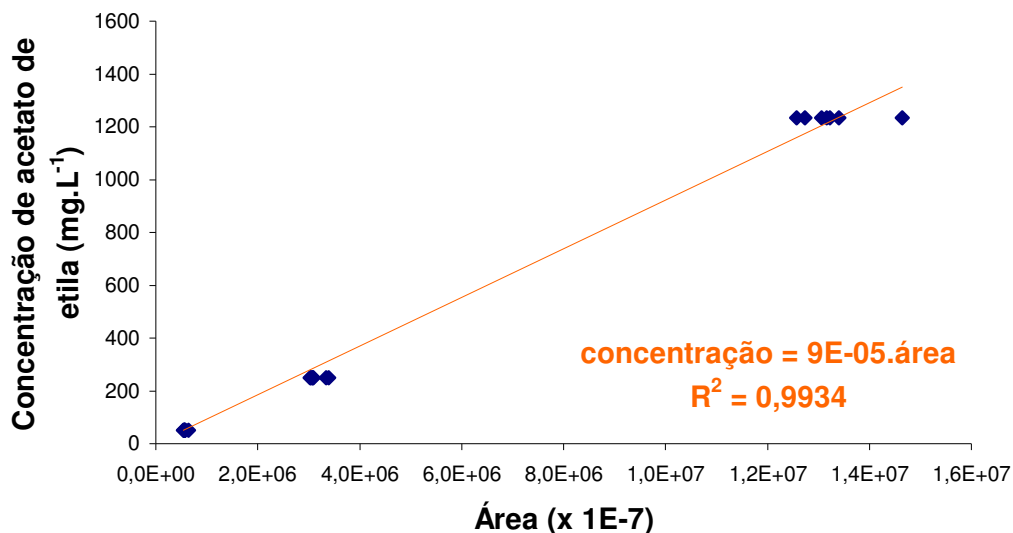


Figura A.8. Exemplo de curva de calibração do cromatógrafo

A membrana densa utilizada nos experimentos foi preparada no laboratório a partir de PDMS (polidimetilsiloxano) e possuía uma área útil de $6,36 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ e espessura média de $320 \text{ }\mu\text{m}$. A membrana foi preparada a partir da mistura de um pré-polímero e um agente reticulante, RTV 615 A/B (GE Silicones), proporção mássica de 9:1. Esta mistura foi colocada em dessecador sob vácuo, por 30min, com a finalidade de eliminar as bolhas formadas, sendo depois espalhada em placa de Teflon[®], na espessura desejada. A etapa de reticulação do PDMS pode ocorrer à temperatura ambiente, mas para acelerar a reação a placa foi mantida em estufa a 60°C , por aproximadamente 12 h. Passado este tempo foi possível retirar a membrana da placa e corta-la no diâmetro desejado. A medida da espessura foi feita com o auxílio de um micrômetro (Mitutoyo).

4.4.2. Testes Preliminares

Alguns dos resultados obtidos nos experimentos de Pervaporação estão apresentados na Tabela A.4 Os experimentos foram realizados em réplicas com vazão de alimentação de $60 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ e temperatura ambiente, de 25°C .

Tabela A.4. Resultados dos experimentos de Pervaporação

Ensaio	Concentração		Fluxo permeado		$\alpha_{A/B}$	β_A
	Ac. Etila (mg.L ⁻¹)		(g.h ⁻¹ .m ⁻²)			
	Alim.	Permeado	Acetato de Etila	Água		
1	251	46,7	0,96	19,54	195	186
2	248	79,4	1,74	20,17	348	320
3	191	11,6	0,36	30,94	61	60

Pode ser observado nos resultados apresentados na Tabela A.4 que a membrana de PDMS é capaz de separar o acetato de etila com grande eficiência. Entretanto, também se observou uma grande flutuação nos valores de fluxo e de seletividade. Os valores dos fluxos de água correspondem a uma permeabilidade muito elevada para o silicone, indicando a presença de vazamentos no sistema. Este fato pode explicar as flutuações observadas e mostra a necessidade de otimização do procedimento experimental, em especial, na eliminação de vazamentos.

5. ESTUDO DA VIABILIDADE DA CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES DE SACAROSE COM MEMBRANAS HIDROFÍLICAS

Quando se cogitou realizar um estudo da concentração de sacarose através de membranas hidrofílicas, se tinha em mente obter fluxos maiores do que com a EO, através do processo de pervaporação. Estudo semelhante foi realizado por ORME *et al.* (2005), que avaliaram a pervaporação de soluções aquosas de HI, com concentração entre 22 e 64% m/m de HI através de membranas comerciais de Nafion-117. Os fluxos obtidos eram maiores quanto maior a temperatura de alimentação: 0,43 kg.h⁻¹.m⁻² a 22°C, chegando-se a fluxo de 1,5 kg.h⁻¹.m⁻².

Para os estudos foram empregadas membranas comerciais de PVA, da marca Carbone Lorraine, de dois tipos: Pervap 1005 e Pervap 1510. A diferença entre as duas membranas é o grau de reticulação, sendo a Pervap 1005 menos reticulada, e a Pervap 1510, mais reticulada. O aparato experimental utilizado foi o mesmo que para os testes de pervaporação, e a área de membrana era a mesma: 6,36.10⁻³ m². Para se ter idéia dos fluxos atingidos os testes preliminares foram realizados com água somente, sem conter sacarose. Experimentos com temperatura da alimentação de 25

e 40°C foram realizados, e os resultados de fluxo podem ser observados na Tabela A.5.

Tabela A.5 – Fluxos obtidos com as membranas comerciais de PVA, em experimentos de pervaporação

Membrana	J (g.h ⁻¹ .m ⁻²) (25°C)	J (g.h ⁻¹ .m ⁻²) (40°C)
Pervap 1050	236	344
Pervap 1510	107	241

Pode ser observado através da tabela que os fluxos permeados para as duas membranas utilizadas foram baixos, mesmo em temperaturas mais elevadas. Os fluxos obtidos com a EO foram significativamente maiores. Entretanto, cabe realizar um estudo mais abrangente acerca da eficácia do processo para a concentração de soluções por PV.

ANEXO 2

1. INTRODUÇÃO

Este anexo traz as equações e correlações empíricas necessárias para a solução das equações de transferência de calor e massa envolvidas na modelagem.

2. EQUAÇÃO PARA O CÁLCULO DA PRESSÃO DE SATURAÇÃO DA ÁGUA

A pressão de saturação da água, utilizada nas equações 4.23 e 4.24, pode ser obtida através da Eq. 3.35 (POULING *et al.*, 2000).

$$P_{\text{sat}} = 10^{\frac{A - \frac{B}{T+C-273,15}}{1}} \cdot 10^5 \quad (\text{A.1})$$

onde P_{sat} é a pressão de saturação da água, [Pa]; T é a temperatura, [K], A, B e C são as constantes da equação (A = 5,11564; B = 1687,537 e C = 230,17).

3. EQUAÇÕES PARA O CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE DE ÁGUA NAS SOLUÇÕES

A presença de minerais compostos ou orgânicos não-voláteis em concentrações elevadas em uma solução causa modificações no equilíbrio líquido-vapor dos compostos voláteis presentes na solução. Para o cálculo do coeficiente de atividade de água na solução de sacarose e salmoura, diversos autores (BARBA *et al.*, 1987; MACEDO *et al.*, 1990; ABDERAFI e BOUNAHMIDI, 1994; CATTÉ *et al.*, 1995; CORREA *et al.*, 1997; LIN *et al.*, 1998; JÓNSDÓTTIR e RASMUSSEN, 1999; STARZAK e PEACOCK, 2000; SERENO *et al.*, 2001; JØSSANG e STANGE, 2001; ANDERKO *et al.*, 2002 e GROS e DUSSAP, 2003) propuseram modelos termodinâmicos de sistemas binários de solvente-eletrólito e solvente-açúcar para prever as propriedades de equilíbrio destes sistemas.

3.1. Coeficiente de Atividade de Água no Suco

Para a obtenção dos coeficientes de atividade da água no suco, representou-se o soluto por sacarose, e foi utilizada a equação empírica de Margules de quarta

ordem, proposta por STARZAK e PEACOCK⁸ *apud* STARZAK *et al.* (2000). Seu estudo foi baseado em 56 conjuntos de dados publicados por vários autores ao longo dos últimos 150 anos, envolvendo medidas de ponto de ebulição, pressão de vapor e umidade relativa de equilíbrio.

$$\ln \gamma_w = \frac{Q}{RT} (x_s^o)^2 \left[1 + b_1 x_s^o + b_2 (x_s^o)^2 \right] \quad (\text{A.2})$$

onde x_s^o é a fração molar nominal de sacarose; $Q = -17638 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$; $b_1 = -1,0038$ e $b_2 = -0,24653$.

3.2. Coeficiente de Atividade de Água na Solução hipertônica

O agente osmótico utilizado é representado pelo sal NaCl. O coeficiente de atividade de água na salmoura pode então ser obtido através do modelo proposto por CORREA e VERA, 1975.

$$\ln \gamma_w = a \cdot x_c + b \cdot x_c^{1/2} + c \cdot x_c^{3/2} + d \cdot x_c^2 \quad (\text{A.3})$$

onde os coeficientes “a”, “b”, “c” e “d” são parâmetros ajustáveis, e x_c é a fração molar do sal na água.

Para que fosse possível a determinação dos coeficientes de atividade em diferentes temperaturas, foi realizada regressão linear dos coeficientes obtidos a diferentes temperaturas, fornecidos pelos autores. Esta regressão resultou nas equações A.4, A.5, A.6 e A.7, as quais mostraram bons valores de R^2 .

$$a = -232.7 + \frac{8079}{T^{0,5}} - \frac{2518512}{T^{1,5}} + \frac{22445408}{T^2} \quad (\text{A.4})$$

$$b = -56.7 + 1,3 \cdot T^{0,5} + \frac{677}{T^{0,5}} - \frac{393875}{T^2} \quad (\text{A.5})$$

⁸ Starzak, M e Peacock, S.D. *Water activity coefficient in aqueous solutions of sucrose – a comprehensive data analysis*. Zuckerind, 122: 380-387 (1997).

$$c = 1666 - \frac{58949}{T^{0,5}} + \frac{18851358}{T^{1,5}} - \frac{1,7 \times 10^8}{T^2} \quad (\text{A.6})$$

$$d = 7929 - 220 \cdot T^{0,5} - \frac{2610219}{T} + \frac{23680843}{T^{1,5}} \quad (\text{A.7})$$

4. CALOR LATENTE DE VAPORIZAÇÃO DA ÁGUA

O calor latente específico de vaporização da água (λ) como uma função da temperatura pode ser calculado segundo a expressão de WAGNER & PRUSS⁹ *apud* DARROS-BARBOSA *et al.* (2003):

$$\lambda = 2500,8 - 2,3293T - 0,0008T^2 \quad (\text{A.8})$$

onde λ é dado em [J.g⁻¹] e T é dada em [°C].

5. CAPACIDADES CALORÍFICAS

A capacidade calorífica das soluções aquosas, em função da temperatura e da concentração de soluto, pode ser obtida através do modelo proposto por DARROS-BARBOSA *et al.* (2003).

$$c_p = (a_1 + b_1S + c_1S^2) + T(a_2 + b_2S + c_2S^2) + T^2(a_3 + b_3S + c_3S^2) \quad (\text{A.9})$$

onde c_p e T são dadas em [J.g⁻¹.°C⁻¹] e [°C], respectivamente e a_i , b_i e c_i são os coeficientes da regressão, e possuem como unidades [J.g⁻¹.°C⁻¹], [J.m³.°C⁻¹.g⁻²] e [J.m³.°C⁻¹.g⁻³] (ver Tabela A.1).

Tabela A.1 – Coeficientes da regressão para a equação A.9

	a_1	b_1	c_1	a_2	b_2	c_2	a_3	B_3	c_3
Sac.	4,17674	-0,2573e-4	0,723e-8	-0,00123	2,179e-8	-0,017e-12	0,203e-4	-0,012e-8	0,0010e-13
KCl*	4,16032	-0,06198e-4	-0,00265e-4	-0,00150	8,589e-8	-1,078e-12	0,162e-4	0,084e-8	0,0979e-13

* Nota-se que, como não havia dados disponíveis para NaCl, utilizou-se uma aproximação, com dados para KCl.

⁹ Wagner, W., Pruss, A. (1993). International equations for the saturation properties of ordinary water substance. Revised according to the International Temperature Scale of 1990. *J. Phys. Chem.*, 783-787.

6. COEFICIENTE DE DIFUSÃO DA ÁGUA NO OXIGÊNIO

Como antes de cada experimento media-se a permeabilidade do módulo ao oxigênio, os poros da membrana ficavam preenchidos com este. Logo, o coeficiente de transferência de massa na membrana é calculado através do coeficiente de difusão da água no oxigênio, proposta por Fuller (HINES, 1985).

$$D_{w-O_2} = 1,235 \times 10^{-9} \cdot T^{1,75} \quad (\text{A.10})$$

onde D_{w-O_2} é o coeficiente de difusão de água no oxigênio [$m^2 \cdot s^{-1}$] e T é a temperatura dos poros, que pode ser obtida através de uma média das temperaturas nas duas interfaces da membrana [K].

Com a finalidade de avaliar a transferência de massa através dos poros da membrana quando preenchidos com outros componentes, realizou-se a simulação com nitrogênio e ar, e para isto necessitou-se dos coeficientes de difusão de água em N_2 e em ar. Também obtidos através da equação proposta por Fuller, são apresentados abaixo.

7. COEFICIENTE DE DIFUSÃO DA ÁGUA NO NITROGÊNIO

$$D_{w-N_2} = 1,230 \times 10^{-9} \cdot T^{1,75} \quad (\text{A.11})$$

onde D_{w-N_2} é o coeficiente de difusão de água no nitrogênio [$m^2 \cdot s^{-1}$] e T é a temperatura dos poros, que pode ser obtida através de uma média das temperaturas nas duas interfaces da membrana [K].

8. COEFICIENTE DE DIFUSÃO DA ÁGUA NO AR

$$D_{w-ar} = 1,176 \times 10^{-9} \cdot T^{1,75} \quad (\text{A.12})$$

onde D_{w-ar} é o coeficiente de difusão de água no ar [$m^2 \cdot s^{-1}$] e T é a temperatura dos poros, que pode ser obtida através de uma média das temperaturas nas duas interfaces da membrana [K].

9. EQUAÇÃO PARA O CÁLCULO DO DIÂMETRO HIDRÁULICO DA CARÇAÇA

O diâmetro hidráulico da carcaça é calculado a partir da área de escoamento da carcaça, que é igual a área interna da carcaça menos a área total das fibras, gerando a equação abaixo.

$$d_h = \sqrt{d_i^2 - n_{\text{fibras}} \cdot d_e^2} \quad (\text{A.13})$$

onde d_i é o diâmetro interno da carcaça [m] e d_e é o diâmetro externo das fibras [m].

10. CÁLCULO DA PRESSÃO OSMÓTICA DAS SOLUÇÕES

A pressão osmótica (π) das soluções pode ser calculada através da equação A.14, que é uma equação empírica proposta por Thirjssen (THIRJSSEN, 1970; SHAW *et al.*, 2001). Já a equação A.15 apresenta uma relação entre π e a como função também da temperatura. Esta relação é chamada de equação de van't Hoff, e mostra que π é proporcional à concentração e inversamente proporcional à massa molecular (MULDER, 1991).

$$\pi = 133,75 \frac{x_s}{100 - x_s} \quad (\text{A.14})$$

onde π é a pressão osmótica expressa em 10^5 [Pa] e x_s é o teor de sólidos solúveis, expresso em porcentagem mássica ou em [°Brix].

$$\pi = \frac{C_s \cdot R \cdot T}{M} \quad (\text{A.15})$$

onde C_s é a concentração de soluto [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]; R é a constante dos gases [$\text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]; T é a temperatura [K] e M é a massa molecular [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]; π é expressa em [atm].

A equação A.15 deve ser modificada, caso o soluto se dissocie (como sais) ou se associe. Quando ocorre dissociação, o número de moles aumenta e a pressão osmótica aumenta, ao passo que no caso de associação o número de moles decresce, decrescendo, assim, a pressão osmótica.

Através da regressão de dados para pressão osmótica disponíveis em SOURIRAJAN (1970), foi possível obter correlações empíricas para o cálculo de π para as soluções de sacarose e de NaCl. Os valores de R^2 foram de 0,9918 e 0,9989 para as regressões com os dados para sacarose e NaCl, respectivamente.

$$\pi_{\text{sac}} = 0,48 \cdot C_{\text{sac}}^2 + 2,36 \cdot C_{\text{sac}} \quad (\text{A.16})$$

onde π_{sac} é a pressão osmótica da solução de sacarose (psi) e C_{sac} é a concentração de sacarose na solução (%p/p).

$$\pi_{\text{NaCl}} = 4,91 \cdot C_{\text{NaCl}}^2 + 81,52 \cdot C_{\text{NaCl}} \quad (\text{A.17})$$

onde π_{NaCl} é a pressão osmótica da solução de NaCl [psi] e C_{NaCl} é a concentração de NaCl na solução [%m/m].

11. CÁLCULO DA ATIVIDADE DE ÁGUA DAS SOLUÇÕES

A atividade de água das soluções foi calculada através da seguinte equação:

$$a_w = \gamma \cdot x_{\text{mol}} \quad (\text{A.18})$$

onde a_w é atividade de água, γ é o coeficiente de atividade de água, calculado através das equações A2 e A3.

12. CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO DOS SOLUTOS

Os coeficientes de difusão dos solutos em água podem ser estimado através das equações A.19 e A.20 (COUREL, 1999).

$$D_{\text{sac}(T)} = D_{\text{sac}(25^\circ\text{C})} \cdot \frac{T}{298} \cdot \left(\frac{\mu_w(25^\circ\text{C})}{\mu_w(T)} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{\mu_{\text{sac}}(25^\circ\text{C})}{\mu_{\text{sac}}(T)} \right)^{2/3} \quad (\text{A.19})$$

onde $D_{\text{sac}(T)}$ é o coeficiente de difusão de sacarose em função da temperatura [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]; $D_{\text{sac}(25^\circ\text{C})}$ é o coeficiente de difusão de sacarose na temperatura de 25°C ; T é a

temperatura [K], $\mu_{w(25^\circ\text{C})}$ e $\mu_{w(T)}$ são as viscosidades da água na temperatura de 25°C e em T [Pa.s]; $\mu_{\text{sac}(25^\circ\text{C})}$ e $\mu_{\text{sac}(T)}$ são as viscosidades da solução de sacarose na temperatura de 25°C e em T [Pa.s].

$$D_{\text{NaCl}(T)} = D_{\text{NaCl}(25^\circ\text{C})} \cdot \frac{T}{298} \cdot \left(\frac{\mu_{\text{NaCl}(25^\circ\text{C})}}{\mu_{\text{NaCl}(T)}} \right) \quad (\text{A.20})$$

onde $D_{\text{NaCl}(T)}$ e $D_{\text{NaCl}(25^\circ\text{C})}$ são os coeficientes de difusão de NaCl em água nas temperaturas T e 25°C, respectivamente; T é a temperatura [K] e $\mu_{\text{NaCl}(25^\circ\text{C})}$ e $\mu_{\text{NaCl}(T)}$ são as viscosidades da salmoura na temperatura de 25°C e em T [Pa.s].

13. CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE GÁS NOS POROS DA MEMBRANA

A concentração do gás inerte no interior dos poros é determinada assumindo gás ideal, e pode ser calculada pela equação A.21.

$$C_M = \frac{P}{RT} \quad (\text{A.21})$$

onde C_M é a concentração de gás inerte nos poros da membrana; P é a pressão nos poros e R é a constante dos gases.

14. REOLOGIA DA SOLUÇÃO DE SACAROSE

Para determinar a viscosidade da solução de sacarose, em função da viscosidade e temperatura da solução, foi utilizada uma correlação proposta por COUREL (1999), apresentada a seguir.

$$\mu_{\text{sac}} = 10^{22,46 \cdot x_{\text{mol}} - 3,114 + \frac{30-T}{91+T} \cdot (1,1+43,1 \cdot x_{\text{mol}}^{1,25})} \quad (\text{A.22})$$

onde μ_{sac} é a viscosidade da solução de sacarose [Pa.s] e T é a temperatura [°C].

15. REOLOGIA DA ÁGUA

A expressão para o cálculo da viscosidade da água em função da temperatura foi obtida através de uma regressão dos dados encontrados em PERRY & CHILTON (1973).

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = (0,0005 \cdot T^2 - 0,0581 \cdot T + 2,0384) \cdot 10^{-3} \quad (\text{A.23})$$

onde $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ é a viscosidade da água [Pa.s] e T é a temperatura [°C].

16. CÁLCULO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA DO GÁS DENTRO DA MEMBRANA

Para estimar a condutividade térmica do O₂, N₂ e ar dentro da membrana (eqs. A25, A26 e A27) foram realizadas regressões através de dados de GEANKOPLIS, 1993.

$$k_{\text{O}_2} = -4 \times 10^{-8} \cdot T^2 + 0,0001 \cdot T - 0,002 \quad (\text{A.24})$$

$$k_{\text{N}_2} = -2 \times 10^{-8} \cdot T^2 + 8 \times 10^{-5} \cdot T - 0,0025 \quad (\text{A.25})$$

$$k_{\text{ar}} = -3 \times 10^{-8} \cdot T^2 + 1 \times 10^{-4} \cdot T - 0,0003 \quad (\text{A.26})$$

onde k é dada em J.m⁻¹.s⁻¹.K⁻¹.

17. NÚMERO DE PECKET

O balanço entre o transporte difusivo e convectivo na camada limite é caracterizado pelo termo $J_v \delta / D_i$, onde J_v é o fluxo volumétrico (m³.m⁻².s⁻¹), δ é a espessura da camada limite (m) e D_i é o coeficiente de difusão do soluto (m².s⁻¹). Este termo pode ser simplificado pela razão entre o fluxo volumétrico e o coeficiente de transferência de massa, pois $k = D/\delta$. Este número adimensional representa a razão entre o transporte convectivo J_v e o transporte difusivo D_i/δ e é comumente chamado do número de Peclet. Quando o número de Peclet é grande ($J_v \gg D_i/\delta$), o fluxo convectivo através da membrana não pode facilmente ser balanceado pela difusão na

camada limite, e o módulo da polarização de concentração é alto. Quando o número de Peclet é pequeno ($J_v \ll D_i/\delta$), a convecção é facilmente balanceada pela difusão na camada limite, e o módulo da polarização de concentração é próximo de 1 (BAKER, 2004).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)