


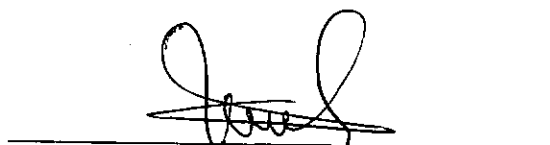
TRATAMENTO DO EFLUENTE AQUOSO DO PROCESSO DE  
CONCENTRAÇÃO DO SUCO DE LARANJA COM RECUPERAÇÃO DE  
AROMAS

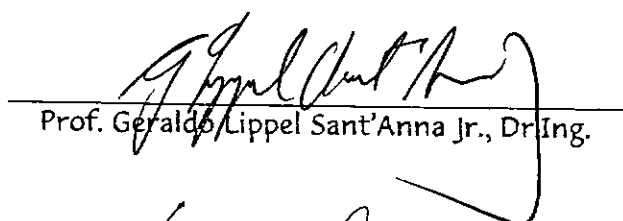
LUIZ GONZAGA ADÃO

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

Aprovada por:

  
Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.  
(Presidente)

  
Prof. Alberto Cláudio Habert, Ph.D.

  
Prof. Geraldo Lippel Sant'Anna Jr., Dr. Ing.

  
Lourdes Maria Cabral, D.Sc.

ADÃO, LUIZ GONZAGA

TRATAMENTO DO EFLUENTE AQUOSO DO  
PROCESSO DE CONCENTRAÇÃO DO SUCO DE  
LARANJA COM RECUPERAÇÃO DE AROMAS [Rio de  
Janeiro] 1999

IX, 121 pág., 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,  
Engenharia Civil, 1999)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Tratamento

2. Suco de laranja

3. Aroma

4. Pervaporação

I. COPPE/UFRJ II.Título (série)

**A meus pais Alcides, que nos deixou, e Antônia,  
e meus filhos Carolina, Flávia e Pedro.**

*“Prestando serviço aos demais, se encontra o caminho para a liberdade. O caminho para a felicidade é encontrado por meio da meditação e da sintonia com Deus. Deixe seu coração pulsar com amor pelos outros, deixe sua mente sentir as necessidades dos outros e deixe sua intuição captar os pensamentos dos outros (...) Esqueça de você próprio; acabe com essa prisão de encarnações; dissolva seu coração em tudo, unifique-se com toda a criação.”*

*(Paramahansa Yogananda - um Yogue contemporâneo)*

## AGRADECIMENTOS

A minha esposa, Liane que proporcionou o desenvolvimento e o término deste trabalho, ajudando e compreendendo os meus objetivos.

Aos meus sogros, Seu Wilson e Dona Ilza, pela demonstração de carinho, compreensão e ajuda nos períodos mais difíceis que passei durante a pesquisa de tese.

Ao professor Cristiano, pela amizade, apoio, compreensão em meus momentos mais difíceis, e principalmente pela perfeita orientação fornecida durante o desenvolvimento da Tese.

Ao professor Cláudio Habert, pela amizade, e por ter estimulado e incentivado o meu interesse na área de pervaporação, de uma maneira objetiva e esclarecida, fornecendo as diretrizes no processo de definição da pesquisa de tese.

Aos funcionários Rosane, Beth, Liane, Roberto, Walmir e Orleans pelo suporte e colaboração.

A Adriana (também pela ajuda experimental), Marcos, Fábio, Valnei e demais amigos do Laboratório de Membranas (PAM) pelo enriquecedor convívio.

Ao CAPES pela concessão da bolsa de estudos durante a tese.

E principalmente ao meu Guru e Guia Espiritual Paramahansa Yogananda, que, mesmo sem estar presente fisicamente, *me guia e me orienta* nos caminhos percorridos.

Resumo da tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## TRATAMENTO DO EFLUENTE AQUOSO DO PROCESSO DE CONCENTRAÇÃO DO SUCO DE LARANJA COM RECUPERAÇÃO DE AROMAS

Luiz Gonzaga Adão

Maio, 1999

Orientadores: Prof. Dr. Cristiano Piacsek Borges e  
Prof. Dr. Alberto Cláudio Habert

Programa: Engenharia Civil

O presente trabalho investigou a efetiva utilização do processo de separação por membranas, mais especificamente pervaporação, na recuperação de componentes voláteis do aroma existentes na fase aquosa oriunda do processamento da concentração do suco de laranja. A fase aquosa é o resultado final do processo de concentração, juntamente com a fase oleosa (óleo essencial).

Após levantamento dos componentes existentes na fase aquosa, foi investigado o comportamento do processo em escala de bancada, com soluções aquosas binária de etanol, e ternária de etanol e butirato de etila, com a fase aquosa sintética contendo os 5 (cinco) componentes considerados mais característicos do aroma, e com a fase aquosa real. Foram investigadas as condições de operação para as temperaturas de 35 e 45°C, para fase aquosa sintética, e 35 e 5°C para a fase aquosa real. Em todos os processos foi utilizada a membrana comercial GFT1060, baseada em POLI(DIMETIL SILOXANO). Amostras do permeado foram submetidas à análise sensorial obtendo-se resultados positivos.

Com os resultados dos experimentos de pervaporação, foi simulada uma unidade de permeação para a concentração dos componentes orgânicos da fase aquosa industrial, tendo como referência o comportamento de água, etanol, metanol e butirato de etila. Os resultados da literatura, também possibilitaram a simulação da unidade com as membranas EPDM de laboratório e a comercial GFT1070. Como resultado final da simulação, conclui-se que o sistema de pervaporação com melhor eficiência para uma vazão de 200l/h de fase aquosa industrial é obtido com membranas de EPDM, com área de 13m<sup>2</sup>, na temperatura de operação próximo de 5°C, com vazão total do permeado próximo de 0,39l/h.

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

## TREATMENT OF THE AQUOSE EFFLUENT OF THE CONCENTRATION'S PROCESS OF THE ORANGE JUICE WITH RECUPERATION OF AROMAS

Luiz Gonzaga Adão

May , 1999.

Thesis supervisors : Prof. Dr. Cristiano Piacsec Borges and  
Prof. Dr. Alberto Cláudio Habert

Department : Civil Engineering.

The present work investigate the effective utilization of the membrane separation processes, specifically pervaporation, in the recovery of volatiles components of the aroma present in the water phase derived from the processing of the orange juice concentration. The water phase is the final result of the concentration process, together with the oily phase (essential oil).

After identified of the existing components in the water phase, the process behavior was investigated in bench scale, using binary aqueous solutions with ethanol, and ternary with ethanol and ethyl butyrate, as well as a synthetic water phase with 5 (five) compounds considered most characteristic of aroma, and with the real water phase. The PV process was investigated at 35 and 45°C for the synthetic water phase, and 5 and 35°C for the real water phase. In all experiments the commercial membrane, based on POLY(DIMETYL SILOXANE), was used. Permeate samples were submitted to sensorial analysis was obtained positives results.

With the results of the pervaporation experiments, it was simulated a permeation unit for recovery of organics components present in the water phase, using as reference the ethanol, methanol and ethyl butyrate. From results obtained of the literature, it was also possible the simulation of the unit with the membranes EPDM and GFT 1070. As a simulations final result, it was concluded that pervaporation system with best effectiveness for a 220l/h overflow of industrial water phase was obtained with EPDM's membranes, with an area of 13m<sup>2</sup>, at the operation temperature close to 5°C , with a total overflow of the permeated close to 0,39l/h.

## ÍNDICE

|   | página    |
|---|-----------|
| <b><u>CAPÍTULO 1</u> - Introdução</b>                             | <b>1</b>  |
| 1. Contexto e Motivação   | 1         |
| 2. Objetivos  | 5         |
| 3. Organização e Capítulos desta Tese                             | 7         |
| <b><u>CAPÍTULO 2</u> - Teoria e Revisão da Literatura</b>         | <b>9</b>  |
| 1. Processos de Separação com Membranas - PSM                     | 9         |
| 1.1. Membranas  | 11        |
| 1.2. Módulos  | 14        |
| 1.3. Estrutura Industrial   | 16        |
| 2. Pervaporação   | 18        |
| 2.1. Transporte   | 20        |
| 2.2. Remoção de orgânicos voláteis diluídos                       | 26        |
| 2.3. Aplicações e membranas comerciais                            | 29        |
| 3. Aromas   | 31        |
| 3.1. Processos atuais para recuperação de aroma                   | 33        |
| 3.2. Recuperação dos aromas de laranja                            | 34        |
| <b><u>CAPÍTULO 3</u> - Recuperação de Aromas por Pervaporação</b> | <b>40</b> |
| 1. Introdução   | 40        |
| 2. Metodologia Experimental                                       | 41        |
| 2.1. Materiais  | 41        |
| 2.2. Equipamentos de pervaporação                                 | 42        |
| 2.3. Métodos Análíticos   | 44        |
| 2.4. Estratégia Experimental                                      | 45        |
| 3. Resultados Experimentais e Discussão                           | 47        |
| 3.1. Efeito da concentração de alimentação                        | 50        |
| 3.2. Efeito da temperatura de operação                            | 57        |
| 4. Análise e Discussão dos Resultados                             | 61        |

|   |            |
|---|------------|
| <b><u>CAPÍTULO 4</u> - Simulação e análise do processo</b>  | <b>63</b>  |
| 1. Introdução   | 63         |
| 2. Balanço de massa   | 66         |
| 3. Resultados   | 70         |
| 3.1. Efeito do coeficiente global de transferência de massa | 71         |
| 3.2. Efeito da temperatura                                  | 84         |
| 3.3. Efeito da membrana                                     | 85         |
| <br>  |            |
| <b><u>CAPÍTULO 5</u> - Conclusões e sugestões</b>           | <b>88</b>  |
| 1. Conclusões   | 88         |
| 2. Sugestões  | 91         |
| <br>  |            |
| <b>LISTA DE SÍMBOLOS</b>                                    | <b>92</b>  |
| <br>  |            |
| <b>REFERÊNCIAS</b>  | <b>95</b>  |
| <br>  |            |
| <b>ANEXO A</b>  | <b>100</b> |
| <b>ANEXO B</b>  | <b>105</b> |
| <b>ANEXO C</b>  | <b>107</b> |
| <b>ANEXO D</b>  | <b>117</b> |
| <b>ANEXO E</b>  | <b>120</b> |

# CAPÍTULO 1

## Introdução

### 1. Contexto e Motivação

---

Uma das principais motivações para este trabalho refere-se à enorme produção de suco de laranja concentrado no país e, decorrente do cultivo de laranja em larga escala. Uma indústria produtora de suco de laranja nacional consome em média cerca de 360.000 toneladas de laranja por mês, para uma produção de aproximadamente 32.000 toneladas de suco concentrado a 66° brix. Considerando que o custo de 45 Kg (uma caixa) é em torno de 3,50 US\$, o custo mensal de laranjas para esta produção de suco concentrado é da ordem de 27.972.000 US\$. Em contra partida a receita de suco concentrado atinge o valor de 41.500.000 US\$ por mês. Neste processo de concentração do suco de laranja, há a produção de vários sub-produtos conforme apresentado na figura 1.1, entre eles a chamada fase aquosa, objeto de interêsse para o desenvolvimento desta pesquisa. As fases aquosa e oleosa, juntamente com água são utilizadas no processo de reconstituição do suco de laranja. Neste processo, a proporção da fase aquosa é 10 litros por tonelada de suco concentrado (66° Brix). A produção mensal desta fase é da ordem de 144 toneladas, tendo como destino a venda no mercado internacional ao preço irrisório de 350 US\$ a tonelada do produto, ou seja, uma receita mensal em torno de 50.400 US\$. Conforme será apresentado mais adiante, a concentração de água desta fase é cerca de 80%. Devido a esta elevada concentração de água, os custos de transporte e armazenamento da fase aquosa torna este produto comercializado a um valor muito baixo. Este quadro demonstra que a fase aquosa não tem grande interesse comercial.

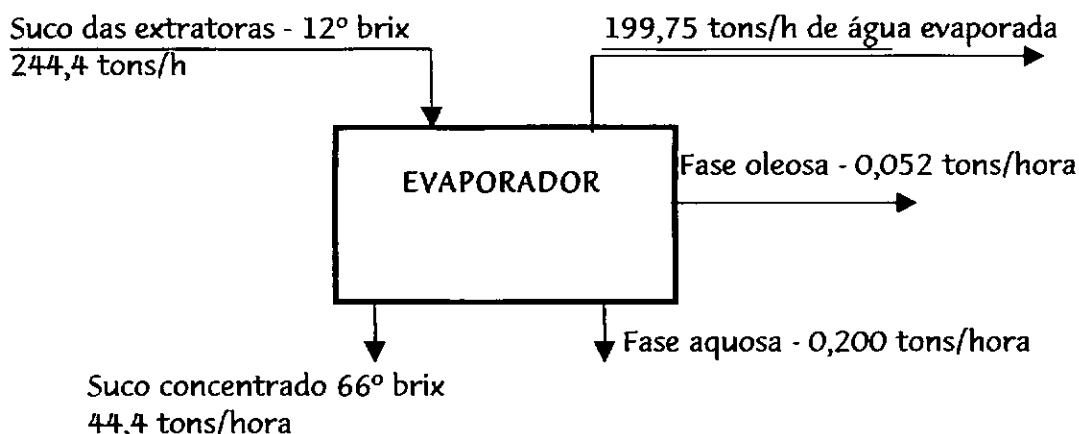


Figura 1.1 - Balanço de massa do processo de Concentra o do suco de laranja por evapora o

Entretanto, cabe ressaltar que apenas uma pequena parcela da fase aquosa   responsável pelo aroma. A concentra o total de componentes orgânicos está em torno de 0,1%, o que apesar do pequeno valor,   de extrema importância para a recomposi o do aroma final do suco concentrado.

Desta forma, a investiga o desta fase para concentra o a níveis desejáveis para reconstitu o do suco o mais próximo possível da realidade, torna-a de interesse tanto econ mico quanto de qualifica o do produto final, nos mercados nacional e internacional.

Por outro lado, devido   necessidade de aumento da competitividade no mercado internacional, várias empresas têm buscado melhorar sua rentabilidade, bem como a qualidade de seus produtos. Desta forma, em vários setores, aplica es para os chamados Processos de Separa o com Membranas, PSM têm sido investigadas. Os fatores principais que determinam a eficiência do processo são as propriedades de transporte da membrana, que permitem a transferencia seletiva de determinados componentes existentes entre duas fases fluidas. Os PSM estão sendo gradativamente inseridos no mercado em substitui o a processos convencionais, ou de forma integrada a estes, visando uma maior eficiência

energética e de separa o. Devido   sua especificidade, os PSM também têm possibilitado o desenvolvimento de novos processos e recupera o de produtos com alto valor agregado. A facilidade de opera o e instala o das unidades de permea o, também tem auxiliado na simplifica o de processos e aplica es, tais como a possibilidade da produ o de oxig nio em hospitais e laboratórios, sem a necessidade do armazenamento do gás pressurizado.

Os processos como microfiltra o, ultrafiltra o e osmose inversa já estão incorporados no processamento de bebidas e sucos. Aplica es de outros processos com membranas ainda estão em uma etapa de desenvolvimento com amplo potencial de utiliza o. Na indústria de sucos, por exemplo, durante o processo de concentra o do suco da laranja, parte dos aromas são evaporados e devem ser recuperados para posterior recomposi o do produto final. Nas etapas de recupera o dos aromas, uma parte considerável destes estão presentes em baixas concentra es em um efluente aquoso. Os processos convencionais são onerosos e ineficientes para a recupera o destes componentes. Segundo informa es obtidas junto às indústrias de suco de laranja, até o momento não   utilizado processo algum para recupera o dos aromas presentes nessa fase aquosa. A alternativa investigada neste trabalho foi o processo de pervapora o, utilizando membranas organofílicas.

O processo de pervapora o aplicado na recupera o de compostos orgânicos em meio aquoso pode apresentar alta seletividade e diversas vantagens. Entre estas, pode-se citar a redu o do risco de contamina o microbiana do produto, baixo custo de opera o e manuten o, sistemas compactos, e a possibilidades de amplia o (sistemas modulares). Uma vantagem adicional   a possibilidade de opera o em condi es brandas de temperatura e pressão, evitando altera es químicas dos componentes do aroma durante o processo de separa o. Desta forma, pode-se afirmar que o processo de pervapora o apresenta um grande potencial de ser utilizado, a médio prazo, na recupera o de aromas durante o processamento de diversas frutas.

A separa o de compostos orgânicos diluídos em água foi inicialmente motivada para a remo o de contaminantes orgânicos, os quais mesmo em baixíssimas concentra es provocam efeitos nocivos ao meio ambiente, sendo seu lançamento em corpo receptor regulado pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) e fiscalizado por órgão de Controle Ambiental do Estado. Os processos convencionais não apresentam eficiência adequada e, frequentemente, transferem os contaminantes para a fase gasosa, mantendo o problema de polui o do meio ambiente. Neste sentido, diversas pesquisas demonstraram a viabilidade da utiliza o do processo de pervapora o e da necessidade da utiliza o de membranas que apresentassem baixa permeabilidade    gua. O trabalho de Cardoso<sup>[5]</sup>, por exemplo, estudou a remo o de diversos tipos de contaminantes, tais como, hidrocarbonetos aromáticos (fenol, anilina, tolueno) e clorados (tricloroetileno, diclorometano, e triclorometano), compostos altamente tóxicos mesmo em baixa concentra o.

A utiliza o do processo de pervapora o para a recupera o de componentes voláteis de aromas, presentes em baixa concentra o em efluentes aquosos, apresenta características similares a remo o de contaminantes orgânicos. Pesquisa recente desenvolvida por Rufino<sup>[11]</sup>, investigou o desempenho de membranas preparadas a partir de diferentes elast meros na separa o de vários componentes característicos de aromas de frutas e vegetais. A análise dos resultados demonstrou o grande potencial do processo de pervapora o nesta aplica o.

## CAPÍTULO 2

# TEORIA E REVISÃO DE LITERATURA

### 1. Processos de Separação com Membranas - PSM

---

As membranas são barreiras que separam duas fases fluidas e permitem que os componentes destas fases sejam transferidos seletivamente. O transporte seletivo de componentes através das membranas, possibilitam sua utilização em processos de separação, onde, de uma maneira geral, a corrente de alimentação é separada em outras duas correntes: o permeado e o retido (concentrado), conforme demonstrado na figura 2.1.

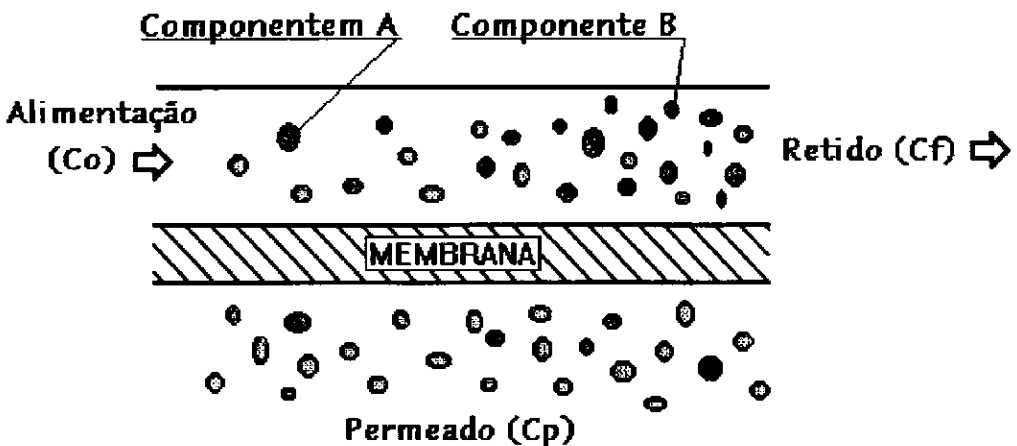


Figura 2.1 - Esquema básico de um processo de separação com membranas

O abade Jean Antoine Nollet<sup>[2]</sup> foi quem primeiro relatou o transporte através de uma membrana natural (bexiga de porco), ressaltando sua natureza seletiva.

## 2. Objetivos

---

Neste contexto, esta tese tem como objetivo principal estudar a viabilidade do processo de pervaporação na recuperação de aromas, mais especificamente de aromas da laranja existentes em um efluente aquoso, oriundo do processamento para concentração do suco de laranja. O processo ser a investigado em escala de bancada, utilizando membranas comerciais e observando o efeito das condições de operação. A partir dos dados experimentais pretende-se realizar a simulação do processo de pervaporação para obter estimativa preliminar do dimensionamento do equipamento ( rea de membrana) necess ario para a recuperação dos aromas.

### 3. Organiza o e Capítulos desta Tese

---

A apresenta o deste trabalho foi dividida conforme os seguintes capítulos:

No capítulo 2 será apresentada uma revisão dos principais aspectos envolvidos na pesquisa, registrando as características básicas das membranas, os materiais aplicados, os processos mais utilizados e as principais aplica es. Os fundamentos do processo de pervapora o e sua aplica o industrial são, também, apresentados com ênfase na separa o de solventes orgânicos diluídos em efluentes aquosos. Dentre os compostos orgânicos voláteis, os mais característicos de aromas são incluídos e, principalmente, aqueles relacionados ao aroma do suco de laranja.

O processamento do suco de laranja, adotado nas indústrias nacionais,   sucintamente descrito, ressaltando as possibilidades para a introdua o do processo de pervapora o.

No capítulo 3, será relatada a metodologia experimental utilizada no desenvolvimento da pesquisa. Apresentaremos o modelo adotado do sistema de pervapora o aplicado na bancada de teste e o seu princípio de funcionamento.

Também serão apresentadas as cargas (alimenta es) adotadas nos experimentos de bancada, e as características básicas dos componentes de interesse, mais especificamente do aroma de laranja na fase aquosa do processamento de concentra o do suco.

Neste capítulo serão também comentados os resultados do processo em funa o do efeito da temperatura de opera o e da concentra o do soluto na alimenta o.

No capítulo 4 serão apresentados os resultados da simula o, bem como qual

a membrana mais adequada para aplicação, tendo como referência, a membrana GFT1060 utilizada nos experimentos, e as membranas EPDM e GFT 1070, relatadas por Rufino<sup>[1]</sup>. Os resultados da simulação em função da variação da temperatura de operação e do coeficiente global de transferência de massa, serão também discutidos e comentados.

No capítulo 5 serão apresentadas as principais conclusões deste trabalho, assim como sugestões para trabalhos futuros adotando esta linha de pesquisa.

No Anexo A são apresentados os resultados dos testes de pervaporação com soluções binárias, ternárias, sintética e industrial, para a membrana comercial GFT1060, para as diferentes condições de temperatura e concentração. No Anexo B são apresentadas as características físico-químicas dos componentes da fase aquosa do processamento industrial do suco de laranja. No Anexo C são apresentados os comentários e apreciações da produtora COINBRA- FRUTESP. No Anexo D são apresentados os resultados da simulação, e no Anexo E a rotina computacional utilizada no processo de simulação.

Este estudo motivou o desenvolvimento de pesquisas e de aplicações das membranas em processos de separação. Entretanto, os PSM só foram definitivamente integrados aos processos industriais com o desenvolvimento das técnicas de preparo de membranas. Neste sentido, o trabalho pioneiro de Loeb e Sourirajan<sup>[3]</sup>, em 1960, foi fundamental, introduzindo a técnica de inversão de fases no preparo de membranas. Esta técnica permite a obtenção de membranas que, basicamente, são constituídas de duas regiões, uma muito fina e praticamente isenta de poros, responsável pela seletividade da membrana, e outra região com poros gradativamente maiores ao longo de sua espessura, sendo responsável pela estabilidade mecânica da membrana. As membranas com esta morfologia são denominadas anisotrópicas. A redução da espessura efetiva da membrana, mantendo sua seletividade, permitiu um grande aumento na eficiência dos PSM e sua utilização em escala industrial.

O desenvolvimento de membranas assimétricas compostas por Cadotte e Francis<sup>[4]</sup>, em 1966, permitiu também o avanço da tecnologia dos processos de permeação de gases e pervaporação, os quais necessitam de membranas isentas de defeitos na superfície, garantindo maior seletividade, pois a obtenção de tais membranas, utilizando a técnica de inversão de fase, apresenta dificuldades. No caso das membranas assimétricas compostas, o suporte é constituído por uma membrana assimétrica integral sobre a qual é depositada uma camada fina que formará a pele. O preparo das camadas da membrana em etapas independentes permite a utilização de polímeros onde a técnica de inversão de fase não é apropriada. Tais membranas combinam a seletividade de uma membrana densa e o fluxo elevado de uma membrana assimétrica integral. As técnicas de preparo das membranas, sua morfologia e aplicações serão discutidas com mais detalhes nos itens seguintes.

A membrana dos PSM separa duas fases fluidas e, em função da diferença de concentração (ou de potencial químico), permite a transferência dos componentes entre as fases, discriminando-os de acordo com sua natureza físico-química ou tamanho. Desta forma, os PSM são processos que funcionam pela ação de uma força motriz e não são baseados no equilíbrio<sup>[21,39]</sup>, como vários processos de

separação convencionais, tais como destilação, absorção, adsorção, etc. Além da diferença de concentração entre as fases, uma reação entre alguns permeantes e componentes presentes na membrana (agentes carreadores) podem acelerar a transferência de massa entre as fases, ou mesmo possibilitar o transporte dos permeantes no sentido contrário ao seu gradiente de concentração. A figura 2.2, a seguir, ilustra diferentes possibilidades para transporte através de membranas.

### Formas de Transporte

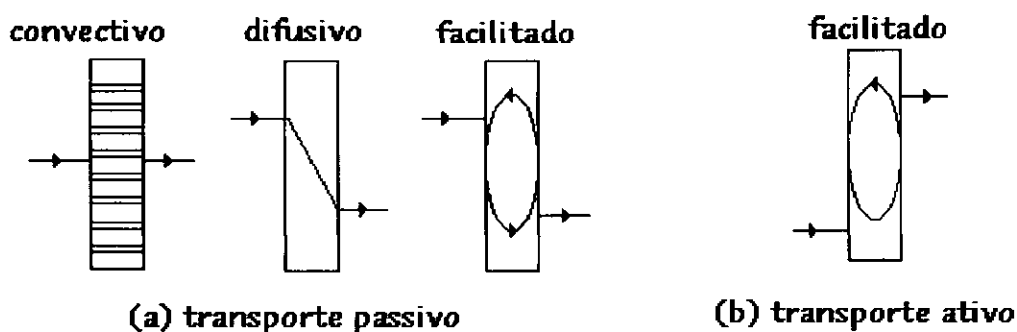


Figura 2.2 - Diferentes possibilidades para transporte através de membranas.

Diversas etapas estão envolvidas no transporte de uma espécie através de uma membrana. No caso do transporte passivo (figura 2.2.a), onde o fator preponderante na discriminação entre as espécies é sua afinidade com o material da membrana, pode-se observar as seguintes etapas envolvidas na permeação de um determinado componente da fase fluida: transferência para a interface com a membrana; solubilização no material que constitui a membrana; difusão ao longo da espessura da membrana; transferência para a outra fase fluida adjacente a membrana. As etapas de transferência nas interfaces entre a membrana e as fases fluidas são denominadas de sorção e dessorção. O transporte do componente através da membrana é denominada difusão. A figura 2.3 ilustra esta sequência envolvida no transporte que é conhecida como modelo de sorção e difusão.

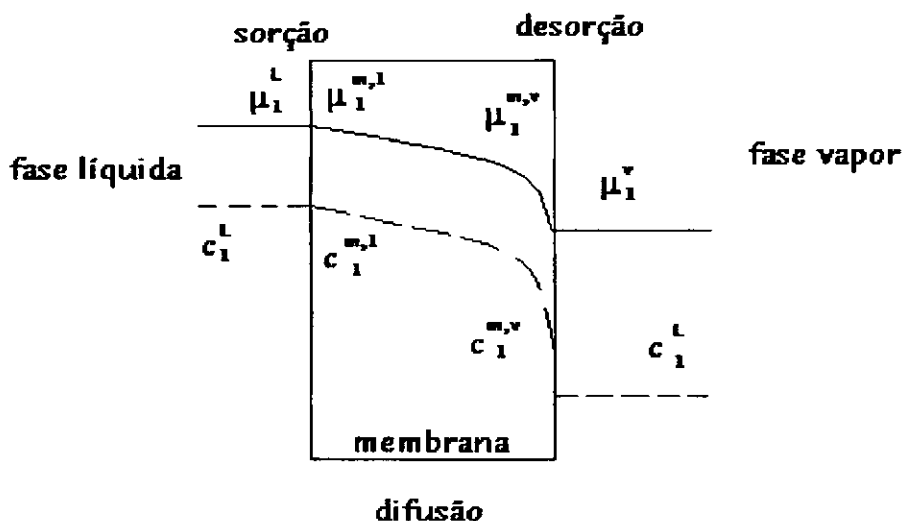


Figura 2.3 - Transporte modelo sorção-difusão

A principal hipótese envolvida na etapa de sorção é considerar que há equilíbrio termodinâmico entre a fase fluida e o material da membrana. O equilíbrio entre as fases exige a igualdade de todos os potenciais, incluindo-se não apenas pressão ( $P$ ) e temperatura ( $T$ ), mas também os potenciais químicos de cada componente em cada fase<sup>[35]</sup>.

A descrição da difusão dos componentes através da membrana tem sido realizada utilizando, principalmente, as leis de Fick que definem o coeficiente de difusão e possibilita sua determinação experimentalmente. Outros modelos também têm sido utilizados, tais como o modelo da termodinâmica dos processos irreversíveis e o modelo de Stefan-Maxwell<sup>[7]</sup>.

### 1.1. Membranas

As membranas podem ser preparadas a partir de diversos materiais, sendo os polímeros os mais empregados por seu custo e facilidade de manuseio. Como mencionado, a permeação seletiva das diferentes espécies através de uma membrana é determinada pelas características do material. Entretanto, a resistência ao transporte difusivo é inversamente proporcional à espessura da membrana. Para uma maior eficiência dos PSM, deve-se procurar minimizar a

resistência ao transporte, mantendo sua seletividade. Neste sentido, a morfologia da membrana também tem uma forte influência sobre a resistência ao transporte difusivo. O processo de preparo da membrana deve procurar a obtenção de espessuras reduzidas, com estabilidade mecânica. Uma das técnicas mais bem sucedidas é a de “*inversão de fases*”, bastante adiantada por Loeb e Sourirajan<sup>[31]</sup>, que permite a obtenção de membranas anisotrópicas, onde o tamanho de poros aumenta ao longo de sua espessura. A região mais densificada é denominada pele. Em função da presença de poros na pele as membranas anisotrópicas também são classificadas como porosas ou densas. A utilização das membranas em processo de separação é, então, determinada conforme o tamanho de poros presentes na pele.

As membranas, de uma forma ampla, podem apresentar características diferentes quanto a sua morfologia, denominadas isotrópicas ou anisotrópicas, conforme apresentado no esquema da figura 2.4. Como mencionado, as membranas anisotrópicas apresentam um gradiente de porosidade, enquanto as membranas isotrópicas apresentam estrutura uniforme ao longo de sua espessura.

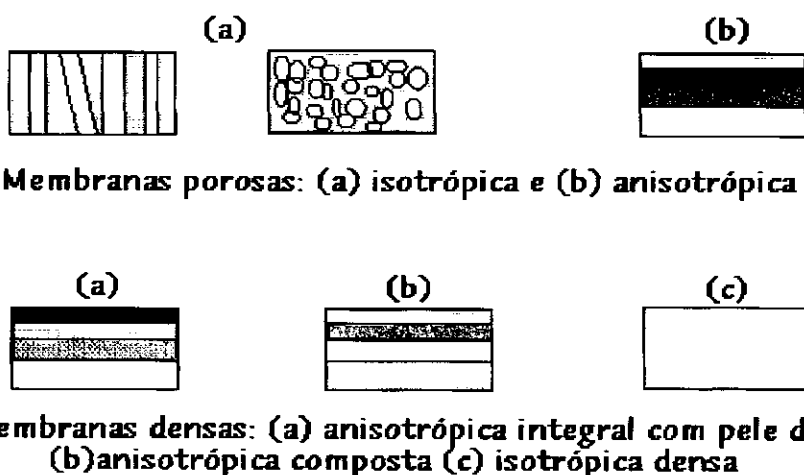


Figura 2.4 - Seção transversal das membranas, apresentando sua morfologia<sup>[1,32]</sup>

A aplicação de membranas porosas, basicamente, é em processos de microfiltração, ultrafiltração e osmose inversa. Esses processos utilizam como força motriz a diferença de pressão. Outros processos que também utilizam membranas porosas são a eletrodialise e a diálise, onde a principal força motriz é o gradiente de

potencial elétrico e de concentração, respectivamente.

As membranas densas são utilizadas em separação de soluções líquidas e gasosas. Para estas membranas a separação ocorre em função das diferenças de afinidade existentes entre a espécie permeante com o material que forma a membrana. Nesta situação, há a possibilidade da separação de moléculas de tamanhos diferentes, como é o caso da separação de nitrogênio do oxigênio. No caso particular de separação de líquidos, existem membranas hidrofílicas que são utilizadas em processos cujo interesse é a remoção da água, ou membranas organofílicas, onde o objetivo é a recuperação de produtos orgânicos dissolvidos na água. A Tabela 2.1 apresenta uma classificação dos principais PSM em função do tipo de membrana e da força motriz aplicada.

Tabela 2.1: Características dos processos de separação por membranas

| Processo         | Membrana     | Força Motriz | Espécies                            |                               |
|------------------|--------------|--------------|-------------------------------------|-------------------------------|
|                  |              |              | Retidas                             | Não Retida                    |
| Microfiltração   | porosa       | $\Delta P$   | sílica em suspensão, bactéria       | água, sólidos dissolvidos     |
| Ultrafiltração   | porosa       | $\Delta P$   | biológicos coloides, macromoléculas | água, solvente e sais         |
| Osmose Inversa   | porosa/densa | $\Delta P$   | solutos solúveis ou suspensos       | água (solvente)               |
| Permeação de gás | densa        | $\Delta P_i$ | gás menos permeável                 | gás mais permeável            |
| Pervaporação     | densa        | $\Delta P_i$ | líquido menos permeável             | líquido mais permeável        |
| Eletrodíalise    | porosa       | $\Delta E$   | não iônicos e macromoléculas        | ions                          |
| Díalise          | porosa       | $\Delta C$   | ions ou moléculas de PM elevado     | ions ou moléculas de baixo PM |

$\Delta P$  - diferencial de pressão;  $\Delta P_i$  - diferença de pressão parcial;  $\Delta E$  - diferencial de potencial elétrico;  $\Delta C$  - diferença de concentração

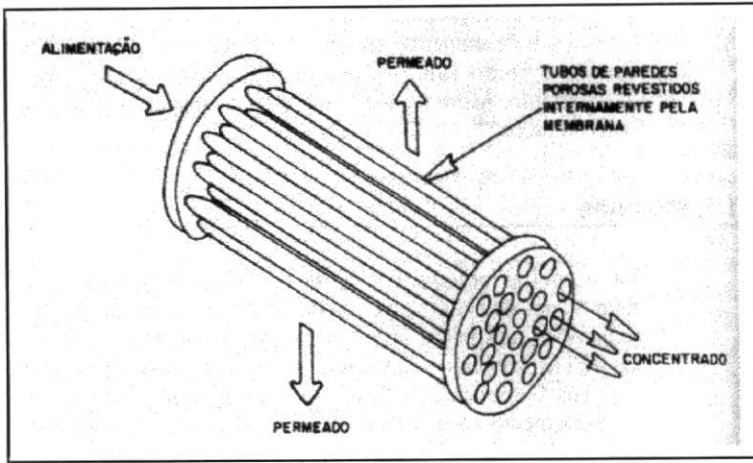
Uma alternativa para o preparo de membranas anisotrópicas com pele densa é a deposição de um filme fino sobre uma membrana porosa, anisotrópica ou isotrópica. Esta membrana é denominada membrana composta e no seu preparo são necessárias duas etapas distintas, uma para o preparo do suporte e outra para a deposição do filme fino. Na figura 2.4 estão apresentadas as morfologias das membranas compostas. As principais vantagens deste tipo de membrana é a possibilidade da utilização de materiais distintos para a pele e suporte, bem como a otimização independente de suas características de seletividade e resistência ao transporte. Ainda em estágio de desenvolvimento e pesquisa, existem as membranas líquidas, que utilizam agentes complexantes impregnados em uma membrana porosa (anisotrópica ou isotrópica).

## 1.2. Módulos

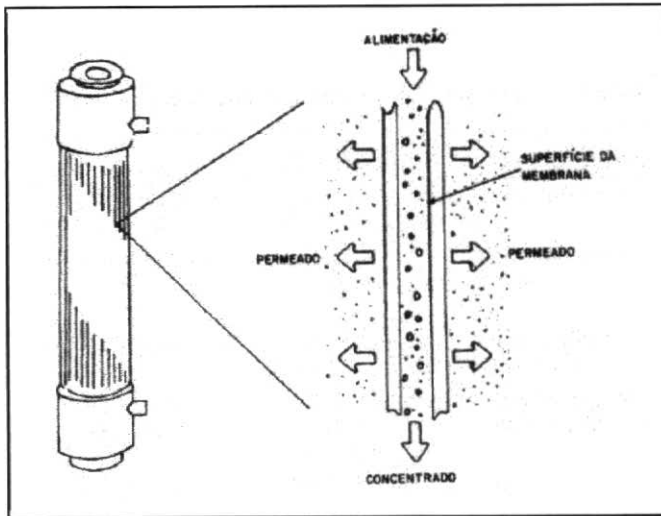
A utilização de membranas em um determinado processo depende da forma de seu condicionamento, em módulos, no equipamento de permeação. Vários aspectos devem ser atendidos em função do processo em questão. Algumas das características mais importantes são o custo de fabricação, a facilidade de escoamento, limpeza e substituição das membranas, bem como a relação entre a área de membrana e o volume de equipamento. Os principais tipos de módulos têm a forma espiralada, tubular, placas ou fibra-oca e são apresentados na figura 2.5<sup>[36]</sup>.

A relação entre área de membrana e volume de equipamento também pode influenciar decisivamente na eficiência de um determinado processo. Na hemodiálise, por exemplo, devido a utilização de gradiente de concentração como força motriz e da necessidade de um tempo reduzido para remoção das espécies permeantes, deve-se utilizar uma relação área/volume elevada, o que pode ser obtida utilizando módulos com fibras ocas. Por outro lado, no caso da osmose inversa, onde o fluxo permeado é mais elevado, é possível utilizar outros módulos, tais como o de forma espiral.

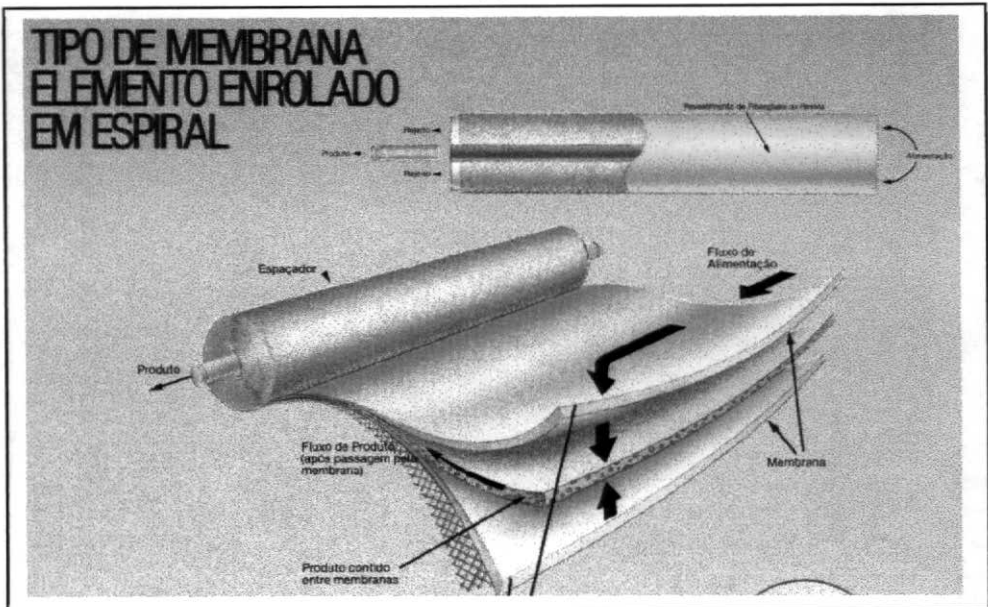
(a)



(b)



(c)



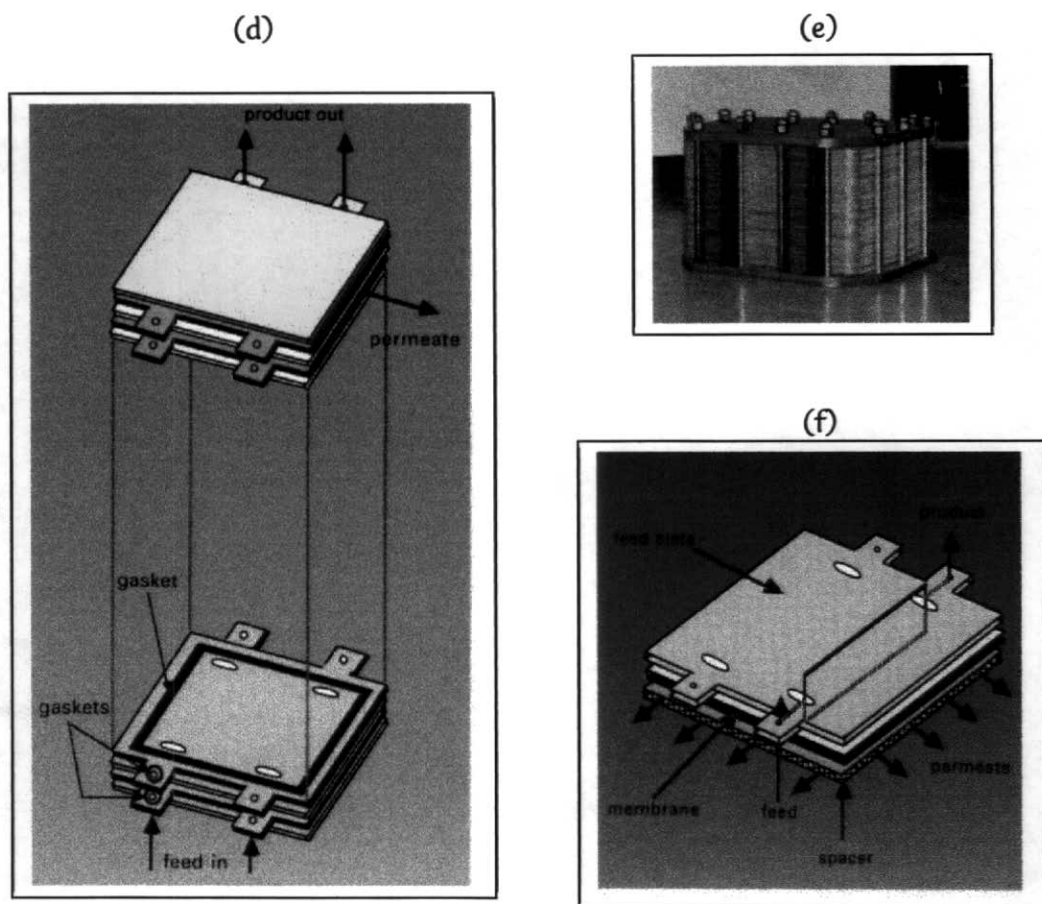


Figura 2.5 - Principais módulos utilizados para o condicionamento de membranas para utilização em plantas industriais: (a) tubular<sup>[21]</sup>; (b) fibra-oca<sup>[21]</sup>; (c) espiral<sup>[37]</sup>; (d), (e) e (f) placas<sup>[38]</sup>.

### 1.3. Estrutura Industrial

As vantagens da utilização de PSM são: baixa necessidade de energia, pouco espaço físico e facilidade de ampliação, por ser modular. Hoje já se encontram diversos processos implantados em escala industrial e outros na fase de desenvolvimento com resultados muito satisfatórios. No Brasil, existem processos em operação para purificação de água, reciclo de esgoto e processos para separação de albumina nas indústrias farmacêuticas. Existem também outros em fase de desenvolvimento como para tratamento de chorume. Como exemplo, são apresentados, a seguir, algumas aplicações dos diferentes PSM e, na figura 2.6, um sistema industrial de pervaporação para desidratação de etanol.

**Osmose Inversa** - processos de tratamento de água salobra/salgada, remoção de ferro (bivalente), potabilização de esgoto tratado a nível terciário

**Nanofiltração** - tratamento terciário de chorume, esterilização de água

**Ultrafiltração** - tratamento terciário de esgoto, produção de água ultrapura, tratamento de efluentes.

**Microfiltração** - esterilização de água, clarificação de sucos e bebidas.

**Diálise** - hemodiálise

**Permeação de gás** - Separação  $H_2/CO$  para gás de síntese, Separação de  $CO_2$ /Gás Natural na recuperação terciária, separação  $N_2$  e  $O_2$ .

**Pervaporação** - desidratação de álcool, recuperação de aroma e remoção de contaminantes.

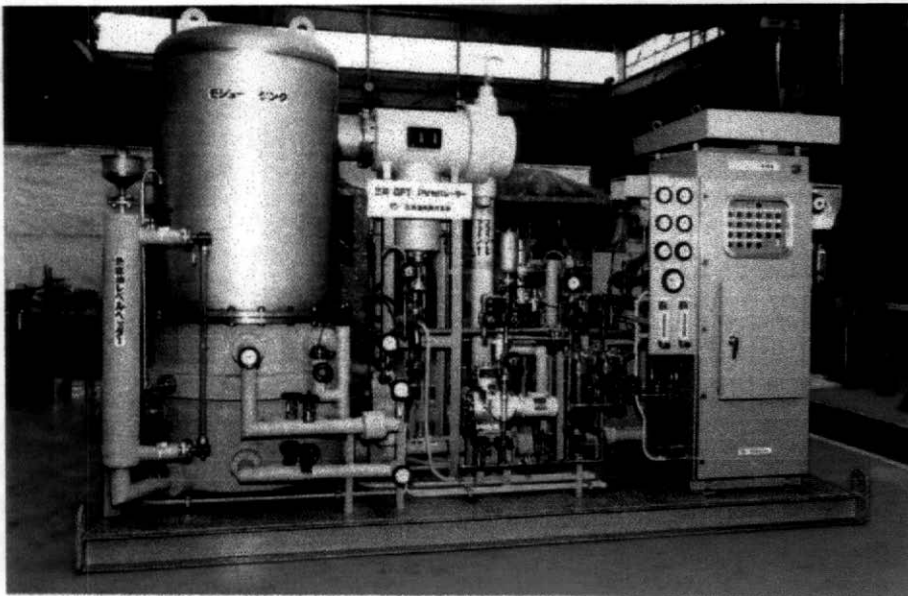


Figura 2.6 - Unidade de pervaporação para desidratação de etanol<sup>[38]</sup>

## 2. Pervaporação

---

Kahlenberg, em 1906, foi um dos pioneiros no estudo do transporte seletivo de misturas líquidas através de filmes poliméricos. No ano de 1917, Kober adotou o termo de pervaporação com a intenção de descrever o processo que combina permeação de componentes de uma mistura líquida através de uma membrana densa seletiva, com posterior etapa de evaporação.

Nos anos 50 o interesse sobre este processo foi intensificado, através do estudo de aplicações industriais. O estudo do processo de pervaporação e suas aplicações foi desenvolvido por Binning, Lee e colaboradores<sup>[8]</sup>, porém, nesta época, o estudo dos PSM era realizado utilizando membranas isotrópicas densas, reduzindo a eficiência do processo e dificultando sua implementação em escala industrial. O desenvolvimento de membranas anisotrópicas densas, integrais e compostas, por volta de 1970, associado a crise energética, possibilitou viabilizar técnica e economicamente a utilização do processo de pervaporação na desidratação de solventes orgânicos. Entretanto, somente no início da década de 80, as primeiras plantas de pervaporação para desidratação de etanol foram instaladas no Brasil e, posteriormente, nas Filipinas<sup>[9,10]</sup>. Atualmente, existe várias plantas de pervaporação instaladas na Europa, EUA e Japão, voltadas, principalmente, para a desidratação de solventes orgânicos e para a remoção de contaminantes voláteis.

No Brasil, o Lab. de Processos com Membranas (PAM) da COPPE/UFRJ, iniciou suas atividades em 1967, investigando a aplicação do processo de pervaporação no fracionamento de misturas de hidrocarbonetos. Estas pesquisas também utilizavam filmes poliméricos comerciais densos<sup>[11]</sup>. O processo de pervaporação foi sempre parte integrante das linhas de pesquisa do PAM. Neste sentido, recentemente, Rufino<sup>[1]</sup> investigou o desempenho de diferentes membranas anisotrópicas compostas na recuperação de componentes típicos de aromas de frutas e vegetais. Em seu trabalho foi analisado a eficiência de remoção dos aromas em função das características da membrana e das condições do processo. As membranas utilizadas

foram comerciais (Le Carbone Loraine) e preparadas no próprio Lab., seguindo as condições descritas em trabalhos anteriores<sup>[5,11]</sup>.

No trabalho de Rufino<sup>[1]</sup> alguns solutos (acetato de etila, butanoato de etila, hexanoato de etila e 1-octen-3-ol) foram selecionados em função de sua importância nas características químicas de aromas presentes em diversas frutas e vegetais, e pelos seus diferentes limites de solubilidade em água. A partir dos resultados de pervaporação em escala de bancada, foi elaborado uma rotina para a simulação de um sistema para recuperação de aromas presentes em efluente aquoso. Seu trabalho comprova a eficiência e viabilidade do processo de pervaporação.

Entre os principais resultados do trabalho de Rufino, pode-se citar a variação linear do fluxo permeado do soluto com sua concentração na alimentação, bem como o fato do fluxo permeado de água não apresentar variação com a concentração do soluto orgânico. Ficou demonstrado também que a temperatura de operação influencia fortemente o desempenho do processo.

A literatura registra várias outras atividades de pesquisa na remoção de aromas. Em particular, o trabalho realizado por Bengtsson<sup>[12]</sup> apresentou três alternativas para a utilização do processo de pervaporação na concentração de uma solução modelo, contendo doze componentes do suco de maçã, conforme apresentado na figura 2.6.

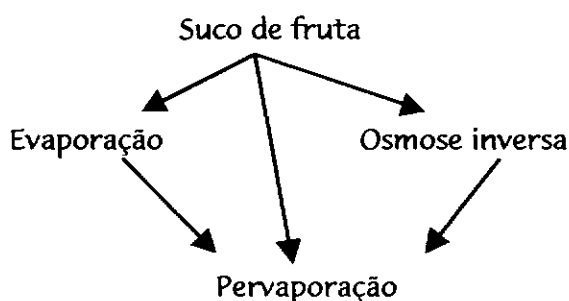


Figura 2.6 - Alternativas para o processo de Pervaporação na recuperação de aromas.

A análise de Bengtsson<sup>[12]</sup> indicou que o processo mais eficiente para a recuperação de componentes de aroma é através da utilização direta da pervaporação, sem nenhuma concentração prévia. Cabe ressaltar que nos trabalhos de Bengtsson não foi realizada nenhuma análise comparativa de custos entre os processos investigados.

## 2.1. Transporte

Basicamente, nos processos de separação com membranas mais comuns não ocorre de mudança de fase, exceto na pervaporação, onde a alimentação e o permeado são mantidos nas fases líquida e vapor, respectivamente. A figura 2.8 apresenta um esquema típico do processo de pervaporação.

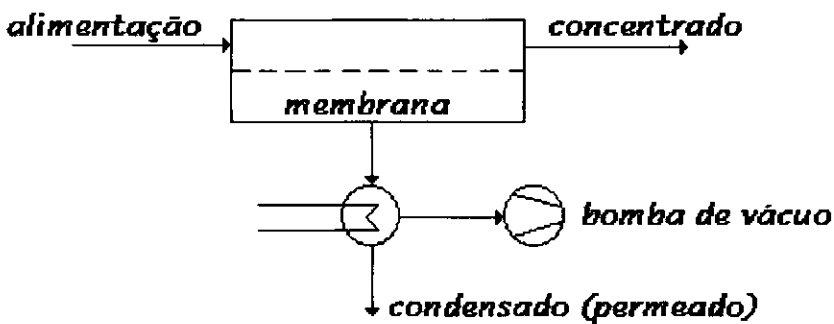


Figura 2.8 - Esquema típico do processo de pervaporação.

O processo se desenvolve a partir de uma alimentação, na fase líquida, com componentes voláteis em baixas concentrações, que ao passar pela membrana são transportados seletivamente para o lado do permeado. Os componentes são transportados através da membrana devido a diferença na sua pressão parcial em cada fase. A redução da pressão parcial no lado permeado pode ser obtida através de vácuo ou por escoamento de um gás inerte.

A eficiência de separação do processo de pervaporação é, usualmente, medida através da seletividade, definida como a relação entre a composição da alimentação e do permeado, conforme a equação (2.1), a seguir indicada. A seletividade indica o aumento na relação entre as composições de dois componentes.

$$\alpha_{ij} = \frac{Y_i / Y_j}{X_i / X_j} \quad (2.1)$$

Outro parâmetro importante para medir a eficiência do sistema é o fluxo permeado. A partir do fluxo e da seletividade, pode-se determinar a área de membrana e o custo energético do processo. Em comparação com os processos convencionais, tal como a destilação, a seletividade pode ser o fator determinante no desempenho do sistema.

O fator responsável preponderante pela separação no processo de pervaporação é a interação do material da membrana com os permeantes. Neste caso, as membranas utilizadas apresentam morfologia isotrópica densa ou anisotrópica de pele densa. O mecanismo de sorção-difusão proposto por Binning et al<sup>[8]</sup>, é normalmente aceito para descrever o transporte dos permeantes através de membranas densas. Nesse mecanismo, conhecido como sorção e difusão, o transporte através da membrana ocorre pelo menos em tres etapas:

- ↳ sorção seletiva dos componentes presentes na alimentação na membrana, em função da afinidade destes com o material da membrana;
- ↳ difusão seletiva através da membrana;
- ↳ desorção do lado do permeado para a fase vapor.

A taxa de transporte dos permeantes é determinada pelas etapas de sorção-difusão, conforme ilustrado esquematicamente na figura 2.3.

A afinidade de um determinado componente com o material da membrana está relacionada com suas características físico-químicas e seu tamanho. O coeficiente de sorção é definido como a quantidade de penetrante sorvido pela membrana em condição de equilíbrio. Por outro lado, a etapa de difusão do permeante através da matriz polimérica, depende do seu tamanho e da mobilidade

das cadeias poliméricas. O coeficiente de difusividade, definido pela primeira lei de Fick, expressa a mobilidade do permeante na matriz polimérica que forma a membrana.

No modelo de sorção-difusão, o coeficiente de permeabilidade é definido como o produto do coeficiente de difusão e do coeficiente de sorção, conforme apresentado na equação (2.2), e tem o significado de um coeficiente global de transferência de massa, quando não há resistência ao transporte nas fases fluidas adjacentes à membrana. Este coeficiente de transferência de massa representa um fator de proporcionalidade entre a taxa de transporte e a força motriz aplicada.

$$\text{Permeabilidade (P)} = \text{Sorção (S)} \times \text{Difusão (D)} \quad (2.2)$$

### Força Motriz

O transporte no processo de pervaporação ocorre, conforme já mencionado, devido ao gradiente de potencial químico ( $\partial\mu_i/\partial z$ ) existente ao longo da espessura da membrana. O gradiente de potencial químico pode ser expresso em função do gradiente de atividade ( $\partial \ln a_i/\partial z$ ) e do gradiente de pressão ( $\partial P/\partial z$ ), conforme a equação (2.3).

$$-\frac{\partial\mu_i}{\partial z} = -RT \frac{\partial \ln a_i}{\partial z} - V_i \frac{\partial P}{\partial z} \quad (2.3)$$

onde, R é a constante dos gases, T é a temperatura de operação e  $V_i$  é o volume parcial molar do componente i.

Nas condições usuais de operação do processo de pervaporação, o gradiente de pressão pouco contribui para a força motriz e, normalmente, não é considerado. Por exemplo, na temperatura de 25°C o termo RT é igual a 2500 J/gmol, enquanto

o termo  $V_i(\partial P/\partial z)$ , para os compostos orgânicos usualmente utilizados ( $V_i \sim 10^{-4}$  m<sup>3</sup>/mol), é de cerca de 10 J/gmol. Assim, o gradiente de força motriz através da membrana pode ser expresso por:

$$-\frac{\partial \mu_i}{\partial z} = -RT \frac{\partial \ln a_i}{\partial z} \quad (2.4)$$

Para misturas líquidas a atividade de um determinado componente é dada pelo produto do coeficiente de atividade por sua fração molar ( $a_i = \gamma_i x_i$ ). Para misturas líquidas ideais, o coeficiente de atividade ( $\gamma_i$ ) é igual a unidade, e o gradiente de atividade pode ser substituído pelo gradiente de concentração.

### Sorção

No processo de pervaporação, a separação entre os componentes depende fortemente da afinidade destes com o material polimérico que constitui a membrana. Em geral, a seletividade do processo acompanha a seletividade da etapa de sorção. Uma hipótese importante no modelo de transporte é admitir que, próximo a interface, as fases fluidas e a membrana estão em equilíbrio termodinâmico.

Um dos procedimentos mais empregados para correlacionar as concentrações dos permeantes nas fases polimérica e fluida, consiste na utilização de um coeficiente fenomenológico, denominado coeficiente de sorção. Nos casos ideais, a isoterma de sorção é linear, ou seja, a concentração de penetrante na alimentação líquida é linearmente proporcional à concentração deste na membrana, conforme a equação (2.5). Dados de sorção podem ser obtidos através de medidas de inchamento do polímero em determinado componente.

$$X_{i,m} = S_o X_i \quad (2.5)$$

onde,  $S_0$  é o coeficiente de sorção e  $X_i$  e  $X_{i,m}$  são as concentrações do componente  $i$  na fase fluida e na membrana, respectivamente.

A principal limitação de utilizar uma relação linear está na restrição de sua utilização a misturas muito diluídas. No caso de líquidos que apresentam isoterma de sorção não linear é necessário a utilização de outros modelos para quantificar a concentração dos permeantes no interior da membrana. Neste caso, com polímeros elastoméricos, o comportamento da sorção pode ser descrito de forma mais quantitativa pela utilização da teoria de Flory-Huggins, conforme mostra a equação (2.6), aplicada para o caso de um sistema ternário (membrana+2 permeantes):

$$-\ln\left(\frac{\phi_1/\phi_2}{x_1/x_2}\right) = \frac{1}{m_v - 1} \ln\left(\frac{\phi_2}{x_2}\right) - \chi_{12}((x_1 - x_2) - (\phi_1 - \phi_2)) - \phi_3\left(\chi_{13} - \frac{\chi_{23}}{m_v}\right) \quad (2.6)$$

onde,  $\phi_1$  e  $\phi_2$  são as frações volumétricas dos permeantes no polímero (que é o componente 3),  $\chi_{12}$ ,  $\chi_{13}$  e  $\chi_{23}$  são parâmetros de interação de Flory-Huggins e  $m_v$  é a razão entre os volumes molares dos permeantes.

### Difusão

Vários modelos tem sido utilizados para descrever a difusão dos componentes através de uma matriz polimérica. Neste sentido, a lei de Fick é a abordagem mais utilizada. De acordo com este modelo, o fluxo de difusão de um determinado componente é diretamente proporcional à sua força motriz, que pode ser o gradiente de concentração ou de potencial químico. A constante de proporcionalidade é definida como a difusividade ou coeficiente de difusão binário. A equação que representa a primeira Lei de Fick pode ser escrita da seguinte forma:

$$J_i = -D_{i,m} \frac{\partial C_{i,m}}{\partial z} \quad (2.7)$$

onde,  $J_i$  é o fluxo molar do componente  $i$  através da membrana,  $D_{i,m}$  é o coeficiente de difusão binário e  $z$  é a coordenada de posição na direção do fluxo permeado.

Os coeficientes de difusão dos permeantes na matriz polimérica, devido a ação plastificante no movimento dos segmentos das cadeias poliméricas, dependem do grau de inchamento da matriz. Esta dependência do coeficiente de difusão com a concentração do permeante na membrana pode ser expressa por uma relação exponencial empírica, conforme a equação abaixo:

$$D_{i,m} = D_{i,o} \exp(A_i C_{i,m}) \quad (2.8)$$

Além da dependência com o grau de inchamento, o coeficiente de difusão de um componente pode ser afetado pela concentração dos demais, ou seja o aumento da concentração na matriz polimérica de um permeante pode aumentar a mobilidade dos outros permeantes, o que caracteriza o acoplamento de fluxos permeados. Nestes casos são introduzidos parâmetros de ajuste do modelo, chamadas de constantes de plastificação, e a equação pode ser escrita da seguinte forma:

$$D_{i,m} = D_{i,o} \exp(A_{ii} C_{i,m} + A_{ij} C_{j,m}) \quad (2.9)$$

onde,  $D_{i,o}$  representa o coeficiente de difusão dos componentes  $i$  na membrana, quando a concentração tende a zero, enquanto  $A_{ii}$  e  $A_{ij}$  são constantes de plastificação.

## 2.2. Remoção de orgânicos voláteis diluídos

No caso de remoção de compostos diluídos da alimentação, a transferência de massa destes do seio da fase líquida para a interface com a membrana, pode apresentar uma resistência comparável a resistência para permeação através da membrana. Côté e Lipski<sup>[13]</sup>, descreveram este efeito na transferência de massa através do modelo de resistência-em-série. Este modelo incorpora, ao modelo de sorção-difusão, as resistências a transferência de massa na fase líquida utilizando a teoria de filme.

### Transporte na fase líquida

Como mencionado, quando a resistência ao transporte na fase líquida é comparável ao transporte através da membrana, a concentração do componente orgânico decresce do seio da fase líquida em direção a superfície da membrana. Esta situação pode ser descrita pelo modelo de filme, considerando a formação de uma região com espessura ( $\delta$ ), próxima à superfície da membrana. Nesta região, o transporte dos permeantes em direção à superfície da membrana ocorre por difusão. A espessura deste filme é determinada pelo perfil de velocidade imposto pelo escoamento da alimentação.

O transporte do componente orgânico através da camada limite adjacente à membrana admite como força motriz a diferença de concentração, considerado para a fase líquida um comportamento ideal. A equação (2.10) define este transporte.

$$J_{org} = -D_{org,L} \frac{\phi_{org}^s - \phi_{org}^a}{\delta} \quad (2.10)$$

onde,  $D_{org,L}$  é o coeficiente de difusão do componente orgânico na fase líquida,  $\delta$  representa a espessura do filme correspondente a camada limite,  $\phi_{org}^s$  e  $\phi_{org}^a$  são as concentrações do soluto orgânico no seio da fase líquida e na região adjacente a superfície da membrana, respectivamente.

O coeficiente de transferência de massa na fase líquida ( $K_L$ ) é definido pela equação (2.11) e pode ser correlacionado as condições de escoamento, propriedades do fluido e geometria do módulo através das equações de Sherwood.

$$K_L = \frac{D_{org,l}}{\delta} \quad (2.11)$$

### Transporte na membrana

Conforme descrito anteriormente, a primeira Lei de Fick representa adequadamente o transporte do componente orgânico na membrana. A equação (2.12) mostra a forma integrada da equação (2.7), admitindo que o coeficiente de difusão não depende da concentração dos permeantes.

$$J_{org} = D_{org,m} \frac{\phi_{org}^{a,m} - \phi_{org}^{p,m}}{e} \quad (2.12)$$

onde,  $e$  representa a espessura da membrana,  $\phi_{org}^{a,m}$  e  $\phi_{org}^{p,m}$  são as concentrações do orgânico nas regiões da membrana próximas a interface com a alimentação e o permeado, respectivamente.

Relacionando as concentrações do orgânico na membrana com as concentrações deste nas fases fluidas, através do coeficiente de sorção, a equação (2.12) pode ser reescrita conforme segue:

$$J_{org} = D_{org,m} S \frac{\phi_{org}^a - \phi_{org}^p}{e} \quad (2.12')$$

Combinando os coeficientes de sorção ( $S$ ) e difusão ( $D$ ), chega-se à equação que relaciona o fluxo permeado de orgânico com a diferença de concentração nas fases fluidas, através do coeficiente de permeabilidade ( $P$ ) deste na membrana.

Cabe ressaltar que foi considerado que estes coeficientes são independentes da concentração ao longo da membrana e que não ocorre acoplamento de fluxos. Considerando, ainda, que a concentração do orgânico no permeado é aproximadamente nula, o transporte do componente orgânico através da membrana pode ser expresso pela equação:

$$J_{org} = \frac{P_{org,m}}{e} \phi_{org}^a = K_m \phi_{org}^a \quad (2.13)$$

A razão entre permeabilidade e espessura da membrana têm o significado de um coeficiente de transferência de massa na membrana ( $K_m$ ).

Analogamente ao composto orgânico, o transporte de água através da membrana pode ser descrito pela lei de Fick. No caso da pervaporação de solutos orgânicos diluídos, a fração molar da água na alimentação é próxima da unidade. Mantendo-se a consideração que a concentração no lado permeado é muito baixa, o transporte de água através da membrana pode ser descrito pela equação (2.14):

$$J_{agua} = \frac{P_{agua,m}}{e} \quad (14)$$

onde,  $P_{\text{água},m}$  é a permeabilidade da água através da membrana.

### Resistência global

O modelo das resistências-em-série utiliza um coeficiente global de transferência de massa para relacionar o fluxo permeado ( $J_{org}$ ) com a diferença de concentração entre o seio da fases fluidas, alimentação e permeado. O coeficiente global de transferência de massa,  $K_g$ , inclui as contribuições ao transporte em todas as fases e é definido conforme indicado na equação (2.15).

$$J_{org} = Kg(\phi_{org}^s - \phi_{org}^p) \quad (2.15)$$

Considerando que no regime estabelecido o fluxo permeado do componente é igual ao fluxo deste na fase líquida e através da membrana, a resistência global ao transporte de massa é determinada pela soma das resistências oferecidas pela membrana e pela fase líquida, conforme descrito na equação (16).

$$\frac{1}{Kg} = \frac{1}{K_L} + \frac{1}{K_m} = \frac{1}{K_L} + \frac{e}{P_{org,m}} \quad (16)$$

onde,  $1/Kg$  é a resistência global ao transporte,  $1/K_L$  é a resistência da fase líquida e  $1/K_m$  representa a resistência da membrana.

### 2.3. Aplicações e membranas comerciais

O processo de pervaporação tem sido gradativamente adotado em diversas indústrias substituindo sistemas existentes (como destilação e adsorção), ou na implementação de processos novos. De uma maneira geral, as aplicações com processos de pervaporação incluem os seguintes segmentos:

- Desidratação de solventes orgânicos

Através de membranas hidrofílicas, a aplicação mais desenvolvida do processo de pervaporação é a desidratação de solventes orgânicos. A nível mundial, mais de 150 unidades deste processo estão em operação<sup>[36]</sup>. Basicamente estas aplicações utilizam membranas anisotrópicas compostas de PVA (Poli(álcool vinílico)) com módulos na configuração placa-quadro.

Processos que integram a pervaporação com destilação, denominados processos híbridos, podem representar soluções mais efetivas para algumas

aplicações. Neste caso citamos a desidratação do etanol, que atinge um grau de pureza com cerca de 99,95%, com baixo consumo de energia e sem utilização de aditivos químicos

- Remoção de orgânicos voláteis poluentes

A utilização de membranas organofílicas para a remoção de compostos orgânicos voláteis de soluções aquosas vem sendo muito estudada. Vários estudos vêm sendo realizados em processos como remoção de contaminantes orgânicos presentes na água e no ar, recuperação de solventes orgânicos, concentração de compostos orgânicos e redução da concentração de orgânicos como de etanol de bebidas alcoólicas. Por outro lado, a recuperação de aromas de efluentes aquosos está se tornando uma área bastante promissora e com grandes possibilidades de aplicação a médio prazo.

Os polímeros elastoméricos, tais como o silicone (dimetilsiloxano) e o EPDM (terpolímero de eteno-propileno-dieno), são alguns dos materiais utilizados na obtenção de membranas organofílicas. A afinidade entre o material polimérico e as espécies químicas permeantes é geralmente a etapa determinante da permeabilidade, permitindo seletivamente a separação, ou remoção, de compostos orgânicos com peso molecular maior que o da água.

### 3. Aromas

---

Pesquisa realizada pelo Food Marketing Institute nos Estados Unidos, em 1995, comprovou que o sabor (90%) é o principal motivo dos consumidores para optarem na compra de um determinado alimento. Após vem os aspectos nutricionais (74%) e o fator preço (69%)<sup>[40]</sup>.

Segundo dados levantados, nos últimos anos tem-se observado uma evolução surpreendente tanto nas técnicas de fabricação de aromas, quanto nas de preservação do sabor original. O conceito de aromatização, ou modificação de um alimento através da adição de ingredientes que realcem o sabor e/ou odor que o caracterizam, teve início através do uso de ervas e especiarias.

Por outro lado, o consumo de frutas na sua forma natural, desidratada ou conservadas (desidratadas ou em xarope) por meio de açúcar, estimulou o desenvolvimento dos extratos ou destilados de frutas e, conseqüentemente, a recuperação dos aromas de frutas.

É bom salientar que a demanda por aromas doces surgiu, inicialmente, para uso em bebidas alcoólicas (licores), onde através da mistura de frutas com álcool procura-se realçar o sabor da fruta, reduzindo o sabor alcoólico.

Os progressos em tecnologia de alimentos que tem melhorado produtos, processos e formulações, vem necessitando de maior controle quanto à qualidade microbiológica dos aromas. Os processos convencionais submetem os alimentos a tratamentos térmicos, onde praticamente todas as bactérias presentes são destruídas, inclusive aquelas presentes nos aromatizantes artificiais. Entretanto, nesse tratamento, os constituintes do aroma sofrem, invariavelmente, alterações químicas devido às mudanças de temperatura.

De acordo com a forma física, os aromas podem ser classificados em: Líquidos, em pó, em pasta ou preparações aromatizantes. A IOF (International Organization of the Flavor Industry) define aroma como: “preparações concentradas, adicionadas ou não de solventes ou veículos, utilizadas para conferir sabor. Não devem ser consumidas tal qual”. Por outro lado, a Legislação Brasileira (Resolução 22/77 da CNNPA do MS 1976), assim o define: “Aroma é a substância ou mistura de substâncias possuidoras de propriedades odoríferas e/ou sápidas, capaz de conferir ou intensificar o odor e/ou sabor dos alimentos, incluídas as bebidas. Excluem-se desta definição os produtos que apresentam apenas sabor doce, salgado ou ácido”.

Os aromas tem a função de caracterização, reconstituição, melhoramento e padronização do sabor desejado ou para redução de sabores indesejáveis. São substâncias ou produtos que dão aos alimentos ou bebidas, quando ingeridos, sabor e odor característicos ou desejados. É impossível, entretanto, falar de aromas sem envolver a reação cerebral (sensorial). As diferentes percepções de um alimento permitem em uma primeira fase, sua identificação.

A identificação de um alimento se desenvolve em nosso cérebro, onde se justapõem, a cada momento, a informação recebida pelos sentidos e a informação armazenada na memória. Sempre na perspectiva de proteção, o segundo papel do aroma é a comprovação do estado de conservação do alimento. Neste aspecto, a extrema precisão do nosso sentido do olfato, que pode perceber algumas moléculas em diluições extremas que atingem valores menores que 1 ppb, é preponderante e pode até provocar, em casos extremos, a regurgitação do alimento ingerido. Por último, os aromas ocupam um papel essencial na satisfação que resulta do consumo do alimento ou bebida<sup>[28]</sup>.

A natureza química dos constituintes aromáticos, normalmente presentes em nossa alimentação, os expõe a transformações no decorrer das operações industriais. Os ácidos podem reagir com a maioria das outras moléculas; os fenóis reagem com os aldeídos, as cetonas, etc. Deve-se ressaltar que modificações químicas, mesmo em níveis de difícil determinação através de métodos analíticos, podem ser facilmente percebidas pelo consumidor.

### 3.1. Processos atuais para recuperação de aroma

Os processos industriais usados nas indústrias alimentícias nem sempre são compatíveis com a fragilidade dos aromas. De forma simplificada, no processo de recuperação de aromas, inicialmente, o aroma é extraído da matéria prima (como raiz de alcaçuz, mentol, etc.) através de uma etapa inicial de cozimento em água aquecida, denominada de processo de extração. Posteriormente, o material é filtrado para remoção dos resíduos sólidos, resultando como produto final um líquido contendo as principais características do aroma. Após a filtração, o líquido é encaminhado para a etapa de concentração, através do processo de destilação. Nesse processo, o líquido é aquecido para a vaporização preferencial dos componentes mais voláteis, que são recolhidos após a condensação. A operação de destilação deve ser otimizada em função dos componentes específicos de um dado aroma, os quais darão o aroma básico do produto. Entretanto, foi verificado que no processo de destilação pode ocorrer a formação de azeótropos, reduzindo a eficiência de separação. Cabe ressaltar que, durante o processamento, se verifica na atmosfera a grande perda de componentes voláteis.

Após o processo de destilação, os componentes específicos e de interesse para utilização industrial, são armazenados em recipientes hermeticamente fechados e encaminhado para o setor de controle de qualidade. Neste setor, diversos métodos analíticos são empregados, tanto a nível físico-químico quanto microbiológico, para a caracterização e qualificação dos componentes do aroma. Normalmente, uma avaliação sensorial, utilizando pessoas com aptidões naturais à percepção de diferentes aromas, é também efetuada. São dois grupos de pessoas usados no processo de avaliação sensorial, denominados “Painéis Treinados” e “Painéis de Consumidores”. Os primeiros efetuam o controle de qualidade de uma maneira geral, e o segundo grupo procura avaliar o produto segundo as tendências do mercado (avaliação do consumidor comum).

Os processos com membranas, como a pervaporação, na produção de aromas

possuem um grande potencial para a substituição dos processos convencionais. Este processo opera em temperaturas moderadas, reduzindo alterações nos componentes. Além disso, possibilita reduzir as perdas de componentes voláteis para o ambiente, melhorar a separação e reduzir o consumo de energia. Outra perspectiva para o sucesso da utilização deste processo é a eliminação da contaminação microbiológica, intrínseca ao processo.

### 3.2. Recuperação dos aromas de laranja

Como mencionado no Capítulo 1, o principal objetivo deste trabalho foi investigar a utilização do processo de pervaporação na concentração de aromas. Neste sentido, foram levantadas, junto a FIRJAN, dados sobre as principais indústrias de Aromas existentes no Estado do Rio de Janeiro. Entre estas, foram selecionadas as que utilizam aromas de frutas cítricas, devido à posição de destaque do país na produção de concentrados de sucos dessas frutas.

Em campo, verificou-se que a IFF Essências e Fragrâncias Ltda., uma multinacional (International Flavors & Fragrances Inc.) sediada no Estado do Rio de Janeiro, é um dos maiores usuários de aromas de frutas cítricas em produtos alimentícios. Outros aromas também são processados na própria empresa, cujo processamento também poderá ser futuramente investigado. Através de informações obtidas nesta empresa, seus fornecedores foram contactados para discutir as possibilidades de aplicação do processo de pervaporação. Um destes fornecedores foi a COINBRA-FRUTESP, localizada na cidade de Bebedouro -SP, que tem como atividade principal o processamento de suco concentrado de laranja.

#### *Processamento da laranja*

No processamento da laranja, há o aproveitamento do óleo contido na casca, da parte sólida da casca, da polpa e do suco. Basicamente, a laranja é dividida nas partes a seguir discriminadas e apresentadas na figura 2.9:

Região externa: flavedo (a casca propriamente dita), albedo (região branca)

vesículas de óleo;

Região interna: célula, polpa e suco.

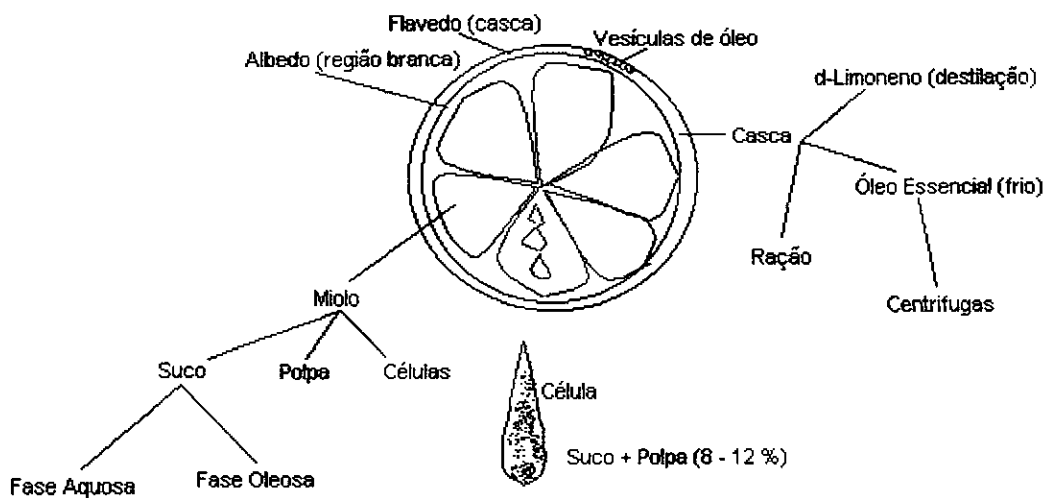


Figura 2.9 - Características básicas da laranja

### 1ª Etapa - EXTRAÇÃO

A primeira etapa no processamento é a extração do suco e do óleo essencial, com separação simultânea do bagaço (polpa e casca). Esta etapa utiliza uma extratora, cuja sequência de operação é apresentada na figura 2.10 e tem as seguintes funções:

- Extrair o suco
- Separar o bagaço
- Recuperar o óleo essencial

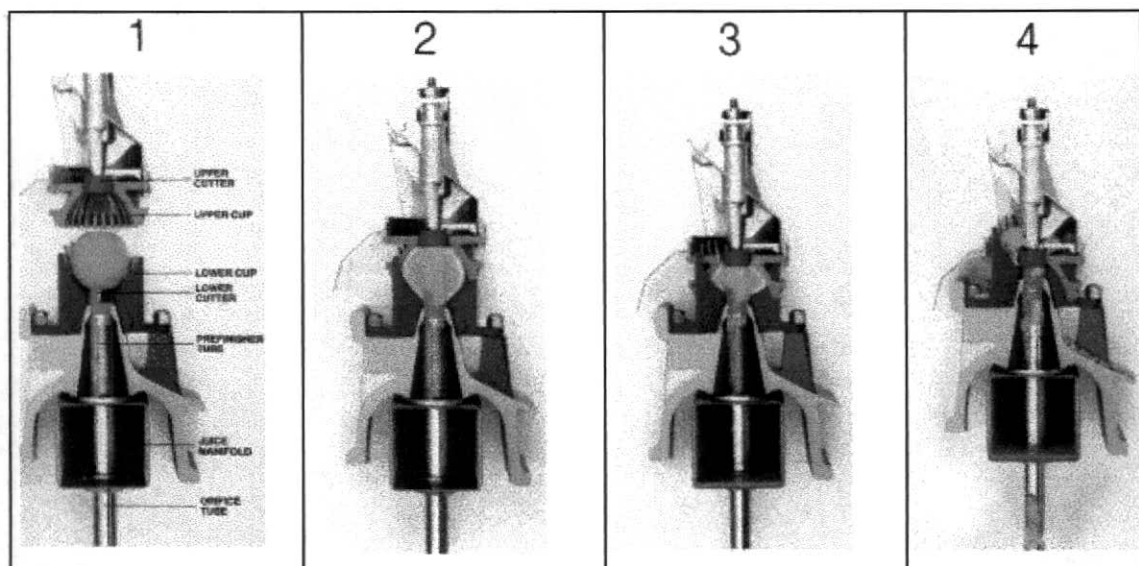


Figura 2.10 - Sequência envolvida na etapa de extração do suco da laranja. (1) posicionamento da laranja na extratora; (2) inserção do tubo de remoção do suco; (3) esmagamento para remoção do suco; (4) remoção da casca.

A partir da casca se obtém o óleo essencial, através do processamento a frio por centrifugação. No efluente obtido, um processo de evaporação é utilizado para a concentração do principal componente do óleo, o d-limoneno. O resíduo sólido é, posteriormente, encaminhado para o sistema de secagem visando a produção de ração animal.

## 2ª Etapa - DESPOLPAMENTO

O suco obtido na etapa anterior é processado para retirar materiais incorporados ao suco (chamados defeitos) e controlar a quantidade de polpa no produto final. Nesta etapa são utilizados três equipamentos: Finisher, Ciclone e Centrifuga.

O parâmetro que qualifica o suco da laranja é a razão entre os valores de *Brix* e *Acidez*, ou seja, quanto maior o “ratio” mais doce é o suco, ou é menor a acidez. O grau *Brix* está relacionado com o nível de concentração de açúcar do suco, quanto mais concentrado maior é o valor (por exemplo no suco natural o *Brix* varia de 10-12, e no suco concentrado, varia de 60-65).

### 3ª Etapa - CONCENTRAÇÃO

Nesta etapa, o suco é concentrado de 12° para 65° Brix através de um evaporador operando a vácuo. Durante a concentração também ocorre a inativação enzimática e a pasteurização para destruição de microorganismos. No processo de evaporação, ocorre uma grande perda dos componentes responsáveis pelo aroma do suco, que devem ser recuperados e, parcialmente, utilizados na recomposição do suco.

Todo o processo de concentração do suco é seguido por um controle de qualidade rigoroso, onde são acompanhados as seguintes variáveis durante as etapas do processo: pressão de vapor, vácuo, temperatura de pasteurização, temperatura de “flash”, Brix, teor de “defeitos” no suco e viscosidade.

### 4ª Etapa - RECUPERAÇÃO DOS AROMAS

O vapor proveniente da etapa de concentração é parcialmente condensado e mantido sobre refluxo, visando a eliminação de água e concentração dos componentes orgânicos na fase vapor. O efluente deste condensador é conduzido a novo sistema de condensação e refluxo, onde a temperatura de condensação é mantida próxima de -32°C. A fase líquida proveniente deste condensador é conduzida a um separador líquido-líquido, onde ocorre a formação de uma fase oleosa (também denominada óleo essencial) e uma fase aquosa. A produção diária de uma indústria da fase oleosa e aquosa é de 1,2 e 4,8 toneladas, respectivamente. A figura 2.11 apresenta um esquema das etapas de concentração e recuperação de aromas.

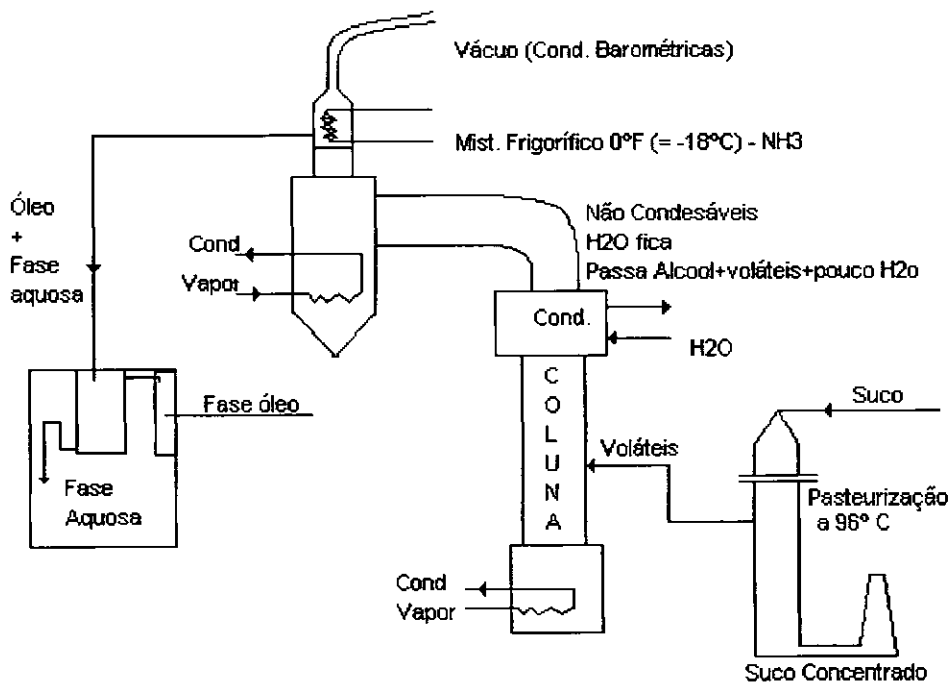


Figura 2.11 - Esquema básico do processo de concentração do suco de laranja<sup>[41]</sup>

Ambas as fases, oleosa e aquosa, são parcialmente utilizadas na recomposição do suco concentrado. A fase aquosa, em particular, é utilizada na proporção de 10 litros por tonelada de suco concentrado. O excedente destas fases é comercializado no mercado nacional e internacional. Cabe ressaltar que a composição da fase aquosa é rica em etanol (cerca de 13%), enquanto os principais componentes que conferem o aroma característico da laranja estão presentes em baixas concentrações, conforme apresentado na tabela 2.2. No anexo B também são apresentadas algumas características físico-químicas destes componentes.

Tabela 2.2 - Concentrações dos solutos orgânicos presentes no efluente aquoso do processamento do suco de laranja

| Componente        | Concentração |
|-------------------|--------------|
| Acetaldeído       | 600 ppm      |
| Metanol           | 0,5 %        |
| Etanol            | 13,0 %       |
| 1-Propanol        | 100 ppm      |
| Acetato de Etila  | 100 ppm      |
| Acetal            | 70 ppm       |
| Hexanal           | traço        |
| Butirato de Etila | 50 ppm       |
| Trans-2-Hexenal   | traço        |
| Limoneno          | 200 ppm      |
| Água              | 80 %         |

Fonte - Quality control Manual for Citrus processing plants<sup>[42]</sup>

Considerando o elevado teor de água, a estocagem e transporte da fase aquosa acarreta em custos elevados. Desta forma, a recuperação dos componentes principais do aroma é de grande interesse industrial, possibilitando a redução dos volumes utilizados na recomposição do suco concentrado, assim como, a comercialização de um produto com maior valor agregado. Entretanto, os processos convencionais são onerosos e tecnicamente ineficientes, tornando o processo de pervaporação uma opção a considerar.

## CAPÍTULO 3

# RECUPERAÇÃO DE AROMAS POR PERVAPORAÇÃO

### 1. Introdução

Conforme exposto nos capítulos anteriores, o desenvolvimento do processo de pervaporação para recuperação de aromas, é de grande interesse tanto a nível de pesquisa acadêmica como visando o aperfeiçoamento do processo industrial atual. Baseando-se no trabalho de Rufino<sup>[1]</sup>, foi desenvolvida na presente tese, a pesquisa com membranas comerciais, investigando o desempenho do processo de pervaporação aplicado à fase aquosa resultante do processo de concentração do suco de laranja. Nos estudos desenvolvidos, em escala de bancada, foram utilizadas misturas sintéticas e reais. Face à complexidade do efluente real, adotou-se como estratégia para avaliar o processo de recuperação de aromas, monitorar apenas alguns componentes mais relevantes, tais como, etanol, metanol e butirato de etila. Por outro lado, para obter maiores informações sobre o transporte dos componentes, determinar as resistências à transferência de massa e investigar o efeito de acoplamento de fluxos, inicialmente, utilizou-se soluções binárias e ternárias, constituídas de água/etanol e de água/etanol/butirato de etila, respectivamente.

O fluxo permeado e a seletividade dos componentes de interesse foram acompanhados durante os testes de pervaporação, de modo a obter relações entre estes e a composição da alimentação, permitindo a simulação do processo de pervaporação em função da área de membrana e do grau de recuperação de aromas.

## 2. Metodologia Experimental

### 2.1. Materiais

Nos experimentos de pervaporação foi utilizada uma membrana comercial hidrofóbica e composta, de fabricação da Le Carbone Lorraine, denominada GFT 1060. Esta membrana foi selecionada devido à capacidade de remover seletivamente compostos orgânicos de soluções aquosas. Esta membrana foi caracterizada por testes de permeação de gás puro ( $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ ) e por microscopia eletrônica de varredura - MEV (JEOL JSM - 5300)<sup>(1)</sup>. A tabela 3.1 abaixo apresenta algumas propriedades desta membrana.

Tabela 3.1: Propriedades da membrana GFT 1060

| Características                  | Dados da Membrana   |
|----------------------------------|---|
| Material <sup>(*)</sup>          | Camada Ativa - poli(dimetil siloxano), PDMS   |
| Pervaporação <sup>(*)</sup>      | Temperatura = 50°C<br>Alimentação = água / etanol (95 / 5 p/p)<br>Fluxo permeado de etanol = 55,3 g/h.m <sup>2</sup><br>Seletividade ( $\alpha$ ) = 7,0   |
| Permeação de gás <sup>(**)</sup> | (P/e) $\text{CO}_2$ = 72,40 cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> .s.cmHg x 10 <sup>6</sup><br>(P/e) $\text{N}_2$ = 20,80 cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> .s.cmHg x 10 <sup>6</sup><br>$\alpha$ ( $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ) = 3,48<br>e = 10,0 x 10 <sup>-6</sup> m (pele) |

<sup>(\*)</sup> Fabricante, <sup>(\*\*)</sup> Rufino.

Os reagentes utilizados, etanol, butirato de etila, acetato de etila, propanol e metanol foram adquiridos com grau analítico. O d-limoneno foi obtido, em grau comercial, junto a IFF Essencias e Fragancias Ltda. A fase aquosa do processo de concentração de laranja foi obtida junto a COINBRA-FRUTESP, analisada periodicamente por cromatografia gasosa, e mantida em recipiente lacrado a 4°C. As

soluções sintéticas foram preparadas utilizando água destilada.

## 2.2 - Equipamentos de Pervaporação

O processo de pervaporação em bancada foi desenvolvido utilizando uma célula de permeação, contendo a membrana GFT 1060, e um sistema para circulação, controle da temperatura de alimentação e coleta do permeado, conforme esquema apresentado na figura 3.1.

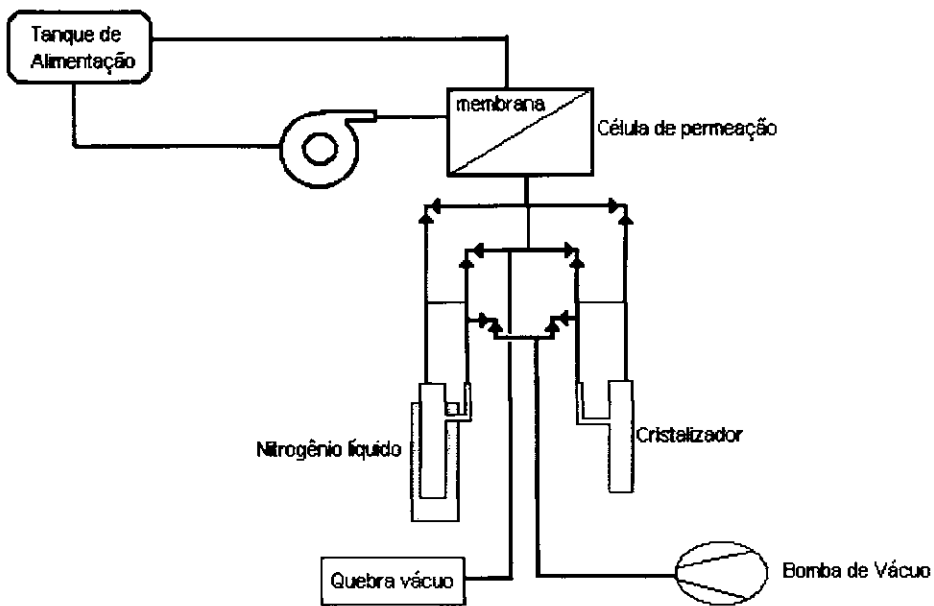


Fig. 3.1 - Esquema do equipamento de Pervaporação em escala de bancada.

A célula de permeação construída em aço inoxidável, possui dois compartimentos separados por meio poroso, feito em aço inoxidável sinterizado, que serve como suporte para a membrana, conforme esquema apresentado na fig. 3.2. O compartimento superior da célula possui dois orifícios que permitem a circulação da solução de alimentação. A parte inferior é mantida sob vácuo e possui uma saída para coleta do permeado. A vedação da célula é feita através de anéis de borracha. A área de permeação é de  $40,7 \text{ cm}^2$ .

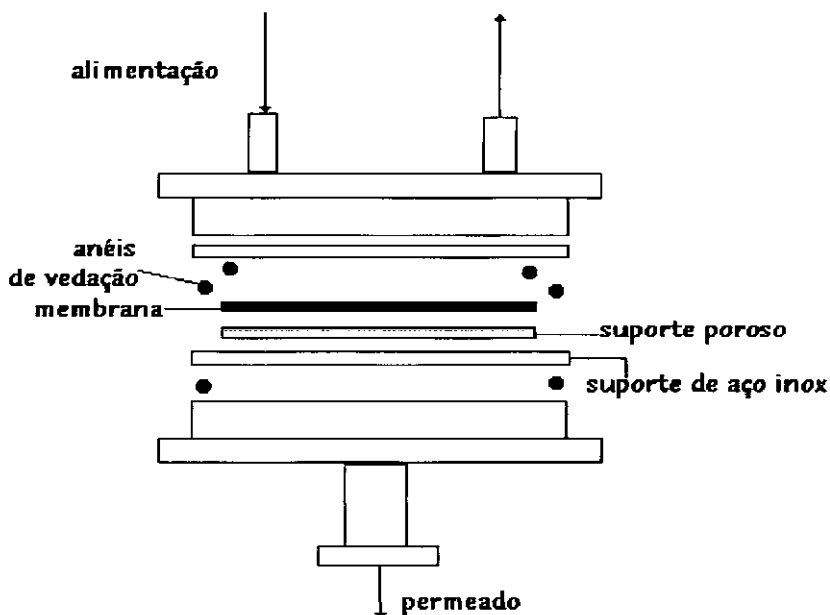


Fig. 3.2 - Esquema da célula de permeação

A solução de alimentação foi mantida em um balão de 1 litro de três bocas e teve sua temperatura controlada com o auxílio de um trocador de calor. A temperatura da solução foi monitorada por um termômetro em linha, situado antes da entrada na célula de permeação. Os testes de pervaporação foram realizados nas temperaturas de 5, 35 e 45°C. A solução foi circulada pela célula de pervaporação, por uma bomba de engrenagem, Verder V 288.06, e analisada periodicamente por cromatografia gasosa. O lado do permeado foi mantido a vácuo com o auxílio de uma bomba de vácuo, Edwards SN 406362. A pressão do lado permeado foi medida com a utilização de um manômetro de mercúrio. As ligações entre balão, as bombas e a célula eram feitas utilizando tubos de polipropileno, Polyflo, com diâmetro interno de 0,64 cm. O material deste tubo tinha resistência suficiente tanto à temperatura de operação, como também aos orgânicos presentes na solução.

O permeado foi conduzido para cristalizadores, resfriados com nitrogênio líquido (-196°C), coletado periodicamente, pesado e analisado por cromatografia gasosa. O sistema possui dois cristalizadores para permitir a operação contínua.

### 2.3. Métodos Analíticos

Para a determinação das concentrações da alimentação e do permeado, foi utilizado um cromatógrafo a gás (CG), Chrompack CP9000A, com detector de ionização de chama. As condições de operação do cromatógrafo são apresentadas na tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Condições do método cromatográfico

| Condição                         | Especificação      |
|----------------------------------|--------------------|
| Material da coluna               | CP-Sil-19 CB       |
| Comprimento da coluna            | 25 m               |
| Diâmetro interno                 | 0,53 mm            |
| Gás de arraste                   | Hidrogênio         |
| Split flow                       | 230 ml/s           |
| Pressão na injeção               | 100 KPA            |
| Tipo de detector                 | Ionização de chama |
| Temperatura do Detector          | 200°C              |
| Temperatura na injeção           | 200° C             |
| Temperatura inicial do forno     | 50° C              |
| Temperatura final do forno       | 199° C             |
| Elevação da temperatura do forno | 50° C/min          |
| Tempo inicial                    | 3,5 min            |
| Volume de injeção da solução     | 0,2 µl             |
| Tempo de detecção dos solutos:   |                    |
| • Etanol                         | 2,49 - 2,52 min    |
| • Metanol                        | 2,32 - 2,33 min    |
| • Acetato de Etila               | 3,27 - 3,25 min    |
| • 1-propanol                     | 3,22 - 3,21 min    |
| • Butirato de etila              | 5,66 - 5,66 min    |

Inicialmente, para determinar o tempo de detecção, foram injetadas soluções aquosas binárias com componentes de interesse. Posteriormente, uma solução

sintética, simulando a fase aquosa do processo de concentração de laranja, foi injetada para a otimização das condições de operação do CG. As concentrações dos compostos etanol, metanol e butirato de etila foram determinadas através do método de padronização externa. Neste método, foram utilizadas diversas soluções com concentrações diferentes para cada um dos componentes. As áreas dos picos cromatográficos resultantes foram determinadas e relacionadas com a concentração da solução. Para a redução da flutuação das concentrações dos componentes em baixa concentração ( butirato de etila), a concentração do etanol, que permaneceu em torno de 12% na alimentação, foi utilizada como referência. No permeado as concentrações dos componentes orgânicos eram bem mais altas, não sendo necessário utilizar o etanol como referência para a correção de área. Nestes casos foram utilizadas as curvas de calibração dos componentes etanol, metanol e butirato de etila, obtidas a partir da determinação das áreas de detecção em função das concentrações previamente determinadas por gravimetria.

#### 2.4. Estratégia Experimental

Como mencionado, face à complexidade do efluente em questão, adotou-se como estratégia monitorar a concentração de alguns dos componente mais representativos, tais como, metanol, etanol e butirato de etila. Como procedimento experimental, estudou-se primeiro o comportamento da solução aquosa contendo apenas etanol, pois esse é o componente de maior concentração (ca. 13%) na fase aquosa do processo de concentração do suco de laranja. Posteriormente, utilizou-se uma solução aquosa ternária, contendo etanol (13%) e butirato de etila (50 mg/l). Este último é considerado o componente mais representativo do aroma da laranja. Para a análise do efeito da redução da atividade pela presença do etanol, também utilizou-se os dados obtidos por Rufino<sup>[1]</sup> com a solução aquosa contendo apenas o butirato de etila.

Antes da utilização direta do efluente industrial (que tem mais de 100 componentes), utilizou-se uma solução aquosa sintética (modelo), contendo 5 dos componentes orgânicos mais representativos do produto industrial. Foram utilizados etanol e metanol, devido à concentração elevada destes em relação aos

demais componentes, 13% e 0,5%, respectivamente. Além destes álcoois, utilizou-se acetato de etila (100 ppm), butirato de etila (50 ppm) e o propanol (100 ppm) devido a importância desses na reconstituição do aroma da laranja. Com esta solução, foi simulado experimentalmente o processo de esgotamento. Nestes testes, a concentração dos componentes orgânicos foi sucessivamente reduzida, substituindo metade do volume da alimentação por água destilada. O teste de esgotamento foi conduzido até o limite de detecção da concentração do butirato de etila.

A partir da análise dos resultados com a fase aquosa sintética, foram iniciados os experimentos de esgotamento com a fase aquosa real. Esses experimentos foram repetidos 3 vezes, lavando-se com água destilada, entre cada teste, todo o sistema. A tabela 3.3, a seguir, apresenta as composições das soluções utilizadas no teste de pervaporação, e quando é o caso, as diferenças registradas em corridas a temperaturas distintas.

Tabela 3.3: Composição das cargas testadas

| Solução                | Concentração (%) |        |         |          |           |               |
|------------------------|------------------|--------|---------|----------|-----------|---------------|
|                        | Água             | Etanol | Metanol | Propanol | Ac. Etila | But. de etila |
| 1) binária             | 88,39            | 11,61  | -       | -        | -         | -             |
| 2) ternária            | 87,30            | 12,70  | -       | -        | -         | 0,002         |
| 3) Sintética           |                  |        |         |          |           |               |
| 35°C                   | 85,81            | 13,65  | 0,50    | 0,011    | 0,012     | 0,008         |
| (a)                    | 93,27            | 6,37   | 0,25    | n.d.     | n.d.      | 0,0004        |
| (a)                    | 97,08            | 3,07   | 0,10    | n.d.     | n.d.      | f.l.          |
| 45°C                   | 86,43            | 13,04  | 0,50    | -        | -         | 0,004         |
| 4) Industrial          |                  |        |         |          |           |               |
| 35°C <sup>(b)</sup> t1 | n.d.             | 9,69   | n.d.    | n.d.     | n.d.      | 0,0017        |
| t2                     | n.d.             | 11,96  | n.d.    | n.d.     | n.d.      | 0,0032        |
| t3                     | n.d.             | 12,96  | n.d.    | n.d.     | n.d.      | 0,0026        |
| 5°C                    | n.d.             | 12,42  | n.d.    | n.d.     | n.d.      | 0,0029        |

(a) Concentrações após diluição nos testes de esgotamento; (b) teste realizado em triplicada; n.d. - não determinado; f.l. - fora do limite de detecção.

### 3. Resultados Experimentais e Discussão

---

Os resultados dos experimentos de pervaporação são apresentados consolidados, nas tabelas 3.4 e 3.5. Na tabela 3.4 pode-se observar a variação no coeficiente de transferência de massa do butirato de etila e no fluxo de etanol e água, em função da concentração de etanol na alimentação. Estes resultados são destacados da tabela 3.5 e permitem observar a reprodutibilidade dos experimentos, bem como comparar os resultados obtidos com soluções binária, ternária, sintética e industrial.

Os fluxos permeados da água, metanol e etanol se mantiveram praticamente constantes durante os experimentos de pervaporação. Desta forma, os valores de concentração, fluxo e seletividade representados nas tabelas citadas são médias de todos os valores obtidos durante os experimentos. No caso do butirato de etila, os valores de concentração, fluxo permeado e seletividade apresentados nas tabelas citadas, referem-se aos obtidos no início do experimento. Por outro lado, o coeficiente de transferência de massa, apresentado na tabela 3.4, foi determinado a partir de todos os resultados obtidos nos experimentos. Os demais resultados para este componente são apresentados, na forma gráfica, durante a discussão dos resultados. A concentração, fluxo permeado e seletividade ( $\beta$ ) de Aroma, referem-se a todos os componentes orgânicos presentes na alimentação e no permeado durante o processo de pervaporação. No caso da mistura industrial, devido à complexidade desta, somente foram determinadas as concentrações, fluxos permeados e seletividade do etanol e butirato de etila.

A análise dos resultados apresentados na tabela 3.4 mostram que os valores do fluxo permeado de água, no caso das soluções industrial e sintética apresentam uma flutuação muito pequena, indicando que as condições experimentais, em cada teste, permaneceram inalteradas. A variação do fluxo permeado do etanol, no caso das misturas ternária e real, foi dependente de sua concentração na alimentação. A comparação dos valores do fluxo permeado de água nas soluções binária e ternária,

mostra que a presença do butirato de etila pode ter um efeito plastificante no material da membrana, levando a um aumento do fluxo permeado.

Tabela 3.4: Resumo dos resultados dos experimentos de pervaporação

| Solução    | Conc. Alimentação (%) | Fluxo Permeado (g/h.m <sup>2</sup> ) |                  | Coef. Transf. Massa (x 10 <sup>-5</sup> m/s) |      |
|------------|-----------------------|--------------------------------------|------------------|--|------|
|            | Etanol                | Etanol                               | H <sub>2</sub> O | Butirato                                     |      |
| Binária    | 11,61                 | 112,1                                | 160,8            | -  |      |
| Ternária   | 12,70                 | 101,2                                | 190,7            | 1,15   |      |
| Sintética  | 35°C                  | 13,65                                | 128,7            | 170,7  | 1,09 |
|            | 45°C                  | 13,04                                | 238,7            | 389,2  | 1,08 |
| Industrial | 35°C                  | 9,78                                 | 65,24            | 193,8 <sup>(*)</sup>                         | 0,66 |
|            |                       | 12,00                                | 101,1            | 183,3 <sup>(*)</sup>                         | 0,74 |
|            |                       | 13,00                                | 123,9            | 190,7 <sup>(*)</sup>                         | 0,98 |
|            | 5°C                   | 12,42                                | 29,08            | 68,08 <sup>(*)</sup>                         | 0,20 |

(\*) Fluxo permeado total menos o fluxo permeado do etanol

Face ao exposto, o estudo sobre o efeito da concentração na alimentação dos solutos orgânicos e da temperatura de operação sobre o fluxo permeado e a seletividade do processo de pervaporação, serão analisados detalhadamente para os componentes etanol, metanol, butirato de etila e água, a seguir.

Tabela 3.5 - Resultados da pervaporação

| Solução    | Conc. Alimentação (%) |      |       |                    | Conc. Permeado (%) |      |      |      | Fluxo permeado (g/h.m <sup>2</sup> ) |       |       |       |      | Seletividade |      |      |      |      |
|------------|-----------------------|------|-------|--------------------|--------------------|------|------|------|--------------------------------------|-------|-------|-------|------|--------------|------|------|------|------|
|            | Arom                  | EtOH | But.  | Met.               | Arom               | EtOH | But. | Met. | água                                 | Arom  | EtOH  | But   | Met  | EtOH         | But. | Met  | Arom |      |
| Binária    | -                     | 11,6 | -     | -                  | -                  | 41,2 | -    | -    | 160,8                                | -     | 112,1 | -     | -    | 5,5          | -    | -    | -    |      |
| Ternária   | -                     | 12,7 | 0,009 | -                  | -                  | 34,6 | 0,76 | -    | 190,7                                | -     | 101,2 | 2,2   | -    | 3,7          | 88,2 | -    | -    |      |
| Sintética  | 35°C                  | 14,2 | 13,7  | 0,004              | 0,50               | 42,8 | 41,1 | 0,42 | 0,72                                 | 170,7 | 118,9 | 128,7 | 1,4  | 2,2          | 5,0  | 115  | 1,3  | 1,5  |
|            |                       | 6,7  | 6,4   | 9×10 <sup>-5</sup> | 0,26               | 27,6 | 25,6 | 0,01 | 0,72                                 | 148,1 | 56,6  | 52,6  | 0,02 | 1,5          | 3,2  | 121  | 2,9  | 1,3  |
|            |                       | 3,1  | 2,9   | -                  | 0,10               | 14,8 | 14,0 | -    | 0,44                                 | 202,0 | 22,1  | 21,4  | -    | 0,7          | 4,2  | -    | 4,3  | 1,1  |
|            | 45°C                  | 13,6 | 13,0  | 0,003              | 0,51               | 40,0 | 38,1 | 0,21 | 1,00                                 | 389,2 | 250,4 | 238,7 | 1,3  | 6,4          | 4,2  | 64,6 | 2,0  | 1,5  |
| Industrial | 35°C                  | n.d. | 9,7   | 0,002              | n.d.               | n.d. | 25,4 | 0,19 | n.d.                                 | n.d.  | n.d.  | 65,2  | 0,50 | n.d.         | 3,2  | 121  | n.d. | n.d. |
|            |                       | n.d. | 12,0  | 0,002              | n.d.               | n.d. | 35,6 | 0,22 | n.d.                                 | n.d.  | n.d.  | 101,1 | 0,63 | n.d.         | 4,3  | 106  | n.d. | n.d. |
|            |                       | n.d. | 13,0  | 0,002              | n.d.               | n.d. | 38,2 | 0,28 | n.d.                                 | n.d.  | n.d.  | 123,9 | 0,79 | n.d.         | 4,2  | 136  | n.d. | n.d. |
|            | 5°C                   | n.d. | 12,4  | 0,002              | n.d.               | n.d. | 36,1 | 0,23 | n.d.                                 | n.d.  | n.d.  | 29,4  | 0,14 | n.d.         | 4,3  | 136  | n.d. | n.d. |

nd - não detectado.

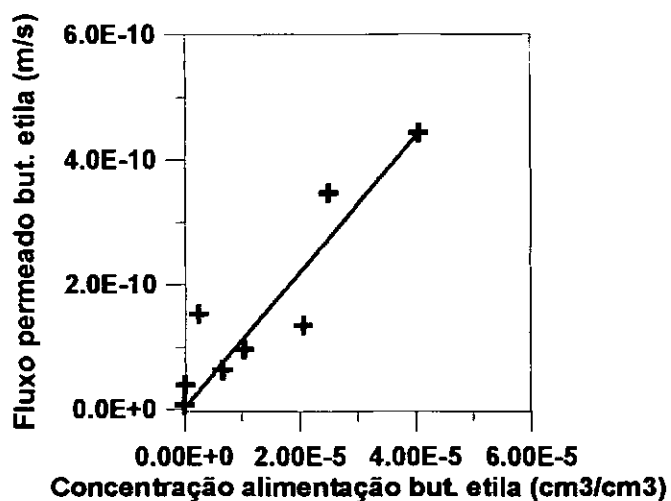
Obs.: Devido a complexidade do aroma da fase aquosa resultante do processamento do suco de laranja (solução real), não foi possível detectar a concentração e consequentemente o fluxo permeado do conjunto de componentes do aroma.

### 3.1. Efeito da concentração de alimentação

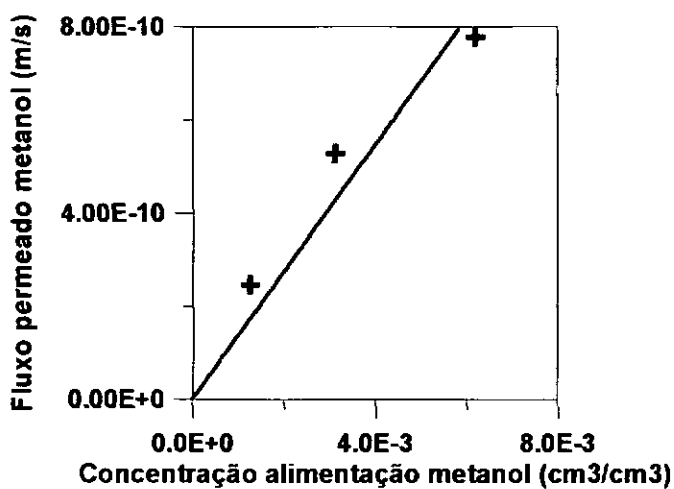
As figuras 3.3 e 3.4 apresentam, para as soluções sintética e industrial, respectivamente, os resultados obtidos para os fluxos permeados de butirato de etila, metanol e etanol em função da concentração destes na alimentação do processo de pervaporação. Como descrito na metodologia experimental, estes resultados foram obtidos em testes de esgotamento.

Conforme pode ser observado, nos gráficos da figura 3.3, o fluxo permeado dos solutos orgânicos da fase aquosa sintética variaram linearmente com sua concentração na alimentação, indicando não ocorrer efeitos significativos de plastificação do polímero. Para a fase aquosa real, a figura 3.4 apresenta os resultados de três testes distintos para o butirato de etila. A relação entre o fluxo permeado e a concentração de alimentação, segundo o modelo de resistências em série, representa o coeficiente global de transferência de massa para este soluto, apresentado na tabela 3.4.

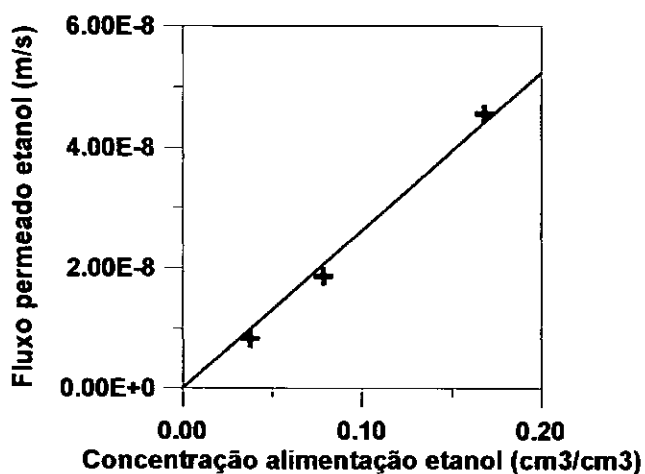
A análise dos resultados apresentados na figura 3.4 e na tabela 3.4, mostram que ocorreu uma grande flutuação nos valores determinados para o fluxo permeado do butirato de etila e, conseqüentemente, no seu coeficiente global de transferência de massa. Esta flutuação é usual em componentes presentes em baixas concentrações. O resultado do terceiro teste, que apresentou a menor dispersão, foi o que mais se aproximou dos valores de coeficiente global de transferência de massa determinados para a solução sintética. Cabe ressaltar, que no caso da solução real, a separação e integração dos picos cromatográficos é mais sensível a erros e flutuações, face ao grande número de componentes. A figura 3.5 apresenta uma comparação dos cromatogramas da solução real e do permeado obtido no processo de pervaporação.



(c)

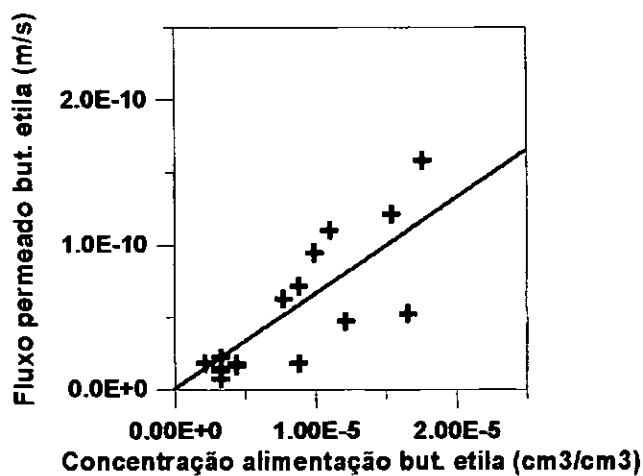


(b)

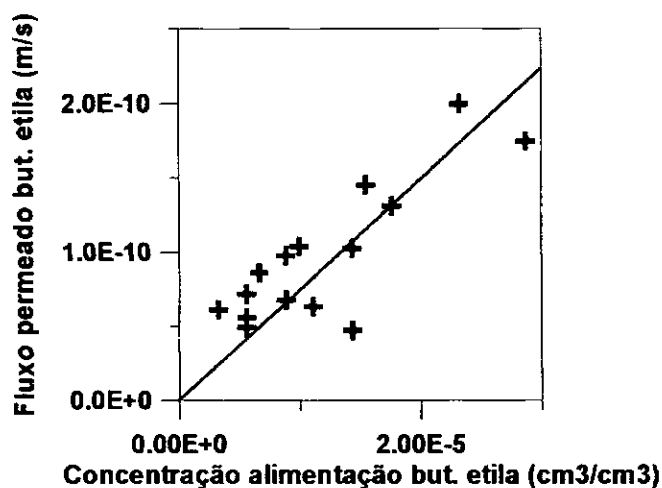


(c)

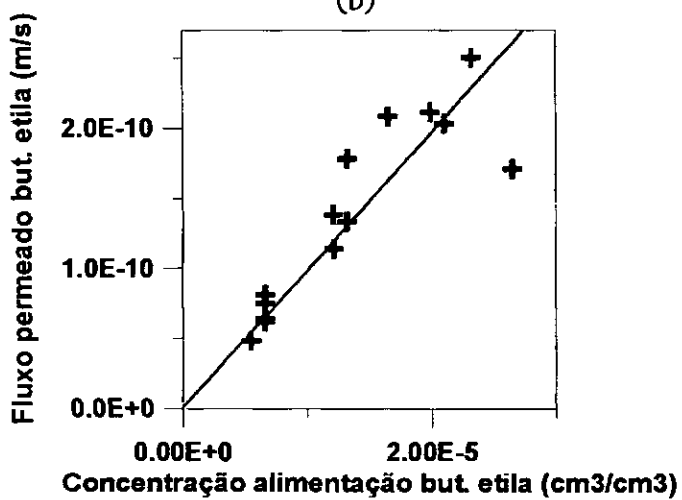
Fig. 3.3: Fluxo permeado em função da concentração do soluto orgânico na solução sintética. (a) butirato de etila; (b) metanol, e (c) etanol



(a)



(b)



(c)

Fig. 3.4: Fluxo permeado em função da concentração de butirato de etila na solução industrial. (a) teste 1; (b) teste 2, e (c) teste 3.

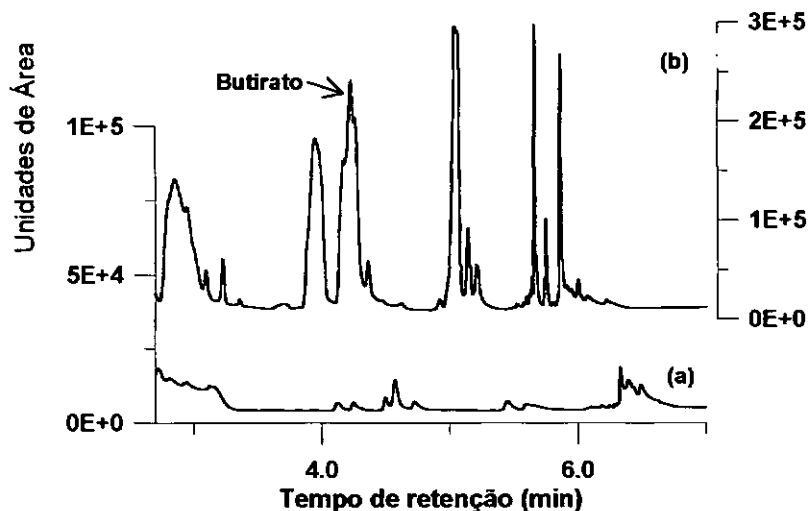
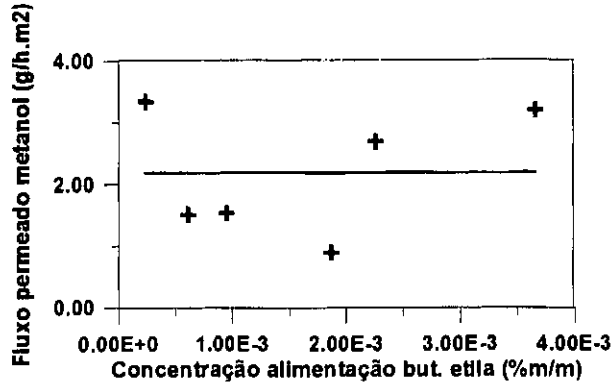


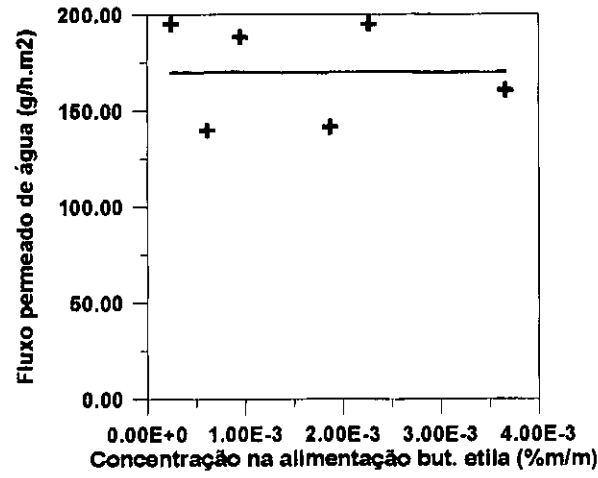
Figura 3.5: Comparação dos cromatogramas da alimentação (a) do permeado (b) da solução industrial da fase aquosa do processamento do suco de laranja.

Os gráficos da figura 3.6, a seguir, apresentam o fluxo permeado dos vários componentes analisados, na solução sintética, em função da concentração de butirato de etila e de álcool na alimentação. Quando a concentração de butirato de etila na alimentação foi alterada, apesar da flutuação dos resultados, os fluxos permeados de metanol, água e etanol, conforme apresentado na figura 3.6 (a), (b) e (c), respectivamente, não apresentaram nenhuma tendência, oscilando em torno de um valor médio, podendo ser considerado constante. O mesmo comportamento foi deduzido (assumido) com a variação das concentrações de metanol e etanol na alimentação, ilustrado na figura 3.6 (d) e (e).

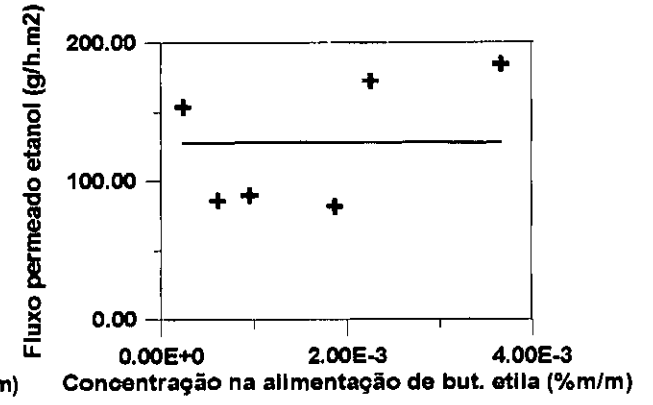
Os resultados obtidos comprovam que o aumento da concentração de um determinado soluto não afeta o fluxo permeado dos demais componentes. Este fato, indica que o efeito de acoplamento dos fluxos permeados não ocorre com a água nem com outros componentes.



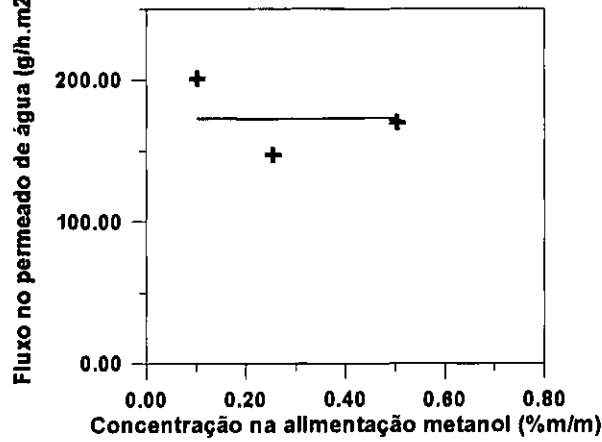
(a)



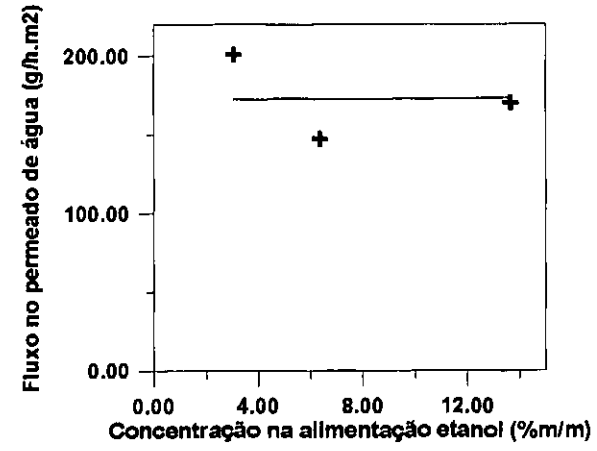
(b)



(c)



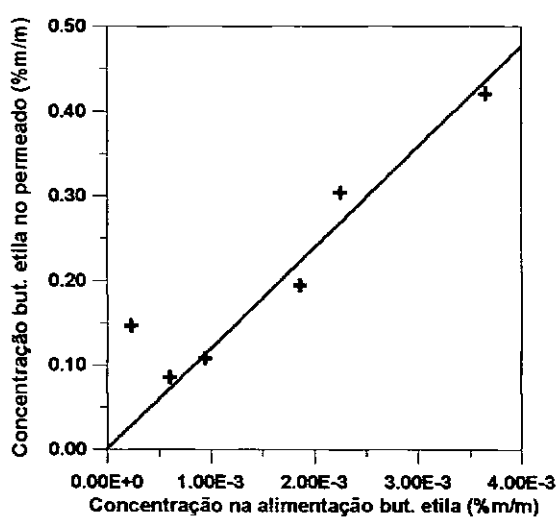
(d)



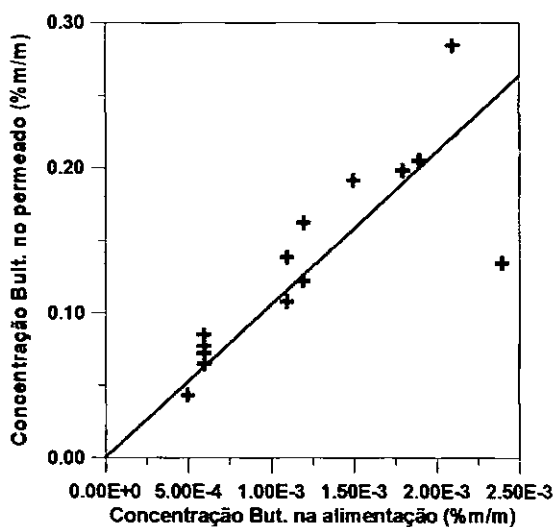
(e)

Figura 3.6: Fluxo permeado do metanol, água e etanol em função da concentração dos componentes da fase aquosa sintética. (a), (b) e (c) butirato de etila; (d) metanol e (e) etanol

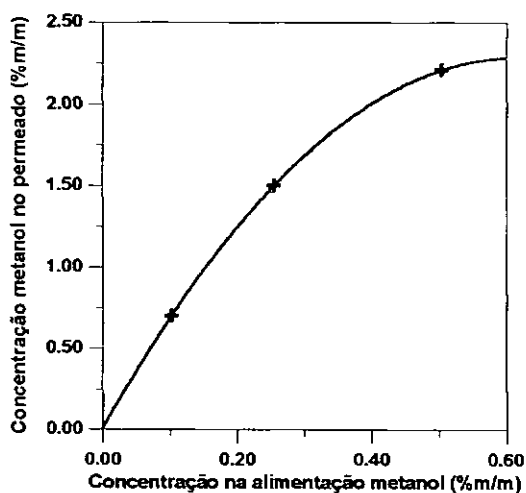
A figura 3.7 apresenta os resultados relativos a concentração do butirato de etila, metanol e etanol na corrente permeada em função de sua concentração nas soluções sintética e real. Para o butirato de etila a concentração no permeado aumenta linearmente com a concentração na alimentação, tanto para a fase aquosa sintética como para a fase aquosa real. Este resultado é uma consequência da relação linear entre fluxo permeado e concentração de alimentação, conforme observado anteriormente, assim como do valor reduzido do fluxo de butirato em relação ao fluxo total.



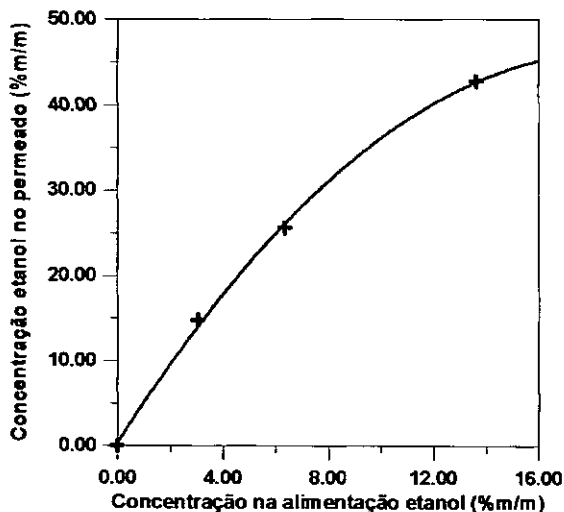
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3.7: Relação entre a concentração de butirato de etila, metanol e etanol na alimentação e no permeado. (a), (c) e (d) solução sintética e (b) solução industrial (teste 3)

Por outro lado, para os componentes etanol e metanol, devido aos valores mais elevados da concentração, observa-se uma variação não linear da concentração do permeado com o aumento da concentração na alimentação. Este efeito era esperado, face a dependência linear, observada para todos componentes orgânicos, entre fluxo permeado e concentração de alimentação, bem como o valor constante para o fluxo permeado de água. As equações (3.1) e (3.2), demonstram este comportamento.

$$Cp_0 = \frac{J_0}{J_0 + J_1 + J_2 + \dots} \quad (3.1)$$

$$Cp_0 = \frac{K_0Ca_0}{K_0Ca_0 + K_1Ca_1 + K_2Ca_2 + \dots} \quad (3.2)$$

onde,  $Cp_0$  e  $J_0$  são a composição e o fluxo permeado do componente "o",  $K_0$  é a constante de proporcionalidade entre o fluxo permeado e  $Ca_0$ , que representa a concentração de alimentação.

Para o butirato de etila o produto  $K_0Ca_0 \ll K_1Ca_1 + K_2Ca_2 + \dots$  e o valor  $K_1Ca_1 \approx \text{const}^{\text{te}}$ . Portanto, para o butirato de etila, a equação (3.2), pode ser simplificada de acordo com a equação (3.3), admitindo que o somatório dos fluxos permeados de todos os demais componentes permanece constante com a variação da concentração do butirato de etila.

$$Cp_0 = K'_0Ca_0 \quad (3.3)$$

A tabela 3.6, a seguir, compara os resultados obtidos para o etanol e o butirato de etila, com a solução sintética (que simula a fase aquosa do processamento do suco de laranja), com os resultados utilizando soluções aquosas binárias. Para o butirato de etila são registrados os dados obtidos por Rufino<sup>[1]</sup>.

Tabela 3.6 - Coeficientes de transferência de massa e seletividade para as fases binária e aquosa real

| Soluções  | Etanol                     |          | Butirato de etila          |                    |
|-----------|----------------------------|----------|----------------------------|--------------------|
|           | Kg ( $\times 10^{-5}$ m/s) | $\alpha$ | Kg ( $\times 10^{-5}$ m/s) | $\alpha$           |
| Binária   | 0,242                      | 4,9      | 1,42 <sup>(*)</sup>        | 510 <sup>(*)</sup> |
| Sintética | 0,261                      | 5,5      | 1,09                       | 121                |

(\*) Tese Rufino

A análise dos resultados da tabela 3.6 mostra que a presença de outros componentes na alimentação leva a uma redução significativa (ca. 40%) do coeficiente de transferência de massa do butirato de etila e, conseqüentemente, da seletividade do processo. No caso do etanol, a variação observada está dentro da faixa de reprodutibilidade dos experimentos.

Este resultado pode ser interpretado considerando o efeito do componente de maior concentração, no caso metanol ou etanol, sobre a atividade do componente de menor concentração, butirato de etila. Em outras palavras, a presença de álcoois aumenta a miscibilidade de esterres com a água, reduzindo a força motriz para o transporte destes componentes através da membrana durante o processo de pervaporação.

### 3.2. Efeito da temperatura de operação

Com a finalidade de verificar a influência da temperatura de operação no desempenho do processo, foram realizados experimentos de pervaporação com soluções sintéticas nas temperaturas de 35 e 45°C, e para a fase aquosa industrial nas temperaturas de 35 e 5°C. A tabela 3.7 mostra o comportamento do fluxo permeado da água, etanol e butirato de etila.

Tabela 3.7 - Fluxo permeado da água, etanol e butirato de etila em diferentes temperaturas de operação.

| Solução    | T (° C) | Fluxo permeado(g/h.m <sup>2</sup> ) |                     |                          |
|------------|---------|-------------------------------------|---------------------|--------------------------|
|            |         | J <sub>H2O</sub>                    | J <sub>etanol</sub> | J <sub>butetil</sub> (*) |
| Industrial | 5       | 68,07                               | 29,25               | 0,15                     |
| Industrial | 35      | 202,42                              | 123,93              | 0,64                     |
| Sintética  | 35      | 170,66                              | 128,71              | 0,42                     |
| Sintética  | 45      | 389,23                              | 238,71              | 1,28                     |

(\*) Referentes a concentração na alimentação de 0,0018 %m/m.

Os resultados apresentados na tabela 3.7 mostram, para todos os componentes e soluções analisadas, um aumento do fluxo permeado com a temperatura de operação. Por outro lado, os resultados apresentados na tabela 3.5 indicam uma dependência mais complexa das concentrações desses componentes na corrente do permeado em função da temperatura de operação. Foi observado uma redução da concentração de quase todos solutos orgânicos na temperatura de 45°C. Quando a temperatura de operação foi reduzida para 35°C pode ser observado um aumento preferencial da concentração do butirato de etila. Reduções maiores da temperatura praticamente não alteram as concentrações dos solutos na corrente permeada. Desta forma, a escolha da temperatura mais adequada para a recuperação de aromas depende de uma análise global do processo, levando em consideração a demanda de área e a produtividade do processo. Por exemplo, na temperatura de 5°C, além de não se observar um aumento na concentração do aroma no permeado, ocorre uma redução do fluxo permeado, aumentando a demanda de área de permeação. Esta análise será abordada mais detalhadamente no próximo capítulo, onde a simulação do processo é efetuada.

O aumento de fluxo permeado, conforme apresentado na tabela 3.7, também pode ser analisado considerando que a energia de ativação para permeação depende tanto do calor de sorção quanto da energia de ativação para difusão. Além da permeação através da membrana, no caso da pervaporação de soluções aquosas contendo solutos orgânicos com solubilidade limitada em água, a atividade destes na fase líquida, também deve ser

afetada pela temperatura de operação. Considerando válida uma relação do tipo de Arrhenius, conforme ilustrado pela equação (3.4), a energia aparente de permeação desses componentes foi determinada e é apresentada na figura 3.8 e na tabela 3.8.

$$J_p = J_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \tag{3.4}$$

onde  $J_p$  é o fluxo permeado,  $J_0$  é um parâmetro da equação,  $E_p$  é a energia aparente para permeação,  $R$  a constante dos gases e  $T$  a temperatura de operação.

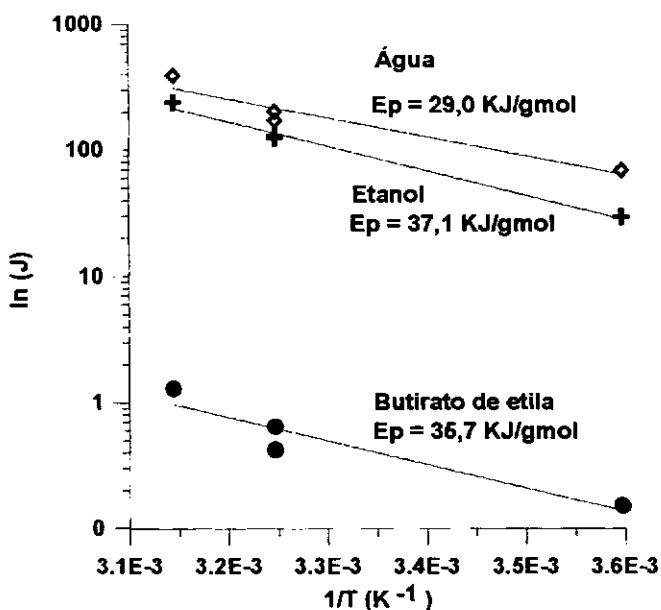


Figura 3.8: Variação do fluxo da água, etanol e butirato de etila em função de temperatura de operação.

Tabela 3.8: Energia aparente de permeação

| Componente                              | Água                        | Etanol | Butirato de etila |
|---|-----------------------------|--------|-------------------|
| Energia aparente de permeação (KJ/gmol) | 29,0<br>44,8 <sup>(*)</sup> | 37,1   | 35,7              |

(\*) Resultado obtido por Ruffino [1]

Os resultados apresentados na tabela 3.8 mostram valores para a energia aparente

de permeação muito próximos para o etanol e butirato de etila, confirmando a pequena alteração na concentração relativa desses no permeado com a temperatura de operação. O valor obtido para a Energia aparente de permeação para a água é comparado com o valor relatado por Ruffino, mostrando um desvio considerável. Este resultado pode ser interpretado como consequência do erro experimental envolvido na determinação do fluxo permeado da água, inerente ao processo de pervaporação. Cabe ressaltar que o valor relatado por Ruffino é mais condizente com os resultados observados para as concentrações dos solutos em temperaturas mais elevadas, ou seja, foi observado um aumento preferencial do fluxo permeado de água na temperatura de 45°C.

No capítulo 4 (Simulação e Análise do Processo), serão apresentados com mais detalhes os resultados simulados para temperaturas distintas e seu efeito na concentração do componente no permeado e no seu fluxo para as membranas GFT 1060, GFT 1070 e EPDM.

## 4. Análise e Discussão dos Resultados

---

Os experimentos de pervaporação comprovam que o fluxo permeado aumenta linearmente com o aumento na concentração da alimentação de diferentes componentes do aroma, indicando não ocorrer o efeito de plastificação do polímero. Um aspecto a ser ressaltado é a maior seletividade para os componentes de interesse, no caso o butirato de etila, em relação aos componentes de menor interesse, tais como etanol e metanol.

Outro aspecto a ser destacado refere-se ao fato de que variações na concentração da alimentação dos componentes do aroma não alteram o fluxo permeado de água, etanol e metanol, indicando não ter havido o fenômeno de acoplamento de fluxos.

A comparação dos experimentos com soluções binárias e contendo os diferentes constituintes do aroma da laranja indicaram que o coeficiente de transferência de massa do butirato de etila é afetado pela presença dos demais componentes, em particular do etanol. Em geral, observou-se uma redução do coeficiente global e, conseqüentemente, da seletividade. Esta ocorrência pode ser explicada pelo efeito desses componentes no aumento da solubilidade do butirato de etila na solução, reduzindo sua atividade e, conseqüentemente, a força motriz para o transporte.

No que se refere à temperatura de operação, foi observado que temperatura mais elevada leva a um aumento preferencial do fluxo permeado de água, reduzindo a seletividade. A redução da temperatura de operação também não levou a uma melhoria do desempenho do processo, ocorrendo uma redução do fluxo e pouca variação na seletividade. Estes fatos são refletidos pelos valores próximos da energia de ativação aparente para a permeação dos componentes investigados.

Amostras dos permeados obtidos com a fase aquosa real foram submetidos para avaliação sensorial e cromatográfica, na empresa COINBRA-FRUTESP. Segundo o parecer técnico, apresentado no Anexo C, “cromatogramas são auto explicativos”, ou seja, “a

concentração de compostos importantes da fase aquosa *foi alcançada*". De acordo com este parecer, os picos apresentados nos cromatogramas que não foram identificados, provavelmente, também referem-se a compostos importantes para o sabor. O parecer ressalta, porém, que o Acetaldeído, um dos componentes mais importantes para o "frescor" dos sucos cítricos, está presente em baixa concentração na fase aquosa, podendo ter ocorrido perdas durante o transporte e manuseio da amostra, devido à sua alta volatilidade. Espera-se que a utilização de temperaturas mais brandas no processamento e manuseio, possam melhorar a recuperação desse composto.

Quanto ao teste sensorial, realizado pelos "panelistas" da COIMBRA-FRUTESP, utilizando as amostras de permeado para a reconstituição do suco, foi possível destacar que os volumes aplicados foram muito baixos e suficientes para causar mudanças no sabor e no odor.

## CAPÍTULO 4

# SIMULAÇÃO E ANÁLISE DO PROCESSO

### 1. Introdução

---

Os resultados dos experimentos de pervaporação apresentados no capítulo 3, comprovam o potencial da utilização desse processo na recuperação de aromas existentes em efluentes aquosos, pelo menos a nível de ensaios realizados em bancada. Os mesmos experimentos possibilitaram determinar parâmetros referentes ao transporte de massa para componentes com alto valor agregado (por exemplo, butirato de etila), e outros de menor importância (etanol e metanol), presentes na fase aquosa do processamento do suco de laranja. Estes parâmetros são necessários para viabilizar simulações do processo em projetos industriais.

O desempenho do processo de pervaporação em escala industrial, foi simulado para a membrana GFT 1060, utilizada nos experimentos de bancada, e também para outras membranas, cujo desempenho para butirato de etila já tinha sido relatado<sup>[1]</sup>, tais como GFT 1070, da Le Carbone Lorraine, e a membrana composta EPDM/PES preparada no lab. de membranas da COPPE (PAM). A tabela 4.1 apresenta as características básicas das membranas utilizadas na simulação. A tabela 4.2 mostra os valores dos coeficientes globais de transferência de massa e seletividade do butirato de etila, e fluxo permeado de água para as membranas GFT1060, GFT1070 e EPDM a uma temperatura de 25°C determinados por Ruffino<sup>[1]</sup>. Estes valores foram ajustados para utilização na simulação do processo de pervaporação. Para os demais componentes considerados, os coeficientes de transferência de massa utilizados para as membranas GFT1070 e EPDM foram calculados considerando uma variação proporcional destes componentes em relação ao butirato de etila determinados para a membrana GFT 1060.

Tabela 4.1: Propriedades das membranas utilizadas

| MEMBRANA  | CAMADA ATIVA           | TEMP. (°C) | CONC. EtOH na alimentação (%) | FLUXO EtOH (g/h.m <sup>2</sup> ) | $\alpha$ EtOH/H <sub>2</sub> O |
|-----------|------------------------|------------|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| GFT 1060* | PDMS***                | 50         | 5                             | 55,3                             | 7,0                            |
| GFT 1070* | polímero elastomérico  | 50         | 8                             | 101,2                            | 9,4                            |
| EPDM**    | EPDM (e ~ 0,5 $\mu$ m) | 25         | 5                             | 2,9                              | 1,8                            |

\* dados do fabricante, \*\*tese de Pereira<sup>[14]</sup>, \*\*\* Polidimetilsiloxano

Na simulação, admitiu-se uma unidade de pervaporação convencional, operando sem reciclo, e uma alimentação de 200 l/h com a composição do efluente industrial (“fase aquosa”) já apresentada na Tabela 2.2. O dimensionamento da unidade foi baseado na recuperação do butirato de etila, ou seja, fixou-se a concentração deste na saída da unidade, determinando-se a composição dos demais componentes de interesse.

Tabela 4.2: Valores dos coeficientes de transferência de massa do butirato de etila e do fluxo de água para as membranas GFT1060, GFT1070 e EPDM

| Membrana | Kg ( $\times 10^6$ m/s) | J <sub>água</sub> (g/hm <sup>2</sup> ) |
|----------|-------------------------|--|
| GFT 1060 | 14,24                   | 88,23                                  |
| GFT 1070 | 8,75                    | 31,61                                  |
| EPDM     | 4,06                    | 5,65                                   |

Fonte: Dados determinados por Ruffino<sup>[1]</sup>

No Anexo D estão apresentados os resultados da simulação e os valores dos coeficientes globais de transferência de massa utilizados para os componentes butirato de etila, metanol e etanol, e os fluxos de água para as temperaturas 5°, 35° e 45°C.

A figura 4.1 ilustra o diagrama esquemático da unidade de pervaporação adotada na simulação.

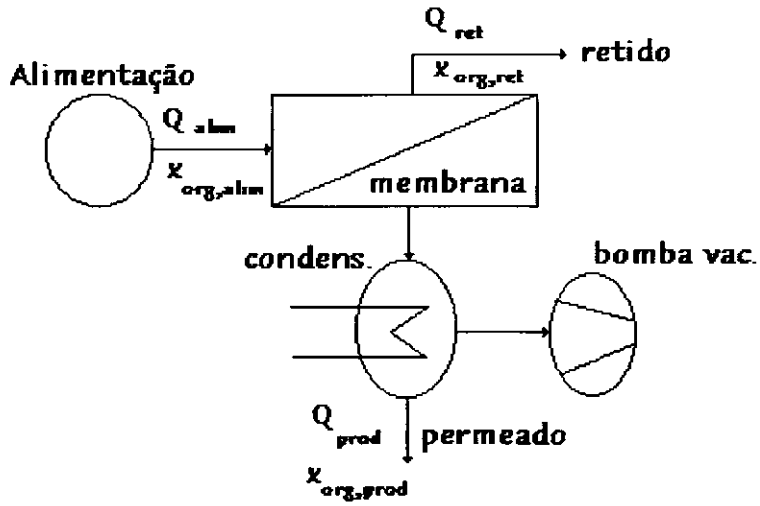


Figura 4.1 - Diagrama esquemático de uma unidade de pervaporação

## 2. Balanço de massa

Para a aplicação do processo de pervaporação na concentração de aromas existentes nos processos industriais para produção de sucos de fruta, é importante conceber um sistema que otimize o grau de recuperação, com área mínima de membrana. Dessa forma, para a simulação apresentada a seguir, foram efetuados balanços de massa no permeador. Foi admitido regime estacionário, ou seja, os valores das concentrações e vazões das diferentes correntes envolvidas não apresentam variações com o tempo.

### *Balanços de massa global e do soluto orgânico*

As equações 4.1 e 4.2 apresentam o balanço de massa global e de apenas um soluto orgânico no permeador, respectivamente.

$$Q_{a\ lim} = Q_{ret} + Q_{prod} \quad (4.1)$$

$$Q_{a\ lim} \cdot x_{org,a\ lim} = Q_{ret} \cdot x_{org,ret} + Q_{prod} \cdot x_{org,prod} \quad (4.2)$$

onde,  $Q_{a\ lim}$  e  $x_{org,a\ lim}$ ,  $Q_{ret}$  e  $x_{org,ret}$ ,  $Q_{prod}$  e  $x_{org,prod}$  são as vazões (Kg/h) e as frações mássicas do soluto orgânico nas correntes de alimentação, do retido e do produto da unidade de permeação, respectivamente.

Da equação 4.1, pode-se substituir o valor de  $Q_{ret}$  na equação 4.2, tendo como resultado final a equação 4.3 descrita a seguir:

$$Q_{prod} = Q_{a\ lim} \left[ \frac{x_{org,a\ lim} - x_{org,ret}}{x_{org,prod} - x_{org,ret}} \right] \quad (4.3)$$

O grau de recuperação (GR) de um determinado soluto é geralmente definido conforme apresentado na equação 4.4:

$$GR = \left( \frac{x_{org,a\ lim} - x_{org,ret}}{x_{org,a\ lim}} \right) \quad (4.4)$$

A vazão e a composição da alimentação,  $Q_{alim}$  e  $x_{org,alim}$ , são dados definidos para o projeto; a composição do retido,  $x_{org,ret}$  é especificada de acordo com o grau de recuperação desejado para o soluto orgânico. A vazão do retido é obtida pela integração das equações diferenciais de balanço de massa global e para um determinado componente, efetuado ao longo da área de permeação, como ilustrado na figura 4.2 e especificado nas equações (4.5) e (4.6).

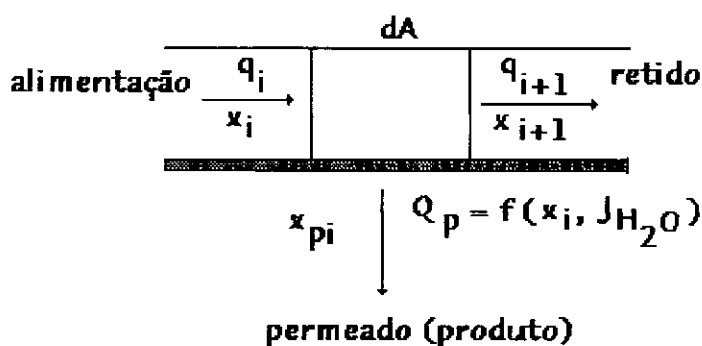


Figura 4.2 - Representação do balanço de massa efetuado para um elemento de área  $dA$  de membrana

$$dq = Q_p = J_p dA \quad (4.5)$$

$$d(x_i q) = J_p x_{pi} dA \quad (4.6)$$

onde,  $Q_p$ , é a vazão mássica total do permeado,  $J_p$ , o fluxo permeado do componente orgânico,  $dA$  elemento infinitesimal da área,  $dq$ , o elemento infinitesimal de variação da vazão de alimentação, e  $x_i$  a concentração do orgânico na alimentação. O fluxo e a

composição do permeado,  $J_p$  e  $x_{pi}$  são funções da composição de alimentação ( $f(x_i)$  e  $g(x_i)$ ). Estas funções são determinadas a partir dos dados experimentais.

Desenvolvendo as equações acima, pode-se chegar às equações 4.7 e 4.8 a seguir descritas:

$$dq = f(x_i)dA \quad (4.7)$$

$$d(x_i q) = g(x_i)dA \quad (4.8)$$

Neste caso da remoção de aromas, onde não ocorre acoplamento de fluxos ou plastificação do polímero, pode-se considerar que o fluxo da água e do soluto orgânico são independentes. Desta forma, o fluxo permeado é a soma do fluxo permeado de água e do orgânico,  $J_p = K_g \rho_{org} x_i + J_{H_2O}$ , onde  $K_g$  é o coeficiente global de transferência de massa para o soluto orgânico (m/s),  $J_{H_2O}$  é o fluxo permeado de água (Kg/h.m<sup>2</sup>) e  $\rho_{org}$  a densidade do soluto orgânico (Kg/m<sup>3</sup>). Portanto, para apenas um soluto, pode-se escrever:

$$dq = -[K_g \rho_{org} x_i + J_{H_2O}]dA \quad (4.9)$$

$$d(x_i q) = -[K_g \rho_{org} x_i]dA \quad (4.10)$$

Entretanto, a fase aquosa do processamento do suco de laranja contém vários componentes, com coeficientes de transferência de massa distintos. Neste trabalho, para efeito da simulação do processo, foram considerados alguns dos componentes estudados durante o processo de bancada, ou seja: etanol, metanol e butirato de etila. Neste caso, as equações 4.9 e 4.10 podem ser reescritas como descrito pelas equações 4.11 a 4.14.

$$\frac{dq}{dA} = -(K_{etoh} \rho_{etoh} x_{etoh} + K_{but} \rho_{but} x_{but} + K_{met} \rho_{met} x_{met} + J_{outros} + J_{agua}) \quad (4.11)$$

$$\frac{d(qx_{etoh})}{dA} = -K_{etoh} \rho_{etoh} x_{etoh} \quad (4.12)$$

$$\frac{d(qx_{but})}{dA} = -K_{but} \rho_{but} x_{but} \quad (4.13)$$

$$\frac{d(qx_{met})}{dA} = -K_{met} \rho_{met} x_{met} \quad (4.14)$$

onde,  $K$ ,  $\rho$  e  $x$  são o coeficiente global de transferência de massa, o peso específico e a concentração na alimentação, respectivamente. Os índices *etoh*, *met* e *but*, correspondem aos componentes etanol, metanol e butirato de etila, respectivamente.

Devido ao acoplamento das equações diferenciais acima, a solução deste sistema é efetuada por procedimentos numéricos através de rotina computacional apresentada no Anexo E, obtendo-se os valores de vazão e composição dos componentes considerados na corrente do retido. A partir destes valores e das equações globais de balanço de massa, 4.1 e 4.2, pode-se calcular a vazão e composição da corrente de permeado, assim como a área de membrana necessária. Cabe ressaltar que a área de membrana é o fator mais importante na determinação do desempenho da unidade, pois ela representa a maior parcela do custo total final para a implantação do processo.

### 3. Resultados

---

Como mencionado anteriormente, a simulação do processo de pervaporação na remoção de componentes de aromas será analisada a partir dos resultados do fluxo permeado de água e dos coeficientes globais de transferência de massa para cada soluto orgânico considerado nos experimentos de bancada, ou seja, etanol, metanol e butirato de etila.

Para o grau de recuperação, foi adotado um valor arbitrário, determinado de acordo com os valores mínimos detectados nos experimentos de pervaporação para a concentração do butirato de etila na corrente do retido, ou seja, 3 ppm. Este componente foi considerado como o mais representativo do aroma da laranja e sua recuperação foi utilizada como critério para o cálculo da área de permeação.

A influência das condições hidrodinâmicas sobre o desempenho do processo, também, foi considerada. Desta forma, foram admitidas variações no coeficiente global de transferência de massa, Kg, que seriam resultantes de variações na velocidade de escoamento da corrente de alimentação.

Na simulação, considerou-se o desempenho de três membranas distintas em diferentes temperaturas, 35, 45 e 5 °C, e condições hidrodinâmicas para escoamento da corrente de alimentação. Os resultados são apresentados considerando a variação da composição nas correntes do retido e do permeado, com o aumento da área de permeação. A seguir são apresentados os resultados obtidos da simulação do permeador.

As figuras 4.3, 4.5 e 4.7 apresentam os resultados obtidos nas simulações realizadas para as temperaturas de 35, 45 e 5°C, respectivamente, para as três membranas consideradas. Para cada membrana, a uma temperatura fixa, são apresentadas as curvas de esgotamento da alimentação e da composição do permeado em função do aumento da área de permeação. Neste mesmo gráfico, é também apresentada a influencia do

coeficiente global de transferência de massa do butirato de etila.

Por outro lado, as figuras 4.4, 4.6 e 4.8 apresentam, para a condição máxima de recuperação (3 ppm de butirato de etila na corrente do retido) e para cada membrana, nas temperaturas 35, 45 e 5°C, respectivamente, o efeito do coeficiente de transferência de massa do butirato de etila na área de permeação e na concentração deste no permeado.

Pode-se considerar que o processo ideal é alcançado quando se obtém a qualidade do produto final com uma alta concentração de butirato de etila e com um mínimo de área de permeação e de custo energético, relacionado as condições hidrodinâmicas e temperatura. Entretanto, para a otimização do processo será necessário conhecer o valor do produto em função da concentração de butirato de etila. Atualmente, os produtores de suco de laranja não dispõe desta informação, inviabilizando o procedimento de otimização. Desta forma, a análise efetuada a seguir, foi realizada de forma qualitativa, comparando o desempenho das diferentes membranas e a influência da condições operacionais.

### 3.1 Efeito do coeficiente global de transferência de massa

Na figura 4.3-a e 4.4-a, para a membrana GFT1060, na temperatura de 35°C, pode-se observar que menores áreas de permeação e maiores concentrações de butirato de etila no permeado são obtidas quando o Kg do butirato de etila é elevado. Esta observação também é válida para as demais membranas, GFT1070 e EPDM, como apresentado nas figuras 4.4-b e 4.4-c, respectivamente. É interessante observar que a concentração do butirato de etila no permeado varia mais acentuadamente com a área de permeação quando o Kg do butirato de etila é elevado. Este fato significa que a resistência a transferência de massa na fase líquida torna-se o fator determinante quando o Kg é muito baixo. Entretanto, cabe considerar que o alto valor de Kg representa um consumo de energia maior, em outras palavras, o custo de operação da unidade será maior se maior for a velocidade de escoamento da alimentação.

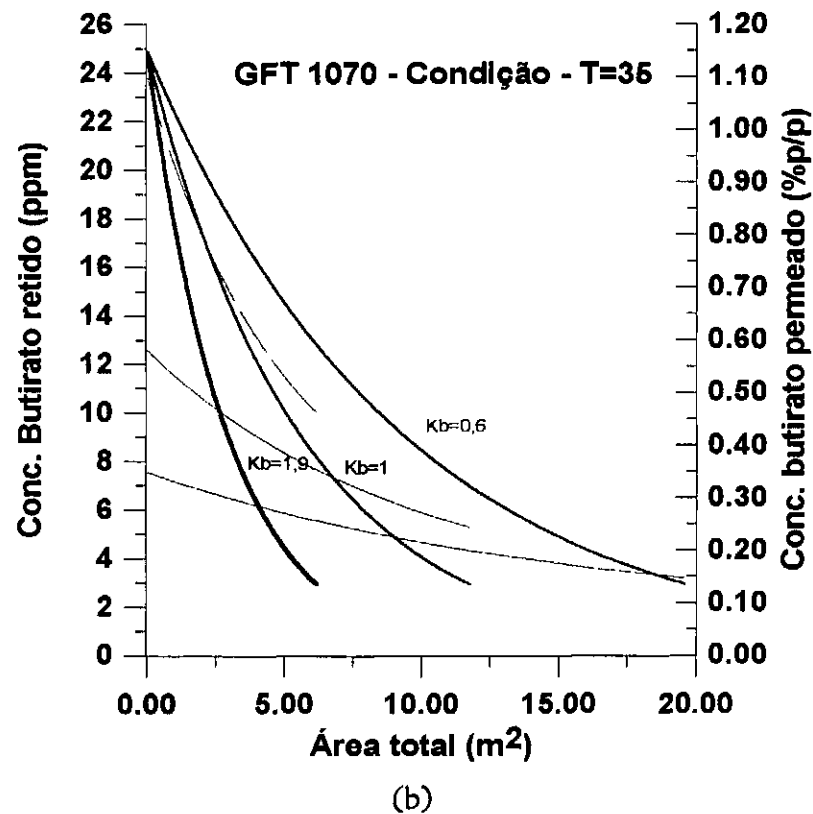
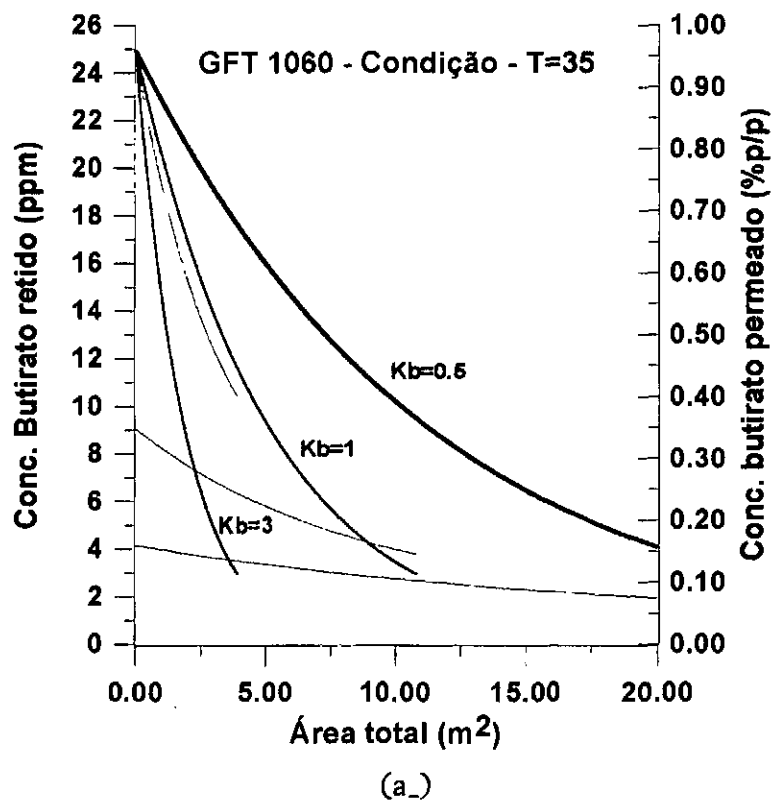
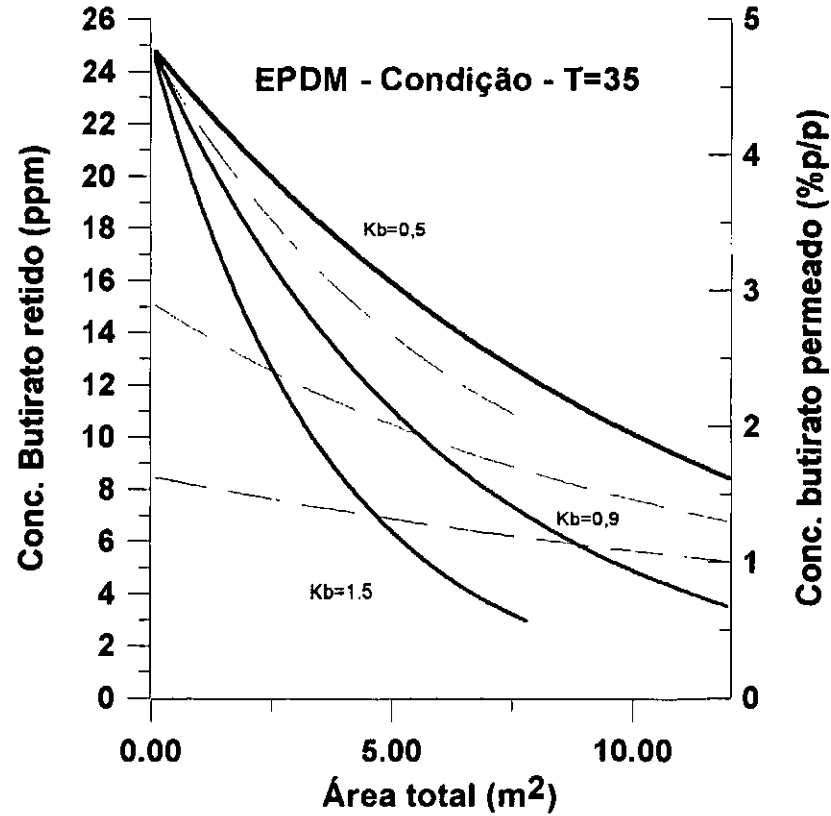
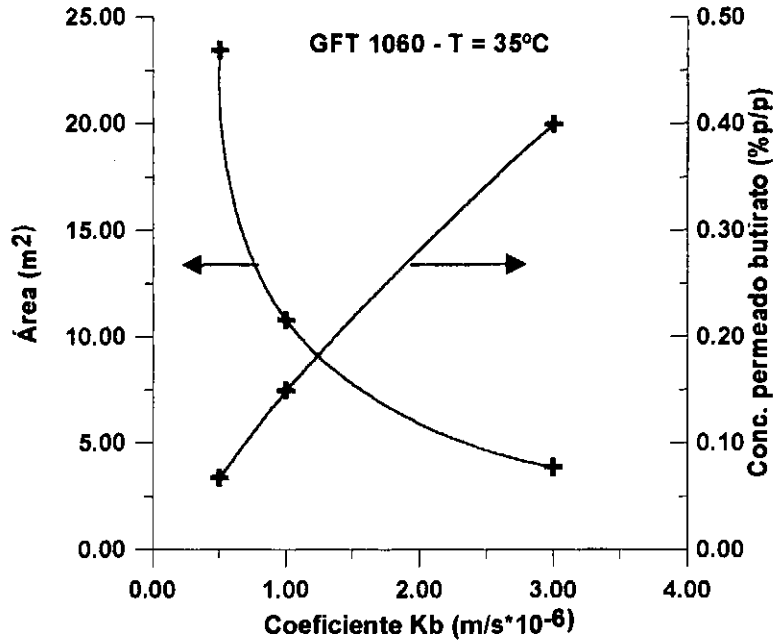


Fig. 4.3 -Variações na área de permeação e da Conc. do butirato de etila no permeado e no retido para diferentes valores do  $K_g$  a temperatura constante de 35°C para as membranas (a) 1060, (b) 1070 e (c) EPDM ( $Q_a=200$  l/h)

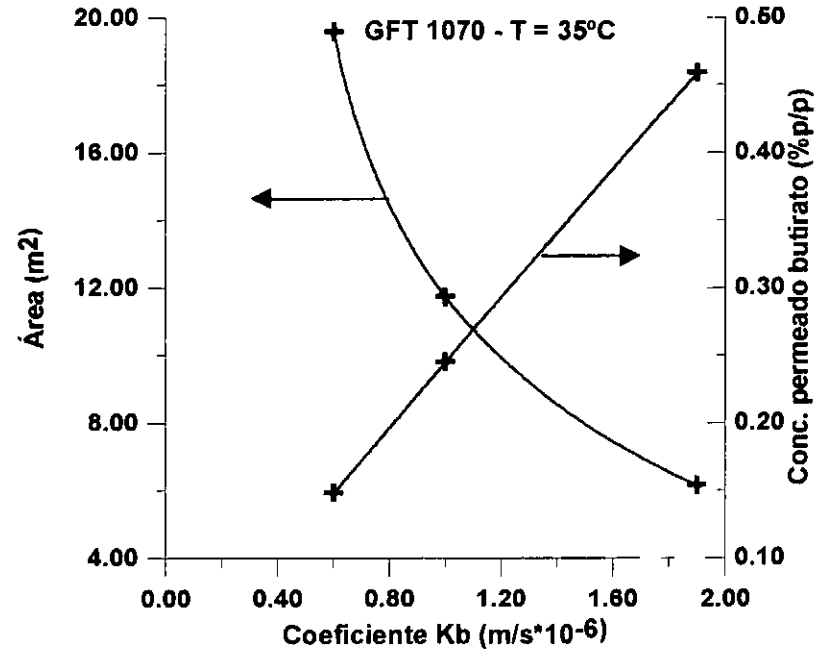


(c)

Fig. 4.3 -Variações na área de permeação e da Conc. do butirato de etila no permeado e no retido para diferentes valores do  $K_g$  a temperatura constante de 35°C para as membranas (a) 1060, (b) 1070 e (c) EPDM ( $Q_a=200$  l/h)

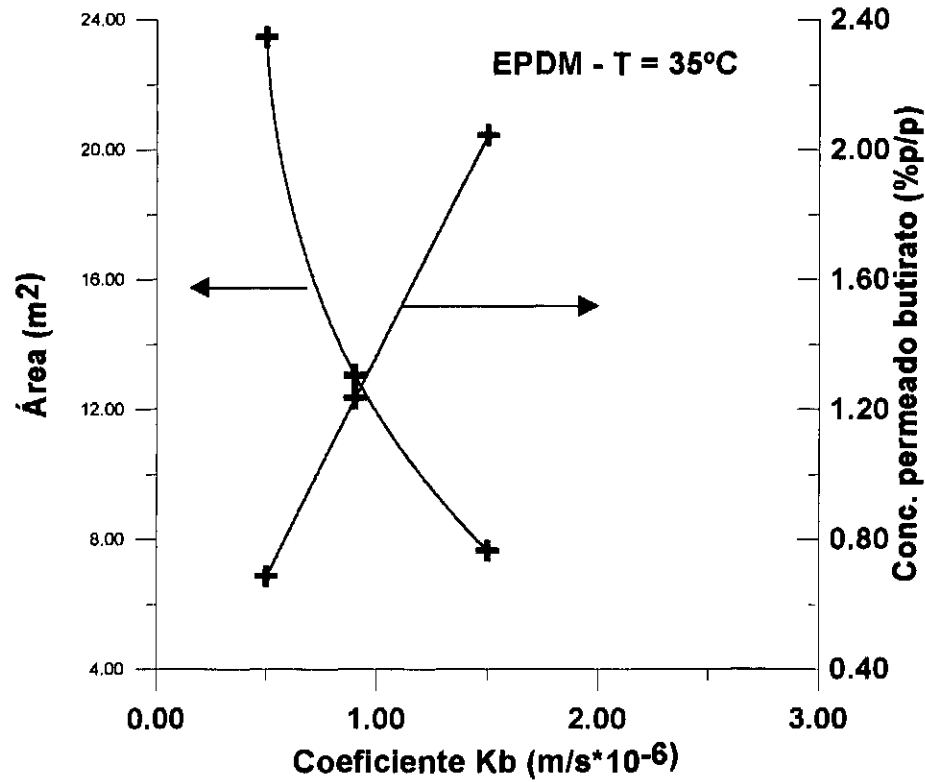


(a)



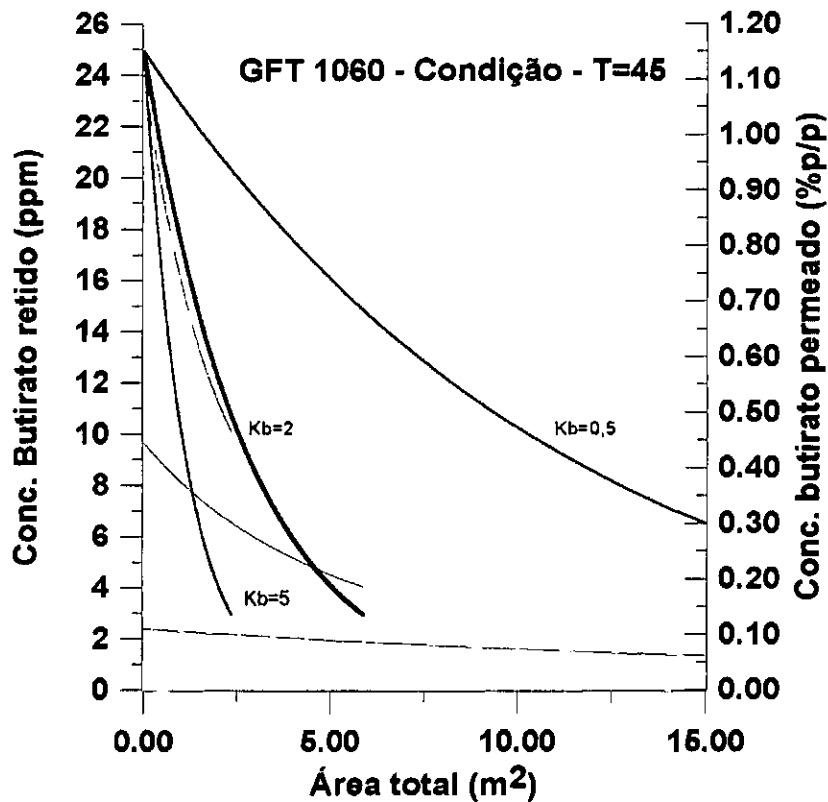
(b)

Figura 4.4 - Variações da área de permeação e da concentração de butirato de etila no permeado em função do coeficiente global de transferência de massa do butirato de etila na temperatura de 35°C, para as membranas (a) 1060, (b) 1070 e (c) EPDM

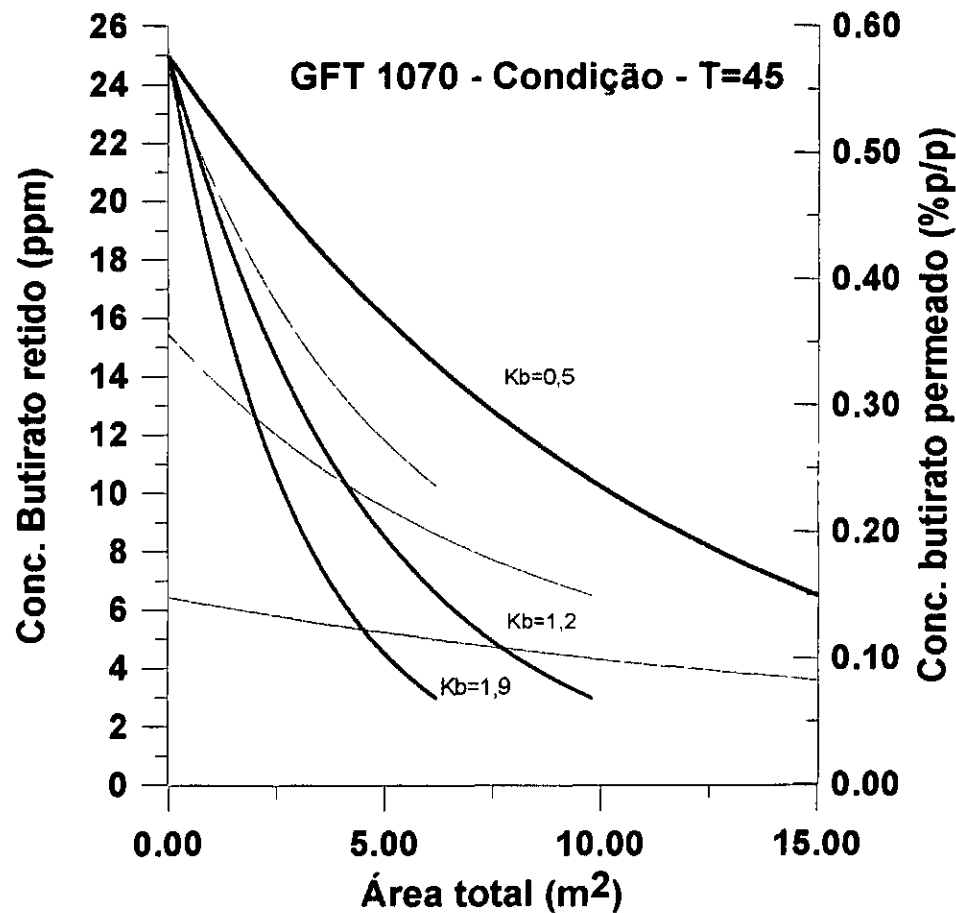


(c)

Figura 4.4 - Variações da área de permeação e da concentração de butirato de etila no permeado em função do coeficiente global de transferência de massa do butirato de etila na temperatura de 35°C, para as membranas (a) 1060, (b) 1070 e (c) EPDM



(a)



(b)

Fig. 4.5 - Variações na área de permeação e da Conc. do butirato de etila no permeado e no retido para diferentes valores do  $K_g$  a temperatura constante de 45°C para as membranas (a) 1060, (b) 1070 e (c) EPDM

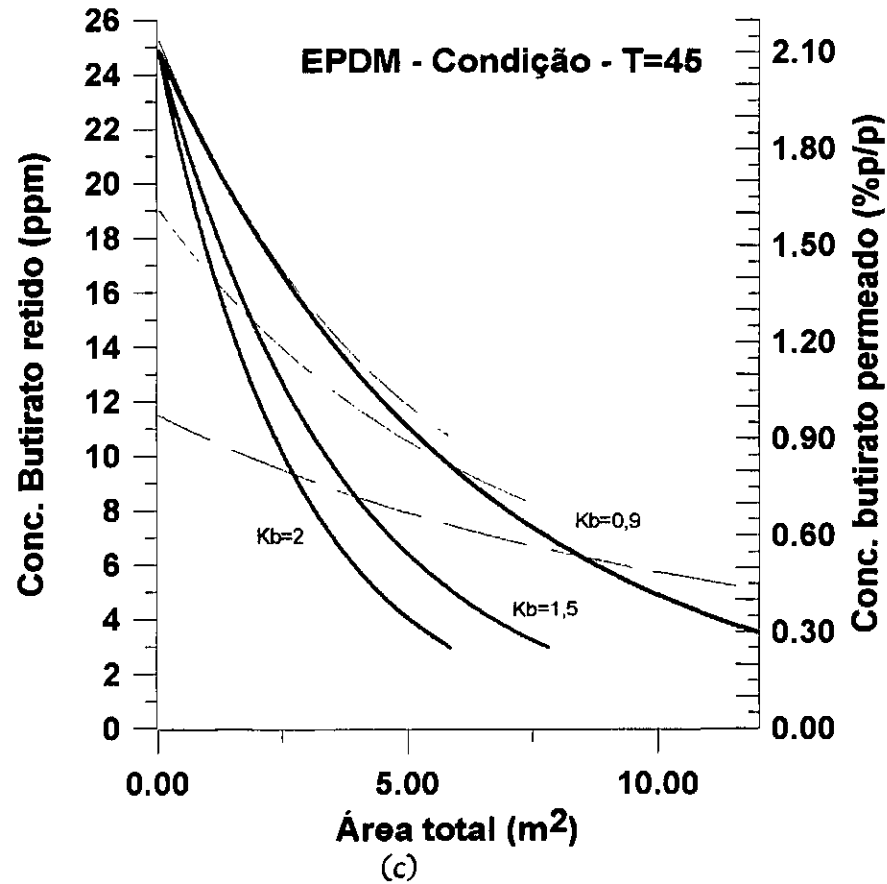
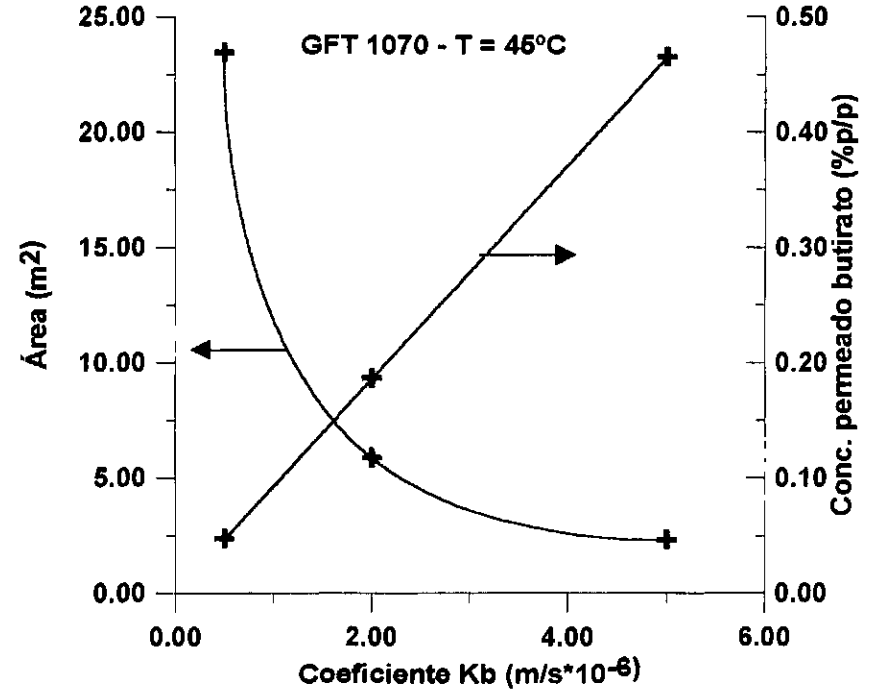
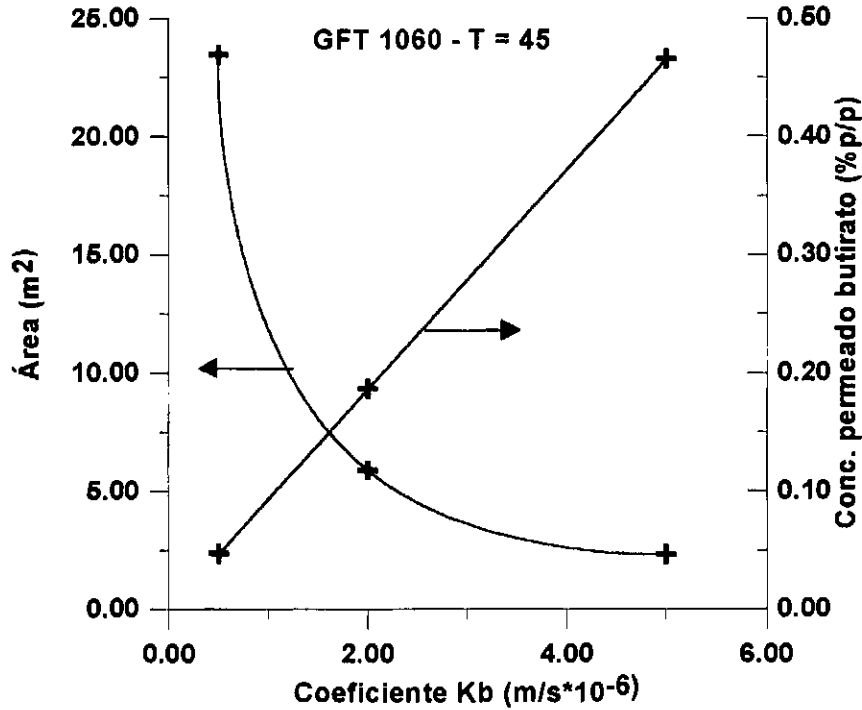


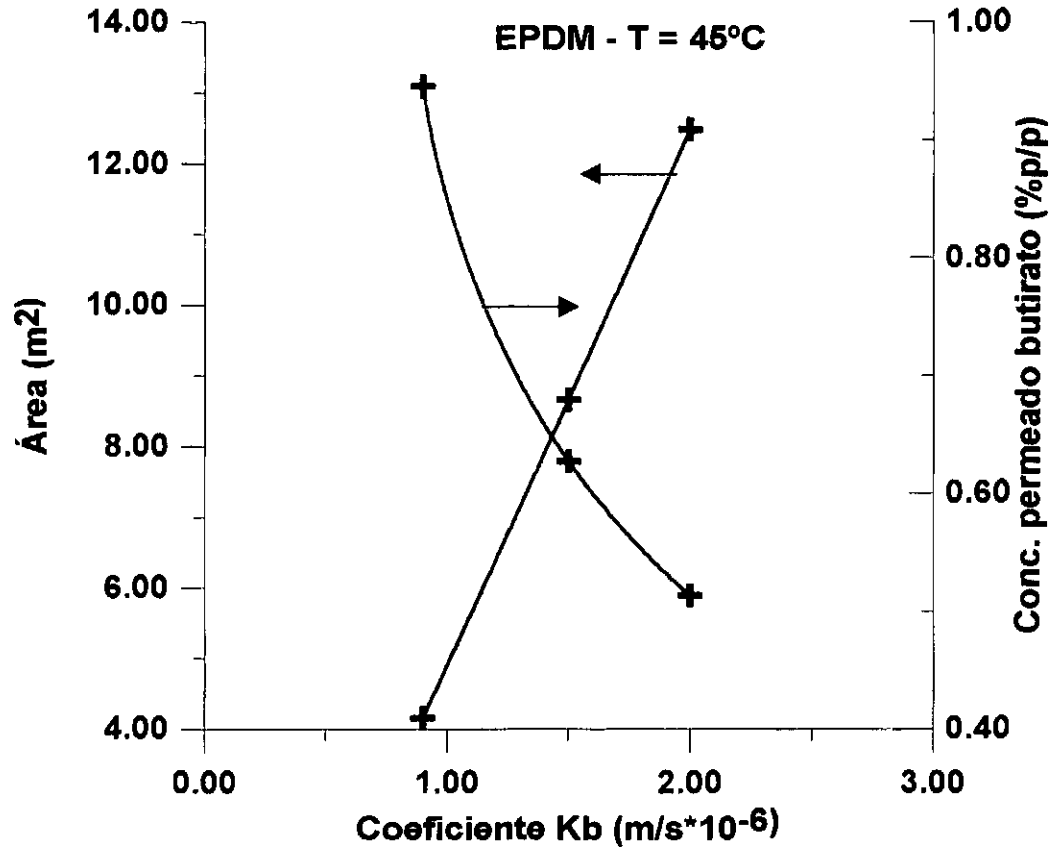
Fig. 4.5 - Variações na área de permeação e da Conc. do butirato de etila no permeado e no retido para diferentes valores do  $K_b$  a temperatura constante de 45°C para as membranas (a) 1060, (b) 1070 e (c) EPDM



(a)

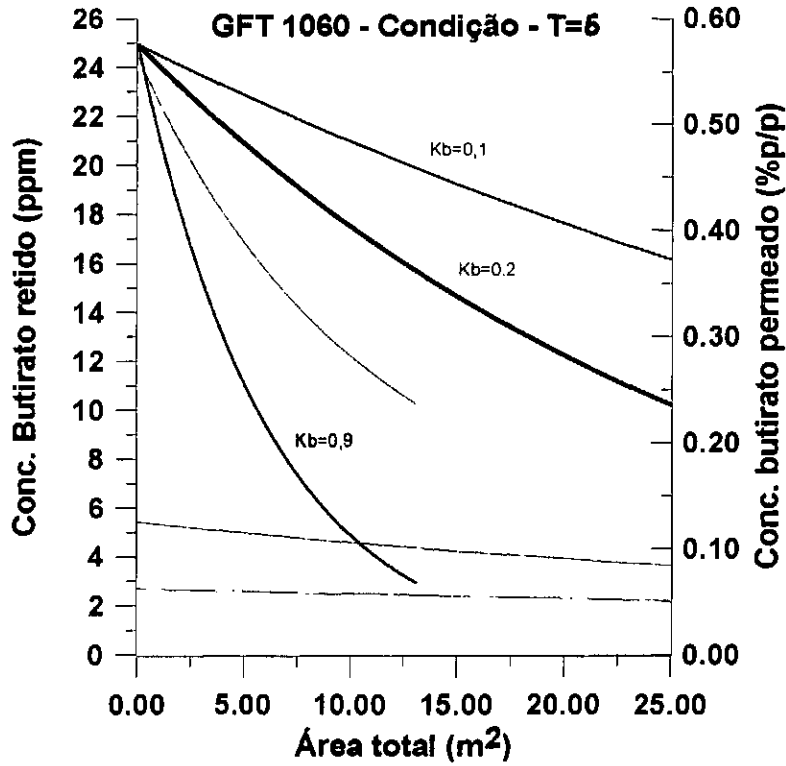
(b)

Figura 4.6 - Variações da área de permeação e da concentração de butirato de etila no permeado em função do coeficiente global de transferência de massa do butirato de etila na temperatura de 45°C, para as membranas (a) 1060, (b) 1070 e (c) EPDM

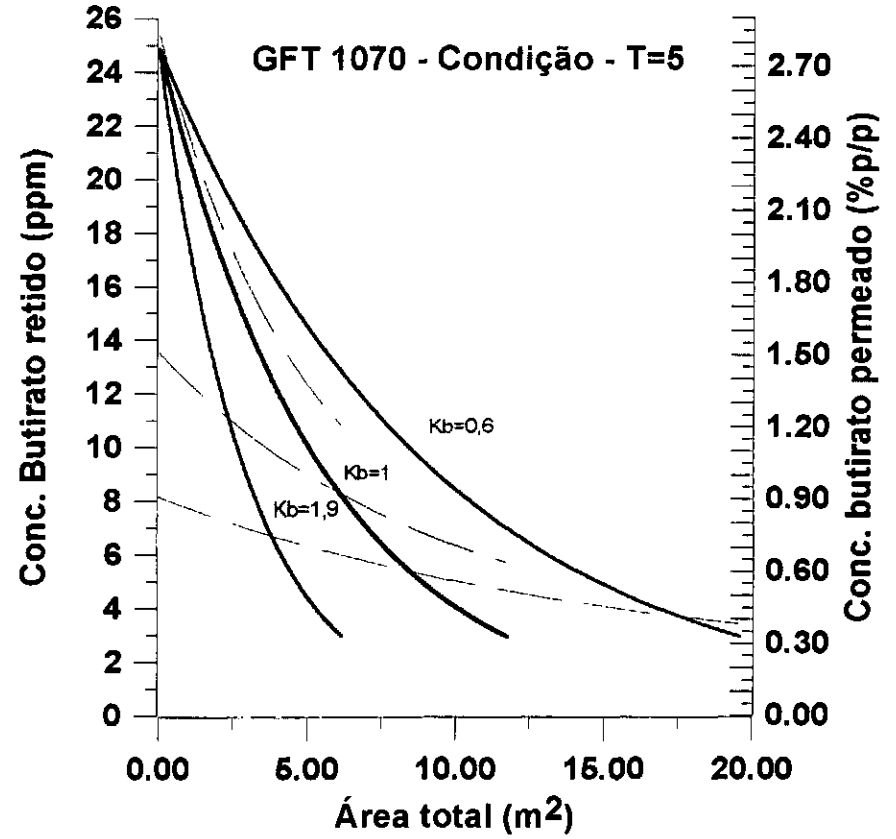


(c)

Figura 4.6 - Variações da área de permeação e da concentração de butirato de etila no permeado em função do coeficiente global de transferência de massa do butirato de etila na temperatura de 45°C, para as membranas (a) 1060, (b) 1070 e (c) EPDM

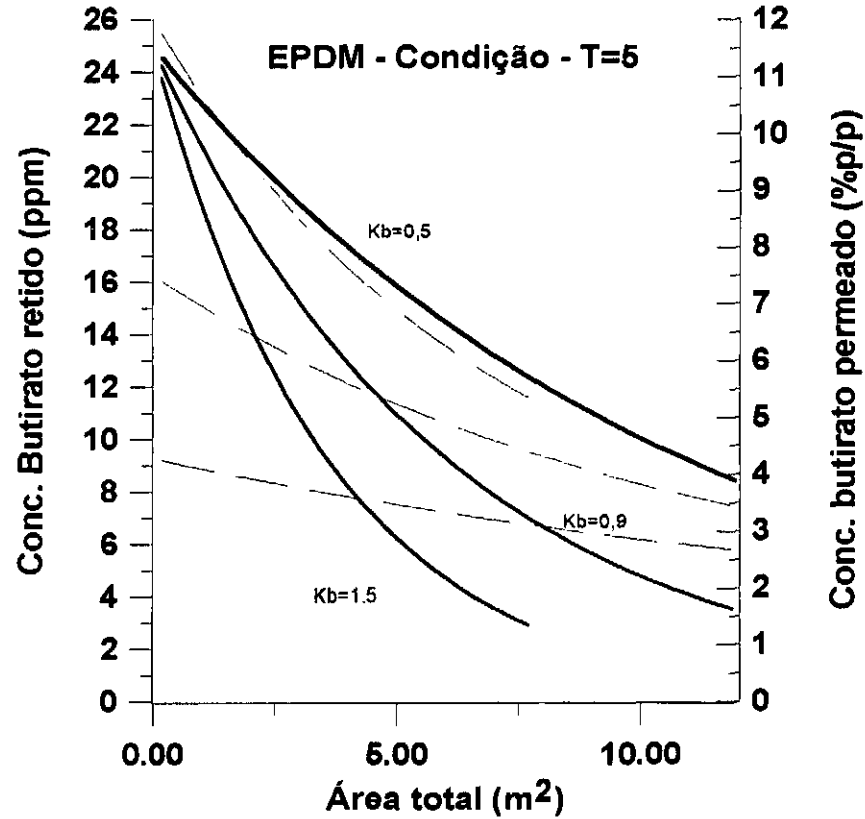


(a)



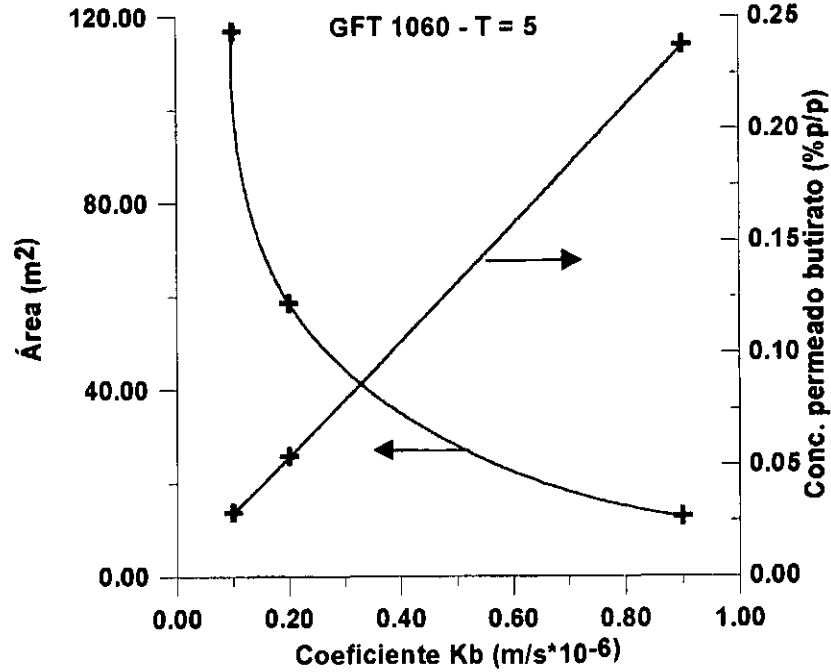
(b)

Fig. 4.7 -Variações na área de permeação e da Conc. do butirato de etila no permeado e no retido para diferentes valores do  $K_g$  a temperatura constante de 5°C para as membranas (a) 1060, (b) 1070 e (c) EPDM

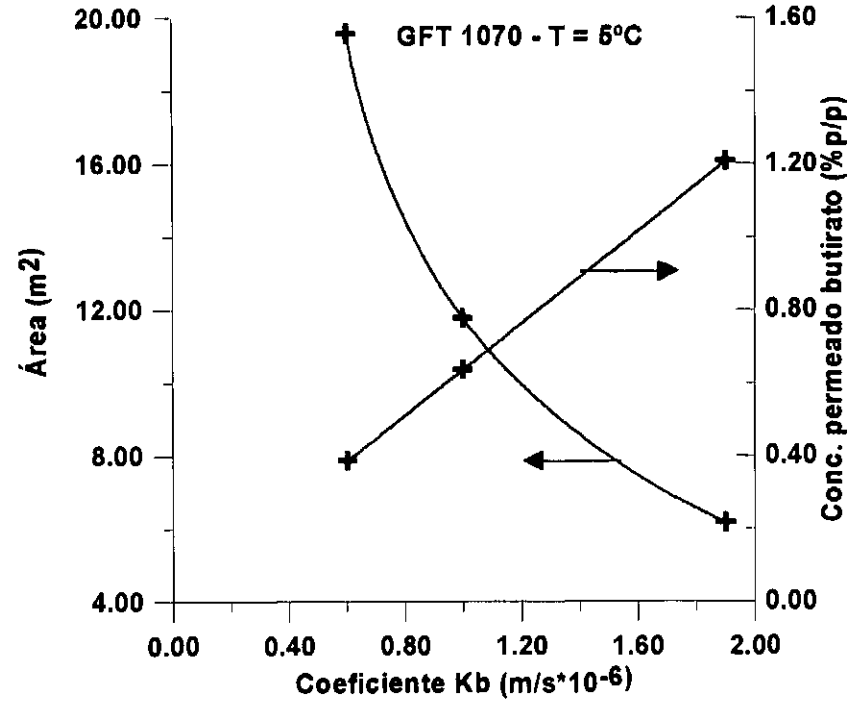


(c)

Fig. 4.7 -Variações na área de permeação e da Conc. do butirato de etila no permeado e no retido para diferentes valores do  $K_g$  a temperatura constante de  $5^\circ C$  para as membranas (a) 1060, (b) 1070 e (c) EPDM

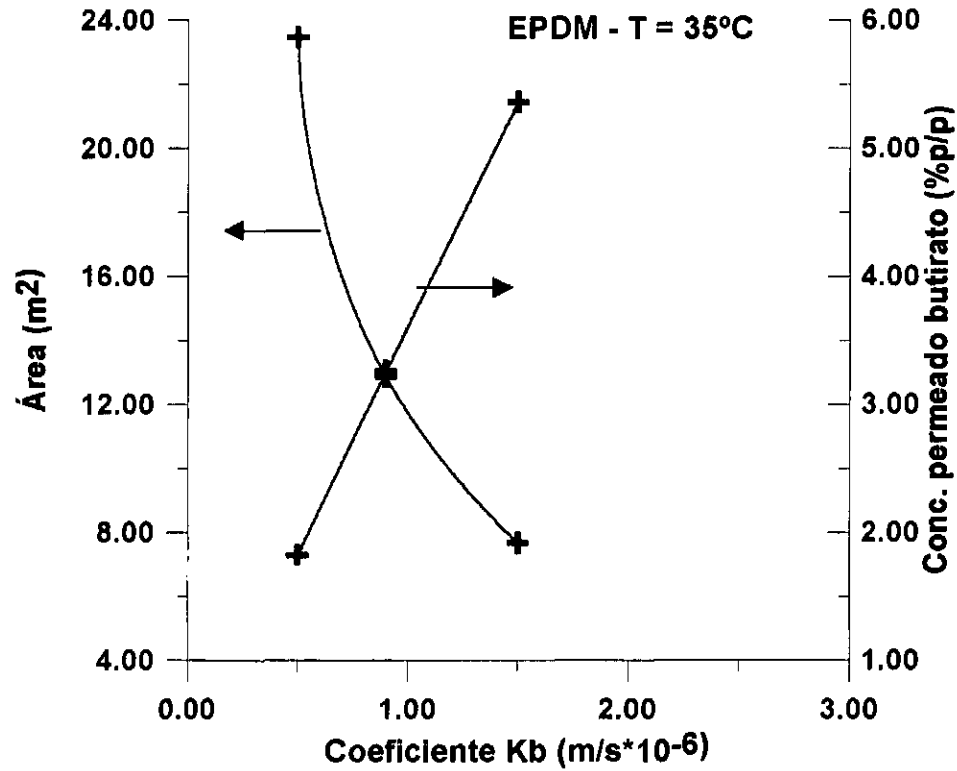


(a)



(b)

Figura 4.8 - Variações da área de permeação e da concentração de butirato de etila no permeado em função do coeficiente global de transferência de massa do butirato de etila na temperatura de 5°C, para as membranas (a) 1060, (b) 1070 e (c) EPDM



(c)

Figura 4.8 - Variações da área de permeação e da concentração de butirato de etila no permeado em função do coeficiente global de transferência de massa do butirato de etila na temperatura de 5°C, para as membranas (a) 1060, (b) 1070 e (c) EPDM

### 3.2 Efeito da temperatura

A tabela 4.3 apresenta a comparação das diferentes membranas em função da temperatura do processo. Os valores da tabela foram retirados dos resultados da simulação apresentados no Anexo D. Estes valores referem-se aos resultados considerados com melhor eficiência do processo, ou seja, maiores concentrações de butirato de etila e menores áreas de permeação. Esta comparação também é efetuada considerando condições hidrodinâmicas próximas para cada membrana, temperaturas distintas e mesmo grau de recuperação (3 ppm de butirato de etila no retido).

Tabela 4.3 - Comparação das membranas GFT1060, GFT1070 e EPDM em diferentes temperatura de operação.

| Membrana | Temperatura (°C) | Área de permeação (m <sup>2</sup> ) | Conc. de butirato de etila no permeado (%p/p) |
|----------|------------------|-------------------------------------|---|
| GFT1060  | 5                | 13,1                                | 0,24  |
|          | 35               | 10,8                                | 0,15  |
|          | 45               | 5,9                                 | 0,19  |
| GFT1070  | 5                | 19,6                                | 0,39  |
|          | 35               | 11,8                                | 0,25  |
|          | 45               | 9,8                                 | 0,15  |
| EPDM     | 5                | 13,0                                | 1,30  |
|          | 35               | 7,9                                 | 1,19  |
|          | 45               | 5,9                                 | 1,00  |

É interessante observar que se obtêm concentrações maiores com temperaturas baixas porém com áreas de membranas maiores nos três tipos de membranas analisadas. A maior concentração foi obtida com a membrana de EPDM, devido a sua baixa permeabilidade a água e álcoois. Uma vantagem adicional de temperaturas menores diz respeito à redução de alterações químicas dos componentes, como as provocadas em operações unitárias que necessitam de calor no processo de separação (destilação).

### 3.3 Efeito da membrana

Para uma melhor comparação das membranas consideradas, os resultados são comparados na figura 4.9 e na tabela 4.3, que mostram as variações da área de permeação e da concentração do butirato de etila e dos demais componentes no permeado em função da temperatura, para valores de condições hidrodinâmicas considerados próximos.

Pode-se observar que as áreas de permeação para os diferentes tipos de membranas são maiores para a GFT1070, e muito próximas para as membranas GFT1060 e EPDM, considerando o mesmo valor do grau de recuperação para o butirato de etila. Observa-se também que para as três membranas, a concentração de butirato de etila no permeado não varia acentuadamente com a temperatura, ao contrário tem variações da concentração relativamente reduzidas.

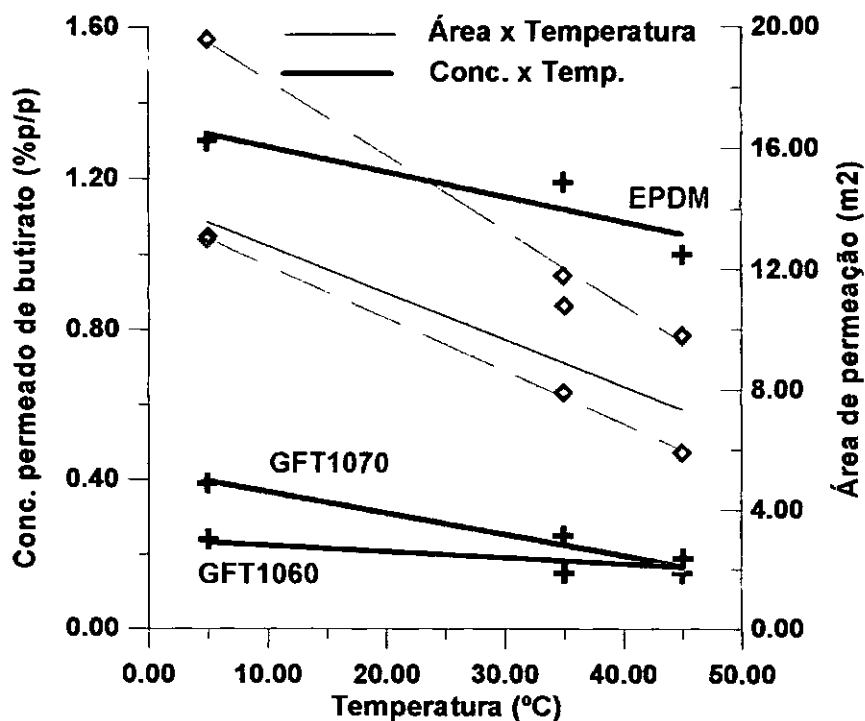


Figura 4.9 - Variações da concentração do butirato de etila no permeado e da área de permeação em função da temperatura

Pode-se considerar que o desempenho da membrana EPDM, considerando os dados determinados na simulação, é mais eficiente em relação às demais, pois para áreas com valores próximos, das três membranas, obtêm-se concentração mais elevada de butirato de etila no permeado. Este comportamento é, provavelmente, devido a baixa permeabilidade da água no EPDM.

A Tabela 4.4 apresenta, para as três membranas consideradas, nas temperaturas de 35, 45 e 5°C, a variação das composições dos demais componentes considerados, na corrente do permeado. Para estes componentes (água, etanol e metanol), foi considerado que o transporte não é limitado pela transferência de massa na fase líquida, ou seja, independe das condições hidrodinâmicas do processo.

Tabela 4.4: Comparação da composição do permeado para as membranas consideradas.

Concentração final no retido do butirato de etila = 3 ppm.

| Componente  | Temperatura<br>(°C) | Membrana |         |      |
|-------------|---------------------|----------|---------|------|
|             |                     | GFT1060  | GFT1070 | EPDM |
| Etanol (%)  | 5                   | 52,5     | 79,1    | 89,5 |
|             | 35                  | 43,1     | 60,3    | 78,8 |
|             | 45                  | 41,8     | 45,9    | 62,1 |
| Metanol (%) | 5                   | 3,84     | 5,20    | 2,11 |
|             | 35                  | 2,97     | 4,76    | 1,29 |
|             | 45                  | 3,04     | 4,03    | 1,63 |
| Água (%)    | 5                   | 44,2     | 14,9    | 6,96 |
|             | 35                  | 53,8     | 34,4    | 18,9 |
|             | 45                  | 55,2     | 49,6    | 35,3 |

Conforme pode ser observado na tabela 4.3 e 4.4, para todas as temperatura consideradas, se obtêm produtos finais com maiores concentrações de butirato de etila para a membrana EPDM, assim como para os demais componentes as concentrações são maiores, exceto para água e o metanol. No caso de temperaturas baixas (5°C), as tabelas 4.3 e 4.4 mostram que a concentração de aroma (butirato de etila) aumenta para todas

as membranas, o que implica em áreas de permeação maiores.

Desprende-se desta simulação que para as três membranas utilizadas no processo de pervaporação para recuperação de componentes do aroma existentes na fase aquosa do processo de concentração do suco de laranja, as concentrações do butirato de etila no permeado são mais elevadas se as temperaturas de operação do processo forem baixas, ou seja, a concentração de butirato de etila no permeado varia inversamente ao aumento de temperatura. Por outro lado, quanto melhores forem as condições hidrodinâmicas do processo, provocado pelo aumento da velocidade, maior será também a concentração de butirato de etila no permeado, sendo proporcional ao valor do seu coeficiente global de transferência de massa.

Da mesma forma, para as três membranas estudadas, a temperatura não pode ser reduzida indiscriminadamente, pois a partir de um determinado valor a área de permeação aumenta significativamente em excesso, não compensando tanto para o custo de implantação do processo, quanto para a qualidade do aroma recuperado. Da mesma forma, pode-se considerar que valores muito elevados de velocidade também necessitam de um maior custo energético e de equipamento.

Como estas considerações são válidas para todas as membranas utilizadas na simulação, foi possível, portanto, constatar que a membrana EPDM apresentou os melhores resultados para a recuperação do butirato de etila na simulação realizada. Pode-se considerar, portanto que o sistema adequado para o efluente aquoso industrial com 200l/h, seria uma unidade de pervaporação com membranas de EPDM, com uma área próximo de 13m<sup>2</sup>, obtendo-se uma vazão do permeado de 0,39l/h e concentração de 1,30%, na temperatura de operação em torno de 5°C.

## CAPÍTULO 5

### Conclusões e Sugestões

#### 1. Conclusões

---

A proposta para a recuperação de aromas presentes na fase aquosa oriunda do processo de concentração do suco de laranja, por meio de pervaporação foi desenvolvida pelo fato de que até o momento não há registro de outros processos para recuperação dos componentes presentes nessa fase. Os processos convencionais foram considerados onerosos e ineficientes pelas indústrias, inviabilizando a implantação.

O desenvolvimento desta pesquisa foi possível devido a pesquisa de tese proposta por Rufino<sup>[1]</sup>, que investigou o processo de pervaporação em bancada na recuperação de aromas presentes em fases aquosas binárias. Partindo dos seus resultados, foi possível dar continuidade ao processo de recuperação de componentes de aromas presentes em efluentes aquosos com baixas concentrações, porém não mais em fases aquosas binárias, mas em efluente industrial. Os trabalhos experimentais foram conduzidos primeiro com soluções modelo (contendo componentes do efluente industrial) e com amostras da chamada fase aquosa remanescente do processo de concentração do suco de laranja.

A análise dos resultados experimentais obtidos para a membrana comercial GFT1060, mostram que os valores do fluxo permeado de água, metanol e etanol, permaneceram praticamente inalterados, com flutuações muito pequenas. O fluxo permeado dos solutos orgânicos da fase aquosa tanto industrial quanto sintética, variaram linearmente com sua concentração na alimentação, indicando não ocorrer efeitos significativos de plastificação do polímero. O mesmo efeito foi observado com a variação das concentrações de metanol e etanol na alimentação, em função do fluxo

permeado de água. Este fato indica que o efeito de acoplamento de fluxos permeados não ocorre tanto com a água como com outros componentes.

Tanto para a fase aquosa real como para a fase aquosa sintética, observou-se que o aumento da concentração de butirato de etila no permeado aumenta linearmente com a concentração na alimentação. Este resultado é uma consequência da relação linear entre fluxo permeado e concentração de alimentação e do valor reduzido do fluxo de butirato de etila em relação ao fluxo total. Para os componentes com altas concentrações na alimentação, caso do metanol e etanol, o aumento da concentração na alimentação aumenta a concentração no permeado com comportamento não linear.

Na comparação dos resultados obtidos para o etanol e o butirato de etila, com a solução sintética e aquosa binária, observou-se que a presença de outros componentes na alimentação leva a uma redução significativa do coeficiente de transferência de massa do butirato de etila e conseqüentemente, da seletividade do processo. Fato observado também nos resultados do processo com o efluente industrial.

Em relação ao efeito da temperatura de operação, os resultados mostram que para todos os componentes e soluções analisadas, o aumento na temperatura provoca um aumento no fluxo permeado. Para a temperatura de 45°C houve uma redução da concentração de todos solutos orgânicos. Por outro lado, observou-se que na temperatura de 5°, ocorreu um aumento preferencial na concentração do aroma (butirato de etila) no fluxo permeado total, assim como uma redução do fluxo permeado, porém com um aumento na demanda da área de permeação.

A simulação e análise do processo de pervaporação para recuperação de componentes de aromas da fase aquosa do processamento do suco de laranja, foi efetuada para possibilitar a comparação das membranas comerciais GFT1060, utilizada nos experimentos, com a GFT1070, também comercial da Le Carbone Lorraine, e a membrana composta EPDM/PES preparada no laboratório de membranas da COPPE (PAM). Na simulação, considerou-se o desempenho das membranas em diferentes temperaturas (35, 45 e 5°C) e diferentes condições hidrodinâmicas para o escoamento da corrente de alimentação. Para as três membranas estudadas, pode-se considerar que as concentrações

do butirato de etila no permeado são mais elevadas se as temperaturas de operação do processo forem baixas, ou seja, a concentração do butirato de etila no permeado varia de maneira inversa ao aumento de temperatura. Por outro lado quanto melhores forem as condições hidrodinâmica do processo, provocado pelo aumento da velocidade, maior será também a concentração do butirato de etila no permeado, sendo proporcional ao seu valor do coeficiente global de transferência de massa.

Observou-se também que a temperatura não pode ser reduzida sem critérios, pois a partir de um determinado valor a área de permeação aumenta, inviabilizando a implantação do processo. Da mesma forma, pode-se considerar que valores muito elevados de velocidade também necessitam de um maior custo energético e de equipamento.

No que se refere à membrana mais eficiente, e considerando que as análises relatadas anteriormente são válidas para as três membranas utilizadas na simulação, observou-se que a membrana EPDM teve o melhor desempenho em relação às demais, respondendo melhor às necessidades do processo de pervaporação para a recuperação dos aromas contidos na fase aquosa do processamento de suco de laranja. Em termos de valores, para uma vazão de 200l/h de fase aquosa industrial, com 7,8m<sup>2</sup> de área de membrana EPDM, obtêm-se uma vazão de permeado próximo de 0,23l/h. A concentração do aroma, tendo como referência o butirato de etila é da ordem de 2,15%, na temperatura de operação de 5°C

Como resultado prático e de performance do equipamento de pervaporação a nível de bancada, amostras dos permeados da fase aquosa industrial na temperatura de 35°C foram submetidos para avaliação sensorial e cromatográfica na COINBRA-FRUTESP. Segundo o seu parecer, apresentado no Anexo C, a concentração de compostos importantes da fase aquosa foi alcançada, ressaltando, porém que o acetaldeído, um dos componentes responsáveis pelo frescor dos sucos cítricos, está presente em baixa concentração, devido, provavelmente, à temperatura de operação utilizada (35°C). Quanto ao teste sensorial, destaca-se que os volumes aplicados para a reconstituição do suco foram na ordem de 20 vezes menores que a utilização da fase aquosa real.

## 2. Sugestões

---

Como sugestão para trabalhos futuros que venham a aprofundar os conhecimentos da performance do processo de pervaporação para recuperação de aromas, mais especificamente os contidos no suco de laranja, propomos as seguintes áreas:

- ✓ dando continuidade ao trabalho até aqui desenvolvido, investigar o desempenho do processo de pervaporação para a fase aquosa industrial procedente da concentração do suco de laranja, com membranas de EPDM fabricadas pelo PAM - COPPE.
- ✓ analisar o processo de pervaporação para a fase aquosa, em escala piloto, reproduzindo a aplicação de alternativas do processo com membranas comerciais no local.
- ✓ estudo das condições ideais do processo de pervaporação para a recuperação do aroma do suco de laranja antes da pasteurização, evitando possíveis perdas provocadas pela alteração da temperatura.
- ✓ análise do desempenho da unidade de pervaporação em termos econômicos para recuperação dos componentes do aroma contido no suco de outras frutas.

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                  |   |
|------------------|---|
| a:               | atividade   |
| $A_p$ :          | área de permeação   |
| $C_{i,m}$ :      | concentração na membrana (M/M)  |
| $D_{i,m}$ :      | coeficiente de difusão na matriz polimérica   |
| e:               | espessura da membrana (L)   |
| $J_i$ :          | fluxo através da membrana (M/L <sup>2</sup> θ)                                      |
| R:               | constante dos gases (FL/mol T)  |
| $S_0$ :          | coeficiente de sorção   |
| T:               | temperatura   |
| $V_i$ :          | volume parcial molar  |
| $X_i, X_{i,m}$ : | fração molar na fase líquida  |
| $Y_i$ :          | fração molar na fase vapor  |
| z:               | coordenada de posição (L)   |
| EPDM:            | terpolímetro (etileno-propileno-dieno)  |
| $P/e$ :          | permeabilidade efetiva  |
| $D_{org,L}$ :    | coeficiente de difusão do orgânico na fase líquida (L <sup>2</sup> /θ)              |
| $D_{org,m}$ :    | coeficiente de difusão do orgânico na membrana (L <sup>2</sup> /θ)                  |
| $R_g$ :          | resistência global de transferência de massa baseado na concentração (L/θ)          |
| $J_p$ :          | fluxo permeado (M/L <sup>2</sup> θ)   |
| $K_L$ :          | coeficiente de transferência de massa na fase líquida baseado na concentração (L/θ) |
| $K_m$ :          | coeficiente de transferência de massa na membrana baseado na concentração (L/θ)     |

|                |   |
|----------------|---|
| $P_1$ :        | pressão parcial (F/L <sup>2</sup> )   |
| $P_0$ :        | pressão de referência (F/L <sup>2</sup> )                                     |
| $P_{org,m}$ :  | permeabilidade do componente orgânico através da membrana (L <sup>2</sup> /θ) |
| $P_{água,m}$ : | permeabilidade da água através da membrana (L <sup>2</sup> /θ)                |
| $Q$ :          | vazão de alimentação (L <sup>3</sup> /θ)                                      |
| $w$ :          | fração mássica  |
| $Sh$ :         | número adimensional de Sherwood   |
| $Re$ :         | número adimensional de Reynolds   |
| $Sc$ :         | número adimensional de Schmidt  |

### Símbolos Gregos:

|                   |                                      |
|-------------------|--------------------------------------|
| $\alpha_{1,2}$ :  | seletividade                         |
| $\chi$ :          | parâmetro interação de Flory-Huggins |
| $\phi$ :          | fração volumétrica                   |
| $\gamma$ :        | coeficiente de atividade             |
| $\mu$ :           | potencial químico (FL/mol.T)         |
| $\beta_{evap}$ :  | seletividade da etapa de evaporação  |
| $\beta_{memb.}$ : | seletividade relativa à membrana     |
| $\epsilon$ :      | porosidade superficial               |
| $\sigma$ :        | tensão superficial                   |
| $\rho$ :          | densidade                            |
| $\eta$ :          | viscosidade                          |
| $d_h$ :           | diâmetro hidráulico                  |

|   |  |
|---|--|
| $\delta$ :                                | espessurado filme adjacente à superfície da membrana (L)         |
| $\phi_{\text{org}}, \phi_{\text{água}}$ : | fração volumétrica do componente orgânico e da água              |
| $\phi^a$ :                                | fração volumétrica no líquido adjacente à superfície da membrana |
| $\phi^s$ :                                | fração volumétrica no seio da mistura líquida                    |
| $\phi^p$ :                                | fração volumétrica no permeado                                   |
| $\phi^{m,a}$ :                            | fração volumétrica na membrana próximo à alimentação             |
| $\phi^{m,p}$ :                            | fração volumétrica na membrana próximo ao permeado               |

## REFERÊNCIAS

- [1] Rufino, Justino Roberto Meira, "Recuperação de componentes de aromas por pervaporação", Tese de Mestrado, COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro (1996).
- [2] Nollet, J. A. (Abbé), "Investigations on the causes for the ebullition of liquids", *Journal of Membrane Science*, 100, 1(1995).
- [3] Loeb, S. and Sourirajan, S., "Sea water demineralization by means of an osmotic membrane", *Adv. Chem. Ser.*, 28, 117 (1963).
- [4] Baker, R.W., Cussler, E.L., Eykamp, W. Koros, W.J., Riley, R.L., Strahmann, H., "Membrane Separation Systems - Recent developments and future directions", Nooyes Data Corporation.
- [5] Pereira, C.C., "Transferência de massa na remoção de contaminantes orgânicos da água por pervaporação", Tese de Mestrado, COPPE/Universidade do Rio de Janeiro (1995)
- [6] Balzhiser, R.E., Samuels, M.R. and Eliassen, J.D., "Chemical Engineering Thermodynamics", Prentice Hall, Englewood Cliffs (1972).
- [7] Krishna, R. and Wesselingh, J.A., "The Maxwell-Stefan approach to mass transfer", *Chemical Eng. Science*, V52, 6, 861-911, (1997).
- [8] Binning, R.C., Lee, R.J., Jennings, J.F. and Martin, E.C., "Separation of liquid mixtures by permeation", *Ind. Eng. Chem.*, 53 (1), 45 (1961).
- [9] Brueschke, H.E.A., "State-of-Art Pervaporation", *Proceedings of Fourth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, Ed. R. Bakish, Ft. Lauderdale, Florida, 1 (1989).

- [10] Slater, C.S. and Hickey, P.J., "Pervaporation R&D: A Chronological and Geographic Perspective, Proceedings of Fourth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry", Ed. R. Bakish, Ft. Lauderdale, Florida, 476 (1989).
- [11] Borges, C.P., "Fibras ocas compostas para remoção de poluentes orgânicos de soluções aquosas pelo processo de pervaporação", Tese de Doutorado, COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro (1993).
- [12] Bengtsson, E., Tragardh, G. and Hallstrom, B., "Recovery and Concentration of Apple Juice Aroma Compounds by Pervaporation", *Journal of Food Engineering*, 10, 65 (1989).
- [13] Côté, P. and Lipski, C., "Mass transfer limitations in pervaporation for water and wastewater treatment", *Proceedings of Third Int. Conf. on Perv. Proc. in Chem. Ind.*, Ed. R. Bakish, Nancy, França, 449, 1988.
- [14] Boddeker, K.W., "Commentary: Tracing membranes science", *Journal of Membrane Science*, 100, 65 (1995).
- [15] Lonsdale, H.K., "The Growth of Membrane Technology", *Journal of Membrane Science*, 10, 81 (1982).
- [16] Fonseca, P.G., "Pervaporação e Fenômenos Correlatos", *Revista Brasileira de Química*, 14, 80, 121 (1942).
- [17] Leitão, D.M. and Santos, M.L., "Twenty Five Years of the Membrane Permeation Project (PAM)", *Proceedings of the CEE - Brasil Workshop on Membrane Separation Processes*, 528 (1992).
- [18] Neel, J., "Currents Trends of Pervaporation", *Proceedings of the CEE - Brasil Workshop on Membrane Separation Processes*, 182 (1992).

- [19] Strathmann, H., "Economic Assessment of Membrane Processes", Proceedings of CEE - Brasil Workshop on Membrane Separation Processes, 1 (1992).
- [20] Henis, J.M.S. and Tripodi, M.K., "Composite hollow fiber membranes for gas separation: The resistance model approach", Journal of Membrane Science, 8, 233 (1981).
- [21] Maldonado, J., "Membranas e Processos de Separação", Instituto Nacional de Tecnologia, maio (1991).
- [22] Habert, A.C., "Permeação e separação de xilenos: Influência da irradiação, grafitação e têmpera de membranas poliméricas", Tese de Mestrado, COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro (1971).
- [23] Hennepe, J., "Zeolite Filled Polimeric Membranas", Ph.D Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands, (1988).
- [24] Schwarz, H.H, Apostel, R., Richau, and K., Paul, "Separation of water-alcohol mixtures through high flux polyelectrolyte complex membranes", Journal of Membrane Science, 22, 284 (1994).
- [25] Alberola, J., and Izquierdo, L.J., "The volatile fraction of orange juice. Methods for extraction and study of composition.", Flavor of Foods and Beverages, 6, 20 (1981).
- [26] T., Lamer and A., Voilley, "Influence of different parameters on the pervaporation of aroma compounds", Laboratoire de Biologie-Physico-Chimique, 1991.
- [27] Thijssen, H.A.C., "Fundamentals of Concentration Processes", 13, 1980.
- [28] Drawert, F., "Biochemical form aromas components", Proc. Int. Symp. Aroma Research, 1975.

- [29] Teranishi, R., "New Trends and Developments in Flavor Chemistry", American Chemical Society, chapter 1, 1989.
- [30] Buttery, R.G., "Vegetable and Fruit Flavors", Flavor Research, 1989.
- [31] Amerine, M.<sup>a</sup>, Pangborn, R.M. and Roessler, E.B., "Principles of Sensory Evaluation of Food", Academic Press, New York, 1965.
- [32] Mulder, M.H.V., and Smolders, "Mass Transport Phenomena in Pervaporation Processes", Separation Science and Technology, 26(1), pp. 85-95, 1991.
- [33] Karlsson, H.O.E., Loureiro, S., Tragardh, G. "Aroma Compound Recovery with Pervaporation - Temperature Effects During Pevaporation of Muscat Wine", Journal of Food Engineering, 26, 177-191, (1995).
- [34] Hume, I.R., Underriner, E.W., "Handbook of Industrial Seasonings", 156p, 1994.
- [35] Foust, Wenzel, Clump, Maus, Andersen, "Princípios das Operações Unitárias", Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., (1960).
- [36] Rautenbach, R., Klatt, S. and Vier, J., "State of Art of Pervaporation - 10 Years of Industrial PV", Proceedings of Sixth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Ed. R. Bakish, Ottawa, Canada, 1 (1992).
- [37] Catálogo da Dow Química.
- [38] Catálogo da Caborne Lorraine.
- [39] Mulder, M.H.V., "Basic Principles of Membrane Technology", Elsevier Science Publ., Amsterdam, Holanda (1991).
- [40] IFF Essência e Fragância Ltda., "Aromas", Serviços de Marketing (1996).

- [41] Mannheimetal et al, "Flavor Concentration Systems", (1967).
- [42] J. Agric. Food Chem., Vol. 38, Nº 12 (1990).

### Resultados Experimentais

Para todos os experimentos foi utilizada célula de permeação com diâmetro de 72 mm (Área = 0,0040715mm<sup>2</sup>) com vazão de 60l/h.

#### Teste 1 - Pervaporação com solução aquosa binária com etanol

| Concentração na Alimentação |          | Concentração no Permeado |          | $\alpha$ | $J_{H_2O}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) | $J_{etanol}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) |
|-----------------------------|----------|--------------------------|----------|----------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| H <sub>2</sub> O (%)        | EtOH (%) | H <sub>2</sub> O (%)     | EtOH (%) |          |                                     |                                       |
| 88,39                       | 11,61    | 47,69                    | 52,31    | 8,35     | 100,09                              | 109,79                                |
| 88,39                       | 11,61    | 61,59                    | 38,04    | 4,74     | 190,54                              | 118,79                                |
| 88,39                       | 11,61    | 58,61                    | 41,39    | 5,38     | 185,30                              | 130,88                                |
| 88,39                       | 11,61    | 56,22                    | 43,78    | 5,93     | 170,95                              | 133,14                                |
| 88,39                       | 11,61    | 69,81                    | 30,19    | 3,29     | 156,98                              | 67,90                                 |

#### Teste 2 - Pervaporação com a fase aquosa sintética

##### Conjunto dos componentes do aroma

| Concentração na Alimentação |           | Concentração no Permeado |           | $\beta$ | $J_{H_2O}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) | $J_{aroma}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) |
|-----------------------------|-----------|--------------------------|-----------|---------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| H <sub>2</sub> O (%)        | Aroma (%) | H <sub>2</sub> O (%)     | Aroma (%) |         |                                     |                                      |
| 85,81                       | 14,19     | 59,25                    | 40,75     | 1,45    | 518,47                              | 356,57                               |
| 85,81                       | 14,19     | 48,38                    | 51,62     | 1,77    | 161,00                              | 171,80                               |
| 85,81                       | 14,19     | 54,23                    | 45,77     | 1,58    | 195,48                              | 165,01                               |
| 85,81                       | 14,19     | 64,96                    | 35,04     | 1,32    | 142,49                              | 76,87                                |
| 85,81                       | 14,19     | 59,47                    | 40,53     | 1,44    | 195,91                              | 133,52                               |
| 85,81                       | 14,19     | 66,89                    | 33,10     | 1,28    | 188,77                              | 93,41                                |
| 85,81                       | 14,19     | 59,75                    | 40,25     | 1,44    | 140,32                              | 94,52                                |

##### Etanol

| Concentração na Alimentação |          | Concentração no Permeado |          | $\alpha$ | $J_{outros}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) | $J_{etanol}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) |
|-----------------------------|----------|--------------------------|----------|----------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Outros (%)                  | EtOH (%) | Outros (%)               | etOH (%) |          |                                       |                                       |
| 86,35                       | 13,65    | 57,21                    | 42,79    | 4,73     | 500,58                                | 374,45                                |
| 86,35                       | 13,65    | 44,45                    | 55,55    | 7,91     | 147,93                                | 184,87                                |
| 86,35                       | 13,65    | 51,99                    | 48,00    | 5,84     | 187,45                                | 173,04                                |
| 86,35                       | 13,65    | 62,48                    | 37,52    | 3,79     | 137,05                                | 82,31                                 |
| 86,35                       | 13,65    | 53,01                    | 46,99    | 5,61     | 174,61                                | 154,81                                |
| 86,35                       | 13,65    | 67,91                    | 32,09    | 2,99     | 191,63                                | 90,55                                 |
| 86,35                       | 13,65    | 63,09                    | 36,91    | 3,70     | 148,15                                | 86,68                                 |

## Metanol

| Concentração na Alimentação |          | Concentração no Permeado |          | $\alpha$ | $J_{\text{outros}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) | $J_{\text{metanol}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) |
|-----------------------------|----------|--------------------------|----------|----------|--|---|
| Outros (%)                  | MtOH (%) | Outros (%)               | MtOH (%) |          |  |   |
| 99,49                       | 0,51     | 99,26                    | 0,74     | 1,46     | 868,59                                       | 6,44  |
| 99,49                       | 0,51     | 99,03                    | 0,97     | 1,92     | 329,58                                       | 3,21  |
| 99,49                       | 0,51     | 99,24                    | 0,75     | 1,49     | 357,77                                       | 2,72  |
| 99,49                       | 0,51     | 99,58                    | 0,42     | 0,82     | 218,45                                       | 0,92  |
| 99,49                       | 0,51     | 98,97                    | 1,02     | 2,03     | 326,07                                       | 3,36  |
| 99,49                       | 0,51     | 99,45                    | 0,55     | 1,09     | 280,62                                       | 1,55  |
| 99,49                       | 0,51     | 99,35                    | 0,65     | 1,29     | 233,31                                       | 1,53  |

## Butirato de Etila

| Concentração na Alimentação |           | Concentração no Permeado |           | $\alpha$ | $J_{\text{outros}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) | $J_{\text{Aroma}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) |
|-----------------------------|-----------|--------------------------|-----------|----------|--|---|
| Outros (%)                  | Aroma (%) | Outros (%)               | Aroma (%) |          |  |   |
| 99,99                       | 0,0056    | 99,39                    | 0,61      | 110,50   | 869,68                                       | 5,35  |
| 99,99                       | 0,0037    | 99,58                    | 0,42      | 115,34   | 331,40                                       | 1,39  |
| 99,99                       | 0,0023    | 99,69                    | 0,30      | 134,87   | 359,39                                       | 1,09  |
| 99,99                       | 0,0019    | 99,81                    | 0,19      | 104,10   | 218,93                                       | 0,43  |
| 99,99                       | 0,0002    | 99,85                    | 0,15      | 612,15   | 328,94                                       | 0,48  |
| 99,99                       | 0,0009    | 99,89                    | 0,11      | 113,59   | 281,87                                       | 0,30  |
| 99,99                       | 0,0006    | 99,91                    | 0,08      | 139,79   | 234,64                                       | 0,20  |

## Teste 3 - Pervaporação com a fase aquosa sintética + água

## Conjunto dos componentes do aroma

| Concentração na Alimentação |           | Concentração no Permeado |           | $\beta$ | $J_{\text{H}_2\text{O}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) | $J_{\text{Aroma}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) |
|-----------------------------|-----------|--------------------------|-----------|---------|---|---|
| H <sub>2</sub> O (%)        | Aroma (%) | H <sub>2</sub> O (%)     | Aroma (%) |         |   |   |
| 93,27                       | 6,73      | 74,08                    | 25,92     | 1,25    | 156,26  | 54,67                                       |
| 93,27                       | 6,73      | 72,10                    | 27,89     | 1,29    | 57,25   | 22,15                                       |
| 93,27                       | 6,73      | 68,36                    | 31,64     | 1,36    | 175,11  | 81,07                                       |
| 93,27                       | 6,73      | 71,63                    | 28,37     | 1,30    | 163,15  | 64,61                                       |
| 93,27                       | 6,73      | 74,49                    | 25,50     | 1,25    | 158,59  | 54,29                                       |
| 93,27                       | 6,73      | 73,98                    | 26,01     | 1,26    | 178,36  | 62,71                                       |

## Etanol

| Concentração na Alimentação |          | Concentração no Permeado |          | $\alpha$ | $J_{\text{outros}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) | $J_{\text{etanol}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) |
|-----------------------------|----------|--------------------------|----------|----------|--|--|
| Outros (%)                  | EtOH (%) | Outros (%)               | etOH (%) |          |  |  |
| 93,63                       | 6,37     | 75,33                    | 24,67    | 3,11     | 158,91                                       | 52,03  |
| 93,63                       | 6,37     | 73,61                    | 26,39    | 3,25     | 58,45  | 20,95  |
| 93,63                       | 6,37     | 70,05                    | 29,95    | 3,51     | 179,45                                       | 76,73  |
| 93,63                       | 6,37     | 73,06                    | 26,93    | 3,29     | 166,40                                       | 61,34  |
| 93,63                       | 6,37     | 79,14                    | 20,86    | 2,76     | 168,49                                       | 44,41  |
| 93,63                       | 6,37     | 75,09                    | 24,91    | 3,13     | 181,02                                       | 60,06  |

## Metanol

| Concentração na Alimentação |          | Concentração no Permeado |          | $\alpha$ | $J_{\text{outros}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) | $J_{\text{metanol}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) |
|-----------------------------|----------|--------------------------|----------|----------|--|---|
| Outros (%)                  | MtOH (%) | Outros (%)               | MtOH (%) |          |  |   |
| 99,74                       | 0,26     | 99,60                    | 0,40     | 1,57     | 210,09                                       | 0,84  |
| 99,74                       | 0,26     | 99,12                    | 0,88     | 3,46     | 78,69  | 0,69  |
| 99,74                       | 0,26     | 98,51                    | 1,49     | 5,89     | 252,37                                       | 3,81  |
| 99,74                       | 0,26     | 99,28                    | 0,72     | 2,82     | 226,11                                       | 1,64  |
| 99,74                       | 0,26     | 99,53                    | 0,47     | 1,85     | 211,88                                       | 1,00  |
| 99,74                       | 0,26     | 99,58                    | 0,42     | 1,63     | 240,07                                       | 1,00  |

## Teste 4 - Pervaporação com fase aquosa ternária com etanol e butirato de etila

## Etanol

| Concentração na Alimentação |          | Concentração no Permeado |          | $\alpha$ | $J_{\text{outros}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) | $J_{\text{etanol}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) |
|-----------------------------|----------|--------------------------|----------|----------|--|--|
| Outros (%)                  | EtOH (%) | Outros (%)               | etOH (%) |          |  |  |
| 87,30                       | 12,70    | 63,88                    | 36,11    | 3,89     | 171,83                                       | 97,16  |
| 87,30                       | 12,70    | 68,94                    | 31,06    | 3,09     | 212,63                                       | 95,81  |
| 87,30                       | 12,70    | 62,06                    | 37,94    | 4,20     | 196,36                                       | 120,06                                       |
| 87,30                       | 12,70    | 66,88                    | 33,11    | 3,40     | 181,94                                       | 90,09  |
| 87,30                       | 12,70    | 59,89                    | 40,11    | 4,60     | 152,13                                       | 101,87                                       |

## Butirato de Etila

| Concentração na Alimentação |           | Concentração no Permeado |           | $\alpha$ | $J_{\text{outros}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) | $J_{\text{aroma}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) |
|-----------------------------|-----------|--------------------------|-----------|----------|--|---|
| Outros (%)                  | Aroma (%) | Outros (%)               | Aroma (%) |          |  |   |
| 99,99                       | 0,007     | 99,14                    | 0,86      | 123,61   | 266,68                                       | 2,31  |
| 99,99                       | 0,004     | 99,35                    | 0,64      | 161,76   | 306,46                                       | 1,98  |
| 99,99                       | 0,002     | 99,66                    | 0,33      | 165,79   | 315,37                                       | 1,05  |
| 99,99                       | 0,003     | 99,44                    | 0,55      | 185,55   | 270,52                                       | 1,51  |
| 99,99                       | 0,002     | 99,55                    | 0,44      | 224,15   | 252,87                                       | 1,13  |

## Teste 5 - Pervaporação com fase aquosa sintética na temperatura de 45°C

## Etanol

| Concentração na Alimentação |          | Concentração no Permeado |          | $\alpha$ | $J_{\text{outros}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) | $J_{\text{etanol}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) |
|-----------------------------|----------|--------------------------|----------|----------|--|--|
| Outros (%)                  | EtOH (%) | Outros (%)               | etOH (%) |          |  |  |
| 86,96                       | 13,04    | 66,62                    | 33,38    | 3,34     | 507,30                                       | 254,15                                       |
| 86,96                       | 13,04    | 64,39                    | 35,61    | 3,69     | 413,36                                       | 228,64                                       |
| 86,96                       | 13,04    | 54,73                    | 45,27    | 5,15     | 282,15                                       | 233,35                                       |

## Metanol

| Concentração na Alimentação |          | Concentração no Permeado |          | $\alpha$ | $J_{\text{outros}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) | $J_{\text{metanol}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) |
|-----------------------------|----------|--------------------------|----------|----------|--|---|
| Outros (%)                  | MtOH (%) | Outros (%)               | MtOH (%) |          |  |   |
| 99,49                       | 0,51     | 98,86                    | 1,14     | 2,27     | 752,74                                       | 8,71  |
| 99,49                       | 0,51     | 99,24                    | 0,75     | 1,49     | 637,16                                       | 4,84  |
| 99,49                       | 0,51     | 98,88                    | 1,11     | 2,21     | 509,73                                       | 5,77  |

## Butirato de Etila

| Concentração na Alimentação |           | Concentração no Permeado |           | $\alpha$ | $J_{\text{outros}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) | $J_{\text{aroma}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) |
|-----------------------------|-----------|--------------------------|-----------|----------|--|---|
| Outros (%)                  | Aroma (%) | Outros (%)               | Aroma (%) |          |  |   |
| 99,99                       | 0,004     | 99,82                    | 0,18      | 42,93    | 760,08                                       | 1,37  |
| 99,99                       | 0,003     | 99,79                    | 0,21      | 70,15    | 640,65                                       | 1,35  |
| 99,99                       | 0,003     | 99,75                    | 0,25      | 80,84    | 514,22                                       | 1,29  |

## Teste 6 - Pervaporação com fase aquosa industrial na temperatura de 35°C

## Etanol

| Concentração na Alimentação |          | Concentração no Permeado |          | $J_{\text{outros}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) | $J_{\text{etanol}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) |
|-----------------------------|----------|--------------------------|----------|--|--|
| Outros (%)                  | EtOH (%) | Outros (%)               | etOH (%) |  |  |
| 90,30                       | 9,69     | 75,00                    | 25,00    | 193,84                                       | 65,24  |

## Butirato de Etila

| Concentração na Alimentação |           | Concentração no Permeado |           | $J_{\text{outros}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) | $J_{\text{aroma}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) |
|-----------------------------|-----------|--------------------------|-----------|--|---|
| Outros (%)                  | Aroma (%) | Outros (%)               | Aroma (%) |  |   |
| 99,99                       | 0,015     | 99,93                    | 0,06      | 262,25                                       | 0,17  |
| 99,99                       | 0,016     | 99,80                    | 0,19      | 257,22                                       | 0,50  |
| 99,99                       | 0,014     | 99,86                    | 0,14      | 283,04                                       | 0,38  |
| 99,99                       | 0,0010    | 99,88                    | 0,12      | 289,64                                       | 0,35  |

## Teste 7 - Pervaporação com fase aquosa industrial na temperatura de 35°C

## Etanol

| Concentração na Alimentação |          | Concentração no Permeado |          | $J_{\text{outros}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) | $J_{\text{etanol}}$<br>(g/m <sup>2</sup> .h) |
|-----------------------------|----------|--------------------------|----------|--|--|
| Outros (%)                  | EtOH (%) | Outros (%)               | etOH (%) |  |  |
| 88,04                       | 11,96    | 65,00                    | 35,00    | 183,31                                       | 101,11                                       |

## Butirato de Etila

| Concentração na Alimentação |           | Concentração no Permeado |           | J <sub>outros</sub><br>(g/m <sup>2</sup> .h) | J <sub>aroma</sub><br>(g/m <sup>2</sup> .h) |
|-----------------------------|-----------|--------------------------|-----------|--|---|
| Outros (%)                  | Aroma (%) | Outros (%)               | Aroma (%) |  |   |
| 99,99                       | 0,0026    | 99,74                    | 0,26      | 211,66                                       | 0,55  |
| 99,99                       | 0,0021    | 99,78                    | 0,22      | 282,71                                       | 0,63  |
| 99,99                       | 0,0016    | 99,82                    | 0,18      | 231,94                                       | 0,41  |
| 99,99                       | 0,0014    | 99,83                    | 0,16      | 282,02                                       | 0,46  |

## Teste 8 - Pervaporação com fase aquosa industrial na temperatura de 35°C

## Etanol

| Concentração na Alimentação |          | Concentração no Permeado |          | J <sub>outros</sub><br>(g/m <sup>2</sup> .h) | J <sub>etanol</sub><br>(g/m <sup>2</sup> .h) |
|-----------------------------|----------|--------------------------|----------|--|--|
| Outros (%)                  | EtOH (%) | Outros (%)               | etOH (%) |  |  |
| 87,04                       | 12,96    | 62,00                    | 38,00    | 202,42                                       | 123,93                                       |

## Butirato de Etila

| Concentração na Alimentação |           | Concentração no Permeado |           | J <sub>outros</sub><br>(g/m <sup>2</sup> .h) | J <sub>aroma</sub><br>(g/m <sup>2</sup> .h) |
|-----------------------------|-----------|--------------------------|-----------|--|---|
| Outros (%)                  | Aroma (%) | Outros (%)               | Aroma (%) |  |   |
| 99,99                       | 0,0024    | 99,86                    | 0,14      | 400,03                                       | 0,53  |
| 99,99                       | 0,0021    | 99,71                    | 0,28      | 311,79                                       | 0,79  |
| 99,99                       | 0,0019    | 99,79                    | 0,20      | 335,32                                       | 0,64  |
| 99,99                       | 0,0018    | 99,80                    | 0,20      | 342,57                                       | 0,66  |

## Teste 9 - Pervaporação com fase aquosa industrial na temperatura de 5°C



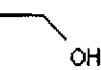
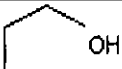
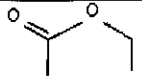

## Etanol

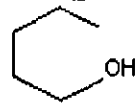
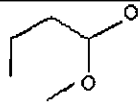
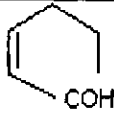
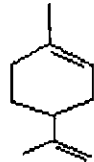
| Concentração na Alimentação |          | Concentração no Permeado |          | J <sub>outros</sub><br>(g/m <sup>2</sup> .h) | J <sub>etanol</sub><br>(g/m <sup>2</sup> .h) |
|-----------------------------|----------|--------------------------|----------|--|--|
| Outros (%)                  | EtOH (%) | Outros (%)               | etOH (%) |  |  |
| 87,57                       | 12,42    | 64,00                    | 36,00    | 68,08  | 29,26  |

## Butirato de Etila

| Concentração na Alimentação |           | Concentração no Permeado |           | J <sub>outros</sub><br>(g/m <sup>2</sup> .h) | J <sub>aroma</sub><br>(g/m <sup>2</sup> .h) |
|-----------------------------|-----------|--------------------------|-----------|--|---|
| Outros (%)                  | Aroma (%) | Outros (%)               | Aroma (%) |  |   |
| 99,99                       | 0,0025    | 99,82                    | 0,17      | 110,73                                       | 0,20  |
| 99,99                       | 0,0024    | 99,74                    | 0,25      | 57,08  | 0,15  |
| 99,99                       | 0,0020    | 99,94                    | 0,06      | 272,16                                       | 0,17  |
| 99,99                       | 0,0017    | 99,77                    | 0,23      | 60,93  | 0,14  |

Características Físico-químicas dos componentes da fase aquosa industrial do processo de concentração do suco de laranja

| Orgânico         | Peso molecular (g/mol) | Ponto de Ebulição a 760 mmHg (°C) | Densidade (g/ml) | Pressão de Vapor a 20°C (hPa) | Miscibilidade com Água | Estrutura   |
|------------------|------------------------|-----------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------------|---|
| Acetaldeído      | 44,05                  | 21                                | 0,779 - 0,782    | 1000                          | miscível               |    |
| Metanol          | 32,04                  | 65                                | 0,790            | -                             | solúvel                |    |
| Etanol           | 46,07                  | 78                                | 0,785            | -                             | solúvel                |    |
| 1-Propanol       | 60,10                  | 97                                | 0,804            | -                             | solúvel                |    |
| Acetato de Etila | 88,11                  | 77                                | 0,900            | -                             | 10%                    |   |
| Acetal           | 118,18                 | 103,54                            | 0,8254           | -                             | 5g/100ml               |  |

|                   |        |           |             |     |           |   |
|-------------------|--------|-----------|-------------|-----|-----------|---|
| Hexanal           | 100,16 | 128       | 0,8139      | -   | -         |  |
| Butirato de Etila | 116,16 | 120 - 121 | -           | -   | 1 p/150 p |  |
| Trans-2-Hexenal   | 98,14  | 146 - 149 | 0,8470      | -   | -         |  |
| d-Limoneno        | 136,24 | 177 - 178 | 0,841-0,843 | 2,1 | imiscível |  |

## Parecer da Indústria COINBRA-FRUTESP

Á COOPE

Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Attn: Sr. Luiz C. Adão

Prezado Luiz,

Nosso laboratório esteve avaliando as amostras de fase aquosa concentrada, que nos deixou durante a sua última visita às nossas instalações.

Estivemos testando sabor, odor, e também fizemos perfil cromatográfico, na tentativa de verificar o enriquecimento ou perda de componentes importantes ao produto final.

Estamos anexando a esta, comentários sobre os resultados que obtivemos durante os testes com o produto de vossa experimentação.

### COMENTÁRIOS

Todas as amostras foram cromatografadas em coluna SE-30 de 30 metros, empregando-se programa de forno: 40°C inicial, até 190 ° C, com rampa de aquecimento igual a 4°C/min. DIC 220°C e INJ. 200°C, volume de injeção igual a 0.2 microlitros.

Os cromatogramas em anexo, são por si só muito explicativos.

Percebe-se claramente, que a concentração de compostos importantes da fase aquosa, foi alcançada. Os cromatogramas exibem picos que nosso laboratório não conseguiu identificar, mas sabemos que tratam de compostos importantes para sabor e odor.

Nossa expectativa era que o composto Acetaldeído, estivesse em maior concentração, porém como já pudemos conversar antes durante sua visita, muito provavelmente foi volatilizado no tanque de alimentação do seu sistema, uma vez que esse composto apresenta ponto de ebulição igual a 20°C a 1 atm. Atualmente o mundo busca por um produto muito mais rico neste componente, pois sabe-se que ele é o principal responsável pela "Inveja" dos sucos cítricos.

Quanto aos demais compostos, estes claramente, foram concentrados, pois nem mesmo aparecem na amostra original, e podem ser visualizados nas amostras concentradas. Lembra-me de que discutimos sobre o seu sistema de trap, onde me informou que estava utilizando N<sub>2</sub>-líquido como refrigerante, e isso, sabidamente é o responsável pela captura dos vários compostos que se apresentam nos cromatogramas. Um aspecto que gostaria que consideresse, é que industrialmente esse sistema seria inviável, e sugerimos que se pense num outro tipo de refrigerante para a planta industrial ou piloto.

Quanto aos testes sensoriais, pudemos constatar que os volumes aplicados ao suco reconstruído, foram baixíssimos e mais do que suficientes para causar mudanças no sabor e odor dos sucos. Nossos panelistas detectaram as diferenças, mas também encontraram (testes cegos) diferenças no produto concentrado em relação ao produto natural, isto se deve, muito provavelmente às perdas durante o seu processo de concentração. Essas perdas mudam o balanço do produto original, e incrementam notas aromáticas de outros compostos menos "Interessantes". De modo geral, as aplicações em tuca foram bem aceitas e acredito que essas "falhas" poderiam ser aparadas, com a continuidade dos estudos sobre esse seu projeto.

Colocamo-nos a sua disposição para eventuais dúvidas, troca de informações e na que pudermos ajudá-lo.

Saudações,

~~Ivan Kandaianichas  
Supervisor de P&D~~

W.PHASE NORMAL COP -S3-09.

```
=====
Injection Date   : 19/12/97 13:42:36
Sample Name     : W.PHASE                               Vial :    :
Acq. Operator   : ELISABETE                               Inj Volume : Manually

Acq. Method     : C:\HPCHEM\3\METHODS\PERFCROM.M
Last changed    : 19/12/97 13:39:29 by ELISABETE
                  (modified after loading)

Analysis Method : C:\HPCHEM\3\METHODS\PERFCROM.M
Last changed    : 04/02/98 13:07:26 by ELISABETE
                  (modified after loading)

      PERFIL CROMATOGRAFICO DE OLEOS ESSENCIAIS / TERPENOS / d-LIMONENE
```

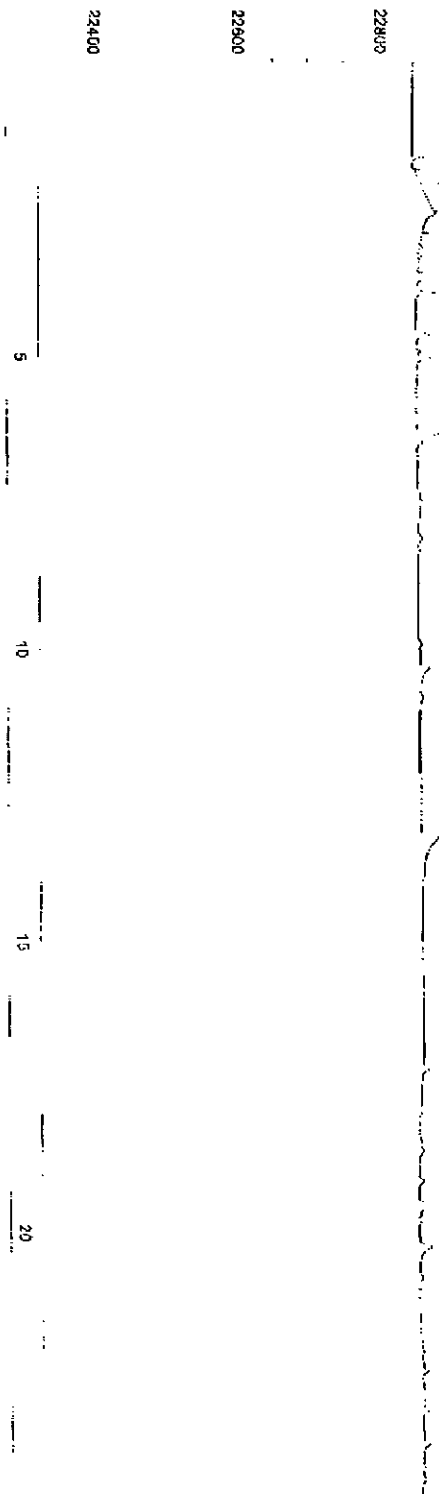
ADC: B, lid (PERCROM/PEH/0085 D)

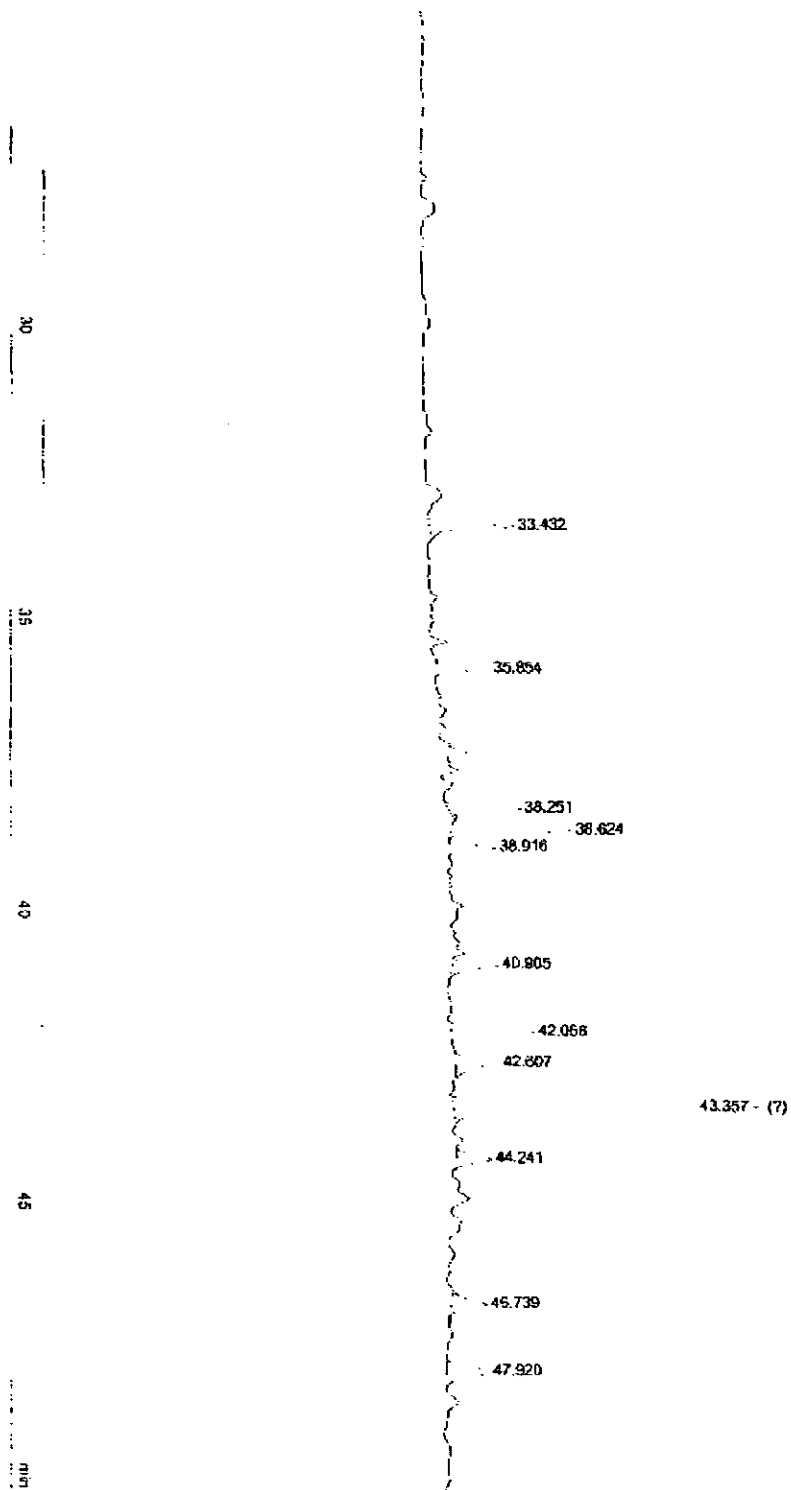
NV

1.866 - acetaldehyde+MeOH  
2.230 - ethyl alcohol

2.958  
- 3.661 - ethyl acetate

19.533 - nonanal+hexanol





:\HPCHEM\3\DATA\PERFCROM\PERF0086.D

Sample Name: W.P

 =====  
 Area Percent Report  
 =====

Sorted By : Signal  
 Calib. Data Modified : Wednesday, 4 4c February 4e 1998 13:04:48  
 Multiplier : 1.0000  
 Dilution : 1.0000

Signal 1: ADC1 B, fid

Results obtained with enhanced integrator!

| Peak # | RetTime [min] | Type | Width [min] | Area [uV*s] | Area %   | Name              |
|--------|---------------|------|-------------|-------------|----------|-------------------|
| 1      | 1.886         | PV   | 0.0476      | 5.48530e4   | 6.16846  | acetaldehyde+MeOH |
| 2      | 2.230         | VB   | 0.0644      | 8.23430e5   | 92.59819 | ethyl alcohol     |
| 3      | 2.968         | BB   | 0.0305      | 383.96207   | 0.04318  |                   |
| 4      | 3.661         | BB   | 0.0418      | 555.03894   | 0.06242  | ethyl acetate     |
| 5      | 19.533        | BB   | 0.0675      | 229.67105   | 0.02583  | nonanal+linalool  |
| 6      | 33.432        | PB   | 0.0972      | 757.14264   | 0.08514  |                   |
| 7      | 35.854        | BP   | 0.0736      | 372.92773   | 0.04194  |                   |
| 8      | 38.251        | PB   | 0.0867      | 614.60425   | 0.06911  |                   |
| 9      | 38.624        | PP   | 0.0809      | 921.17810   | 0.10359  |                   |
| 10     | 38.916        | BB   | 0.0906      | 387.21802   | 0.04354  |                   |
| 11     | 40.905        | BB   | 0.1082      | 512.42078   | 0.05762  |                   |
| 12     | 42.068        | BP   | 0.0999      | 943.64362   | 0.10612  |                   |
| 13     | 42.607        | BB   | 0.1263      | 637.63892   | 0.07171  |                   |
| 14     | 43.357        | PB   | 0.1181      | 2968.46167  | 0.33382  | (?)               |
| 15     | 44.241        | PP   | 0.1080      | 431.60873   | 0.04854  |                   |
| 16     | 46.739        | BP   | 0.1266      | 525.38159   | 0.05908  |                   |
| 17     | 47.920        | BP   | 0.1484      | 726.68213   | 0.08172  |                   |

Totals : 8.89250e5

1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

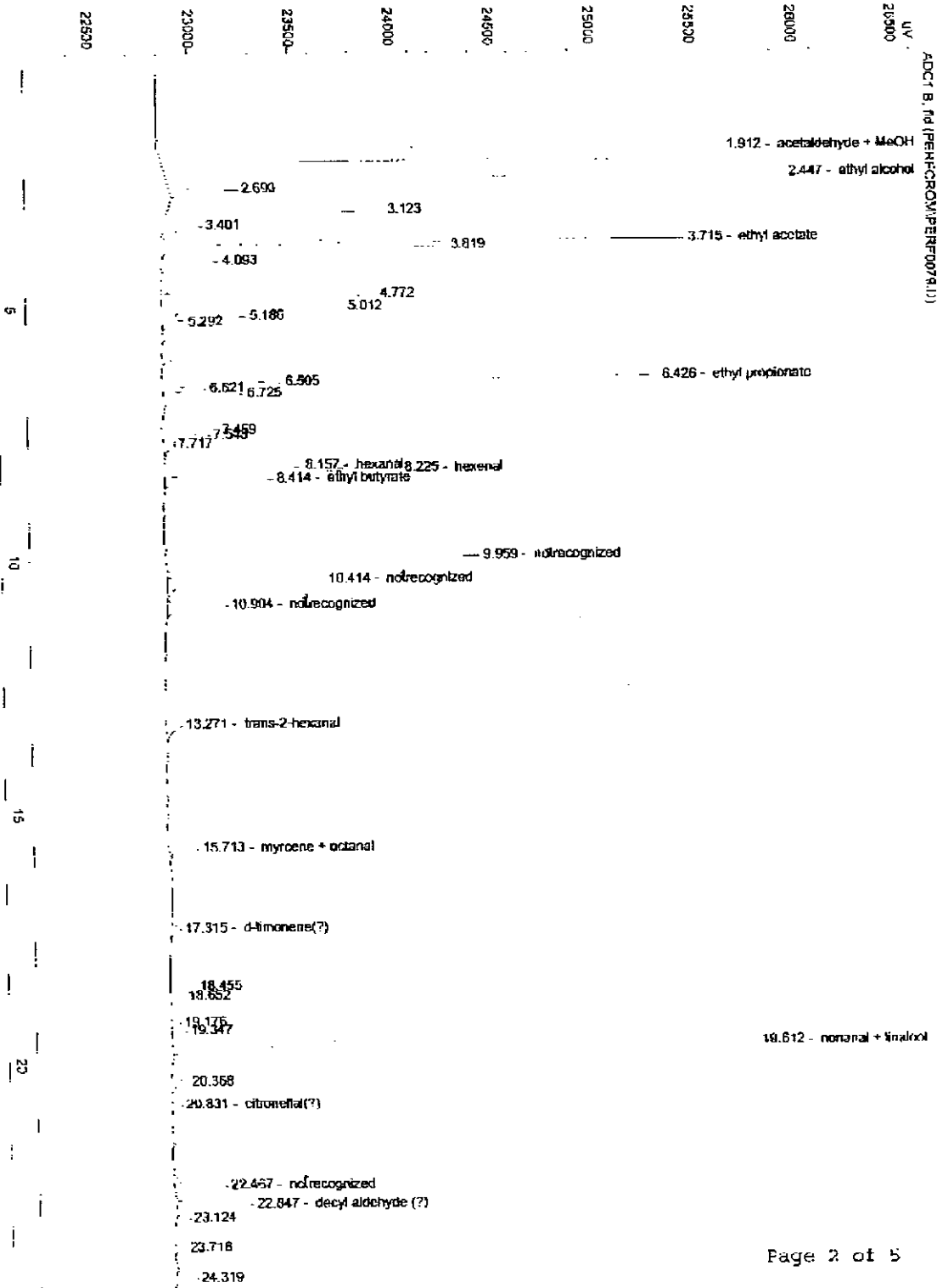
 =====  
 \*\*\* End of Report \*\*\*

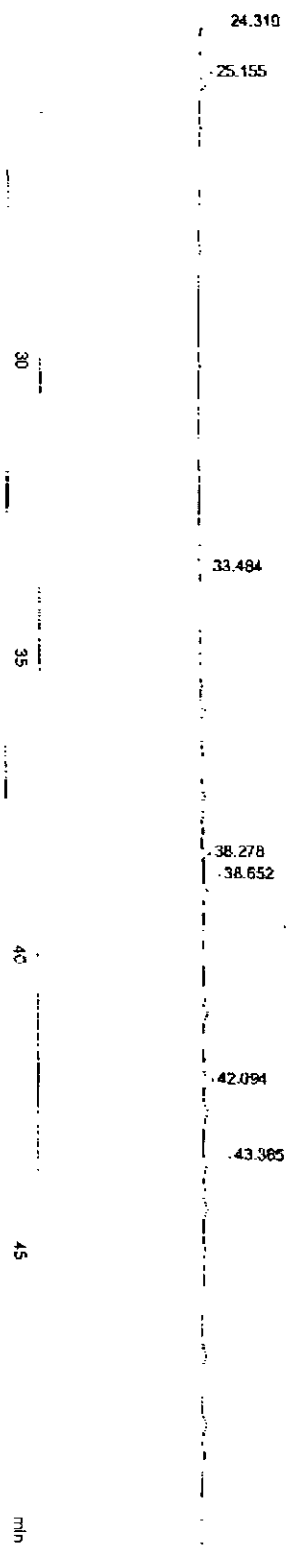
a File C:\HPCHEM\3\DATA\PERFCROM\PERF0079.D

Sample Name: P3-04

~~WPH02T - CONCENTRADA - P3-04~~

-----  
Injection Date : 17/12/97 09:13:45  
Sample Name : P3-04 Vial : 1  
Acq. Operator : ELISABETE Inj Volume : Manually  
Acq. Method : C:\HPCHEM\3\METHODS\PERFCROM.M  
Last changed : 17/12/97 09:40:50 by ELISABETE  
(modified after loading)  
Analysis Method : C:\HPCHEM\3\METHODS\PERFCROM.M  
Last changed : 04/02/98 11:12:30 by ELISABETE  
(modified after loading)  
PERFIL CROMATOGRAFICO DE OLEOS ESSENCIAIS / TERPENO / d-LIMONENE





.: \HPCHEM\3\DATA\PERFCROM\PERF0079.D

Sample Name: OIL ESS.

 -----  
 Area Percent Report  
 -----

Sorted By : Signal  
 Calib. Data Modified : Wednesday, 4 Feb 1998 11:09:29  
 Multiplier : 1.0000  
 Dilution : 1.0000

Signal 1: ADC1 B, fid  
 Results obtained with enhanced integrator!

| Peak # | RetTime [min] | Type | Width [min] | Area [ $\mu$ V*s] | Area %   | Name                |
|--------|---------------|------|-------------|-------------------|----------|---------------------|
| 1      | 1.912         | BV   | 0.1007      | 2.07871e5         | 6.80485  | acetaldehyde + MeOH |
| 2      | 2.447         | VV   | 0.1849      | 2.75867e6         | 90.30739 | ethyl alcohol       |
| 3      | 2.690         | VB   | 0.0368      | 893.92493         | 0.02926  |                     |
| 4      | 3.123         | BP   | 0.0346      | 2464.80103        | 0.08069  |                     |
| 5      | 3.401         | BV   | 0.0436      | 533.62823         | 0.01747  |                     |
| 6      | 3.715         | BV   | 0.0368      | 6198.93164        | 0.20293  | ethyl acetate       |
| 7      | 3.819         | VB   | 0.0527      | 4956.40723        | 0.16225  |                     |
| 8      | 4.093         | BB   | 0.0452      | 852.73566         | 0.02792  |                     |
| 9      | 4.772         | VV   | 0.0485      | 3445.53955        | 0.11279  |                     |
| 10     | 5.012         | VV   | 0.0576      | 3623.48120        | 0.11862  |                     |
| 11     | 5.186         | VV   | 0.0531      | 1500.26660        | 0.04911  |                     |
| 12     | 5.292         | VB   | 0.0720      | 540.41833         | 0.01769  |                     |
| 13     | 6.426         | BV   | 0.0541      | 8702.74414        | 0.28489  | ethyl propionate    |
| 14     | 6.505         | VV   | 0.0504      | 1993.92932        | 0.06527  |                     |
| 15     | 6.621         | VV   | 0.0579      | 801.69574         | 0.02624  |                     |
| 16     | 6.725         | VB   | 0.0742      | 2017.71130        | 0.06605  |                     |
| 17     | 7.459         | PV   | 0.0563      | 1027.05212        | 0.03362  |                     |
| 18     | 7.543         | VV   | 0.0801      | 1357.15027        | 0.04443  |                     |
| 19     | 7.717         | VB   | 0.0959      | 399.30823         | 0.01307  |                     |
| 20     | 8.157         | PV   | 0.0492      | 2179.31982        | 0.07134  | hexanal             |
| 21     | 8.225         | VV   | 0.0696      | 5510.66992        | 0.18040  | hexanal             |
| 22     | 8.414         | VB   | 0.0615      | 2192.11963        | 0.07176  | ethyl butyrate      |
| 23     | 9.959         | PB   | 0.0645      | 6641.36035        | 0.21741  | no recognized       |
| 24     | 10.414        | PB   | 0.0705      | 3720.15234        | 0.12178  | no recognized       |
| 25     | 10.904        | BB   | 0.0722      | 1508.66223        | 0.04939  | no recognized       |
| 26     | 13.271        | PB   | 0.1118      | 655.36401         | 0.02145  | trans-2-hexanal     |
| 27     | 15.713        | PB   | 0.0679      | 666.14648         | 0.02181  | myrcene + octanal   |
| 28     | 17.315        | BB   | 0.0929      | 345.37424         | 0.01131  | d-limonene(?)       |
| 29     | 18.455        | BV   | 0.0791      | 641.34082         | 0.02099  |                     |
| 30     | 18.652        | VB   | 0.0730      | 358.07294         | 0.01172  |                     |
| 31     | 19.176        | FV   | 0.0675      | 206.08109         | 0.00675  |                     |
| 32     | 19.347        | VP   | 0.0723      | 359.44818         | 0.01177  |                     |
| 33     | 19.612        | VB   | 0.0724      | 1.41718e4         | 0.46393  | nonanal + linalool  |

VARIAN 3300 04/02/98 11:12:31 ELISABETE

Page 4 of 5

.: \HPCHEM\3\DATA\PERFCROM\PERF0079.D

Sample Name: OIL ESS.

| #  | RetTime<br>[min] | Type | Width<br>[min] | Area<br>[uV*s] | Area<br>% | Name               |
|----|------------------|------|----------------|----------------|-----------|--------------------|
| 34 | 20.368           | PB   | 0.1098         | 684.06226      | 0.02239   |                    |
| 35 | 20.831           | PB   | 0.0662         | 243.87621      | 0.00798   | citronellal(?)     |
| 36 | 22.467           | VP   | 0.0729         | 1229.32031     | 0.04024   | no recognized      |
| 37 | 22.847           | BB   | 0.0754         | 1836.41833     | 0.06012   | decyl aldehyde (?) |
| 38 | 23.124           | BP   | 0.0729         | 319.06415      | 0.01044   |                    |
| 39 | 23.718           | PB   | 0.0798         | 278.60251      | 0.00912   |                    |
| 40 | 24.319           | BB   | 0.0971         | 723.07666      | 0.02367   |                    |
| 41 | 25.155           | PB   | 0.0779         | 269.75113      | 0.00853   |                    |
| 42 | 33.484           | PB   | 0.0908         | 221.75166      | 0.00726   |                    |
| 43 | 35.278           | PB   | 0.0963         | 203.97723      | 0.00668   |                    |
| 44 | 38.652           | PB   | 0.0973         | 379.23135      | 0.01241   |                    |
| 45 | 42.094           | BR   | 0.1197         | 324.46524      | 0.01062   |                    |
| 46 | 43.385           | PB   | 0.1451         | 1634.93701     | 0.03388   |                    |

Totals : 3.05476e6

1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

```

=====
*** End of Report ***

```

## Resultados da simulação

GFT1060

| Temp.<br>(°C)  | Kg<br>( $\times 10^{-5}$ m/s)<br>(But. Et.) | AT<br>(m <sup>2</sup> ) | Vazão (litros/hora) |          |                    |      |                      | Concentração      |               |                                  |              |       |       |
|--|---|-------------------------|---------------------|----------|--------------------|------|----------------------|-------------------|---------------|----------------------------------|--------------|-------|-------|
|  |   |                         | Retido              | Permeado |                    |      |                      | Retido            |               |                                  | Permeado (%) |       |       |
|  |   |                         |                     | Total    | But. Et.           | EtOH | MetOH                | But. Et.<br>(ppm) | EtOH<br>(p/p) | MetOH<br>( $\times 10^{-2}$ p/p) | But. Et.     | EtOH  | MetOH |
| Kg etanol= $1,6 \times 10^{-7}$ m/s, Kg metanol= $0,9 \times 10^{-7}$ m/s, $J_{H_2O}=70$ g/h.m <sup>2</sup>  |   |                         |                     |          |                    |      |                      |                   |               |                                  |              |       |       |
| 5  | 0,9   | 13,1                    | 197,9               | 2,1      | $5 \times 10^{-3}$ | 1,11 | $8,3 \times 10^{-3}$ | 3                 | 0,12          | 1,51                             | 0,24         | 52,51 | 3,84  |
|  | 0,2   | 58,8                    | 190,7               | 9,3      | $5 \times 10^{-3}$ | 4,76 | 0,36                 | 3                 | 0,11          | 1,46                             | 0,03         | 51,27 | 3,86  |
|  | 0,1   | 117,3                   | 182,0               | 17,9     | $5 \times 10^{-3}$ | 8,91 | 0,69                 | 3                 | 0,10          | 1,37                             | 0,05         | 49,61 | 3,88  |
| Kg etanol= $2,6 \times 10^{-7}$ m/s, Kg metanol= $1,4 \times 10^{-7}$ m/s, $J_{H_2O}=170$ g/h.m <sup>2</sup> |   |                         |                     |          |                    |      |                      |                   |               |                                  |              |       |       |
| 35   | 3,0   | 3,9                     | 198,7               | 1,25     | $5 \times 10^{-3}$ | 0,54 | 0,04                 | 3                 | 0,12          | 1,52                             | 0,40         | 43,31 | 2,95  |
|  | 1,0   | 10,8                    | 196,6               | 3,42     | $5 \times 10^{-3}$ | 1,48 | 0,10                 | 3                 | 0,12          | 1,51                             | 0,15         | 43,14 | 2,97  |
|  | 0,5   | 23,5                    | 192,6               | 7,39     | $5 \times 10^{-3}$ | 3,15 | 0,22                 | 3                 | 0,11          | 1,49                             | 6,81         | 42,65 | 2,97  |
| Kg etanol= $3,6 \times 10^{-7}$ m/s, Kg metanol= $2,0 \times 10^{-7}$ m/s, $J_{H_2O}=250$ g/h.m <sup>2</sup> |   |                         |                     |          |                    |      |                      |                   |               |                                  |              |       |       |
| 45   | 5,0   | 2,3                     | 198,9               | 1,08     | $5 \times 10^{-3}$ | 0,45 | 0,03                 | 3                 | 0,12          | 1,52                             | 0,47         | 41,87 | 3,03  |
|  | 2,0   | 5,9                     | 197,3               | 2,68     | $5 \times 10^{-3}$ | 1,12 | 0,08                 | 3                 | 0,12          | 1,52                             | 0,19         | 41,80 | 3,04  |
|  | 0,5   | 23,5                    | 189,5               | 10,53    | $5 \times 10^{-3}$ | 4,30 | 0,32                 | 3                 | 0,11          | 1,48                             | 0,05         | 40,89 | 3,05  |

| Temp.<br>(°C)  | Kg<br>( $\times 10^{-5}$ m/s) | AT<br>(m <sup>2</sup> ) | Vazão (litros/hora) |          |                       |      |       | Concentração      |               |                                  |              |       |       |
|--|-------------------------------|-------------------------|---------------------|----------|-----------------------|------|-------|-------------------|---------------|----------------------------------|--------------|-------|-------|
|  |                               |                         | Retido              | Permeado |                       |      |       | Retido            |               |                                  | Permeado (%) |       |       |
|  |                               |                         |                     | Total    | But. Et.              | EtOH | MetOH | But. Et.<br>(ppm) | EtOH<br>(p/p) | MetOH<br>( $\times 10^{-2}$ p/p) | But. Et.     | EtOH  | MetOH |
| Kg etanol= $1,0 \times 10^{-7}$ m/s, Kg metanol= $0,5 \times 10^{-7}$ m/s, $J_{H_2O}=10$ g/h.m <sup>2</sup>  |                               |                         |                     |          |                       |      |       |                   |               |                                  |              |       |       |
| 5  | 1,9                           | 6,2                     | 199,6               | 0,42     | $5,01 \times 10^{-3}$ | 0,33 | 0,02  | 3                 | 0,12          | 1,53                             | 1,20         | 78,66 | 5,14  |
|  | 1,0                           | 11,8                    | 199,2               | 0,79     | $5,01 \times 10^{-3}$ | 0,62 | 0,04  | 3                 | 0,12          | 1,52                             | 0,64         | 79,02 | 5,18  |
|  | 0,6                           | 19,6                    | 198,7               | 1,30     | $5,01 \times 10^{-3}$ | 1,03 | 0,07  | 3                 | 0,12          | 1,51                             | 0,39         | 79,08 | 5,20  |
| Kg etanol= $2,0 \times 10^{-7}$ m/s, Kg metanol= $1,2 \times 10^{-7}$ m/s, $J_{H_2O}=60$ g/h.m <sup>2</sup>  |                               |                         |                     |          |                       |      |       |                   |               |                                  |              |       |       |
| 35   | 1,9                           | 6,2                     | 198,9               | 1,08     | $5,01 \times 10^{-3}$ | 0,65 | 0,05  | 3                 | 0,12          | 1,52                             | 0,46         | 60,40 | 4,74  |
|  | 1,0                           | 11,8                    | 198,0               | 2,04     | $5,01 \times 10^{-3}$ | 1,23 | 0,10  | 3                 | 0,12          | 1,51                             | 0,25         | 60,33 | 4,76  |
|  | 0,6                           | 19,6                    | 196,6               | 3,39     | $5,01 \times 10^{-3}$ | 2,04 | 0,16  | 3                 | 0,11          | 1,49                             | 0,15         | 60,11 | 4,77  |
| Kg etanol= $3,0 \times 10^{-7}$ m/s, Kg metanol= $2,0 \times 10^{-7}$ m/s, $J_{H_2O}=170$ g/h.m <sup>2</sup> |                               |                         |                     |          |                       |      |       |                   |               |                                  |              |       |       |
| 45   | 1,9                           | 6,2                     | 197,9               | 2,12     | $5,01 \times 10^{-3}$ | 0,98 | 0,09  | 3                 | 0,12          | 1,51                             | 0,24         | 46,08 | 4,03  |
|  | 1,2                           | 9,8                     | 196,0               | 3,35     | $5,02 \times 10^{-3}$ | 1,54 | 0,13  | 3                 | 0,12          | 1,51                             | 0,15         | 45,95 | 4,03  |
|  | 0,5                           | 23,52                   | 192,1               | 7,94     | $5,03 \times 10^{-3}$ | 3,60 | 0,32  | 3                 | 0,11          | 1,46                             | 0,06         | 45,33 | 4,02  |

| Temp.<br>(°C)   | Kg<br>( $\times 10^{-5}$ m/s) | AT<br>(m <sup>2</sup> ) | Vazão (litros/hora) |          |                       |      |       | Concentração      |               |                                  |              |       |       |
|---|-------------------------------|-------------------------|---------------------|----------|-----------------------|------|-------|-------------------|---------------|----------------------------------|--------------|-------|-------|
|   |                               |                         | Retido              | Permeado |                       |      |       | Retido            |               |                                  | Permeado (%) |       |       |
|   |                               |                         |                     | Total    | But. Et.              | EtOH | MetOH | But. Et.<br>(ppm) | EtOH<br>(p/p) | MetOH<br>( $\times 10^{-2}$ p/p) | But. Et.     | EtOH  | MetOH |
| Kg etanol= $0,5 \times 10^{-7}$ m/s, Kg metanol= $0,09 \times 10^{-7}$ m/s, $J_{H_2O}=2$ g/h.m <sup>2</sup> |                               |                         |                     |          |                       |      |       |                   |               |                                  |              |       |       |
| 5   | 1,5                           | 7,79                    | 199,8               | 0,23     | $5,01 \times 10^{-3}$ | 0,21 | 0,01  | 3                 | 0,12          | 1,53                             | 2,15         | 88,76 | 2,09  |
|   | 0,9                           | 13,03                   | 199,6               | 0,39     | $5,02 \times 10^{-3}$ | 0,35 | 0,01  | 3                 | 0,12          | 1,53                             | 1,30         | 89,45 | 2,11  |
|   | 0,5                           | 23,53                   | 199,3               | 0,69     | $5,02 \times 10^{-3}$ | 0,62 | 0,02  | 3                 | 0,12          | 1,53                             | 0,73         | 89,90 | 2,12  |
| Kg etanol= $0,8 \times 10^{-7}$ m/s, Kg metanol= $0,1 \times 10^{-7}$ m/s, $J_{H_2O}=10$ g/h.m <sup>2</sup> |                               |                         |                     |          |                       |      |       |                   |               |                                  |              |       |       |
| 35  | 1,5                           | 7,84                    | 199,6               | 0,42     | $5,01 \times 10^{-3}$ | 0,33 | 0,01  | 3                 | 0,12          | 1,53                             | 1,19         | 78,75 | 1,29  |
|   | 0,9                           | 13,08                   | 199,3               | 0,70     | $5,02 \times 10^{-3}$ | 0,55 | 0,01  | 3                 | 0,12          | 1,53                             | 0,72         | 79,05 | 1,30  |
|   | 0,5                           | 23,53                   | 198,8               | 1,25     | $5,02 \times 10^{-3}$ | 0,99 | 0,02  | 3                 | 0,12          | 1,53                             | 0,40         | 79,14 | 1,31  |
| Kg etanol= $1,0 \times 10^{-7}$ m/s, Kg metanol= $0,2 \times 10^{-7}$ m/s, $J_{H_2O}=30$ g/h.m <sup>2</sup> |                               |                         |                     |          |                       |      |       |                   |               |                                  |              |       |       |
| 45  | 2,0                           | 5,88                    | 199,5               | 0,50     | $5,01 \times 10^{-3}$ | 0,31 | 0,01  | 3                 | 0,12          | 1,53                             | 1,00         | 62,11 | 1,63  |
|   | 1,5                           | 7,84                    | 199,3               | 0,67     | $5,02 \times 10^{-3}$ | 0,42 | 1,09  | 3                 | 0,12          | 1,53                             | 0,75         | 62,23 | 1,63  |
|   | 0,9                           | 13,08                   | 198,9               | 1,11     | $5,02 \times 10^{-3}$ | 0,69 | 1,81  | 3                 | 0,12          | 1,53                             | 0,45         | 62,31 | 1,64  |

## Rotina Computacional

```

CLS
PRINT "calma estou calculando!"
PRINT
OPEN "saida21.dat" FOR OUTPUT AS #1
REM DADOS DE ENTRADA: qio= vazao (m3/h), xe, xef=conc.alim., residuo etanol (p/p)
REM
REM      xb, xbf=conc.alim., residuo butirato(ppm)
REM      Kb = coef. global butirato (m/s), Fag =fluxo agua (q/h.m2)
REM      Ke = coef. global etanol (m/s), Km = coef. global metanol
REM      Kl = coef. global limon. (m/s)
qio = .2
xb = 25
xbf = 3
Kb = .2 * 10 ^ -5
xe = .12
Ke = 1.617 * 10 ^ 7
xm = .0153
Km = .9 * 10 ^ -7
Fag = 70
xl = 36
Kl = 5 * 10 ^ -7
PRINT
PRINT "DADOS DE ENTRADA:"
PRINT "alimentacao: Q (l/h) = "; qio * 1000; " conc.org.(ppm) = "; xb
PRINT "conc. etanol (p/p) = "; xe; " conc. metanol (p/p) = "; xm
PRINT "membrana: Kb(m/s) = "; Kb; " Fluxo agua(g/h.m2) = "; Fag
PRINT " Ke(m/s) = "; Ke; " Km(m/s) = "; Km
PRINT " Kl(m/s) = "; Kl
ATO = 0
I = 0
9 REM
qi = qio
Ai = 0
AT = 0
FT = 0
HT = 0
GT = 0
MT = 0
LT = 0
REM INICIO DO CALCULO
xbi = (xb / .878) / (10 ^ 6 + xb / .878)
xbr = (xbf / .878) / (10 ^ 6 + xbf / .878)
xei = (xe / .785) / ((1 - xe) + xe / .785)
xmi = (xm / .79) / ((1 - xm) + xm / .79)
xli = (xl / .842) / (10 ^ 6 + xl / .842)
DEF FNF (X, Y, Z, K) = Kb * 3600 * X + Ke * 3600 * Y + Km * 3600 * Z + Kl * 3600
DEF FNB (X) = Kb * 3600 * X
DEF FNG (Y) = Ke * 3600 * Y
DEF FNM (Z) = Km * 3600 * Z
DEF FNL (K) = Kl * 3600 * K
da = (qi / FNF(xbr, xei, xmi, xli)) / 10 ^ 5
10 F = FNF(xbi, xei, xmi, xli)
20 h = FNB(xbi)
30 g = FNG(xei)
40 m = FNM(xmi)
50 l = FNL(xli)
dq = F * da
dxh = (h - xbi * dq / da) * da / qi
dxg = (g - xei * dq / da) * da / qi
dxm = (m - xmi * dq / da) * da / qi
dxl = (l - xli * dq / da) * da / qi

```

```

qi = qi - dq
xci = xci - dxc
xbi = xbi - dxb
xmi = xmi - dxm
xli = xli - dxl
AT = AT + da
FT = FT + f * da
HT = HT + h * da
GT = GT + g * da
MT = MT + m * da
LT = LT + l * da
PRINT "AT="; AT; " qi="; qi; " xbi="; xbi; " xci="; xci; " xmi="; xmi; "
REM aqui começa gravar os resultados
WRITE #1, AT, qi, (xbi * .878) / (xbi * .878 + 1) * 10 ^ 6, xci, HT / FT * 100,
IF xbi <= xbr GOTO 100
GOTO 10
100 PRINT
xb2 = (xbi * .878) / (xbi * .878 + 1) * 10 ^ 6
xe2 = (xci * .785) / ((1 - xci) + xci * .785)
xm2 = (xmi * .79) / ((1 - xmi) + xmi * .79)
xl2 = (xli * .842) / (xli * .842 + 1) * 10 ^ 6
110 PRINT "*****resultados*****"
CLOSE #1
PRINT
PRINT " Area total = "; AT; " m2"
PRINT " Vazao retido (l/h)- "; qi * 10 ^ 3; " conc.org.(ppm)= "; xb2
PRINT " conc.et. (p/p)- "; xe2
PRINT " conc.met. (p/p)- "; xm2
PRINT " conc.lim.(ppm)= "; xl2
PRINT " Vazao perm. (l/h)- "; FT * 10 ^ 3
PRINT " Vazao org. (l/h)= "; HT * 10 ^ 3; " conc. org.(%)= "; HT / FT
PRINT " Vazao etan. (l/h)- "; GT * 10 ^ 3; " conc. et. (%)= "; GT
PRINT " Vazao met. (l/h)- "; MT * 10 ^ 3; " conc. met.(%)= "; MT
PRINT " Vazao lim. (l/h)- "; LT * 10 ^ 3; " conc. lim.(%)= ";
REM
PRINT "fim!"
END

```