

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Alan Ambrosi

**Desalcoolização de cerveja –
Avaliação da remoção de etanol de soluções aquosas por osmose direta**

- Tese de doutorado -

Porto Alegre

2016

Alan Ambrosi

**Desalcoolização de cerveja –
Avaliação da remoção de etanol de soluções aquosas por osmose direta**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração:

Pesquisa e desenvolvimento de processos.

Orientadores:

Prof^ª. Dr^ª. Isabel Cristina Tessaro

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Porto Alegre

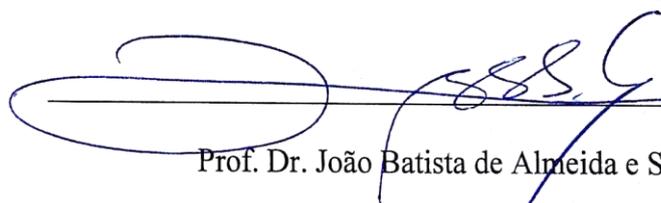
2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a tese de doutorado *Desalcoolização de cerveja – avaliação da remoção de etanol de soluções aquosas por osmose direta*, elaborada por Alan Ambrosi, como requisito para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Aprovado em: 23 de março de 2016

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. João Batista de Almeida e Silva

(Departamento de Biotecnologia – USP)



Prof. Dr. Marco Di Luccio

(Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos – UFSC)



Profª. Drª Camila Baldasso

(Departamento de Engenharia Química – UCS)

AGRADECIMENTOS

À população brasileira por suportar e defender um sistema de Ensino Superior público de qualidade.

Aos meus orientadores Isabel e Nilo pelo apoio, confiança, incentivo, conselhos, ensinamentos e amizade. Serei eternamente grato.

Aos técnicos e funcionários do DEQUI que se dispõem a ajudar, apesar das condições precárias de infraestrutura do Departamento. Aos professores pelo constante apoio e incentivos. Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFRGS.

Aos colegas e amigos do LASEM, LATEPA, LPR e LASOP, em especial aos bolsistas de iniciação científica Natieli, Lucas e Mateus que ajudaram nos experimentos e me aguentaram. Obrigado a todos pelos ótimos momentos e estou aguardando futuras parcerias.

Aos amigos de longa data, que sempre me apoiam e sabem o quanto me dedico ao trabalho. Obrigado por insistirem em ir beber uma boa cerveja no final do dia.

Aos meus familiares, especialmente as primas Michele e Karen que apoiaram no seguimento à vida acadêmica. Ao primo Marlom (*in memoriam*) por ensinar que detalhes fazem a diferença.

Aos meus amados pais e irmã que sempre estão do meu lado, independentemente das minhas decisões. Obrigado pela força, pela simplicidade, pelo amor e carinho, por tudo. Este trabalho é nosso e dedicado a vocês.

À minha amada e companheira Jaci, pela dedicação, amor e por se mostrar paciente e presente ao longo desses anos. Obrigado por insistir em ir no café no final de semana!

I acknowledge Professor Jeffrey R. McCutcheon, my advisor during my short period in US. Thank you for sharing your knowledge and pushing me hard. My lab friends who helped me a lot with ideas, and shared everything they knew about OD. The family I lived within, for being such kind and nice with me!

À Deus, fé, energias, seja lá o que for que nos suporte aqui.

“We could be so much more than we are

Oh this much I know”

(Alter Bridge)

RESUMO

O consumo de cervejas não alcoólicas tem aumentado nos últimos anos devido, principalmente, às novas e restritivas leis de trânsito, às preocupações com a saúde ou por razões religiosas. Entre as estratégias de produção das cervejas não alcoólicas ou com baixo teor de álcool estão os processos de separação por membranas, alternativas de grande interesse na remoção do etanol de cervejas tradicionais, pois não promovem impacto térmico no produto. A osmose direta é uma técnica de membranas que tem passado por avanços significativos na última década, apresentando potencial de aplicação na remoção de etanol de soluções aquosas e, conseqüentemente, na obtenção de cervejas não alcoólicas. No entanto, até o momento, nenhum estudo relacionado à sua utilização na remoção de compostos orgânicos voláteis, como o etanol de soluções aquosas ou bebidas, é encontrado na literatura. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar a viabilidade da utilização da técnica de osmose direta para a esse fim. Em um primeiro momento, membranas comerciais de osmose direta foram caracterizadas de acordo com suas propriedades morfológicas, químicas e de desempenho hidráulico para que pudessem ser comparadas no restante do trabalho, que foi dividido em diversos estudos. Estes estudos avaliaram os efeitos de variáveis de operação sobre o desempenho do processo de remoção de etanol de soluções aquosas: a velocidade de escoamento, a temperatura, a concentração e o tipo do agente osmótico, o pH da solução osmótica e o tipo de membrana. Finalmente, um estudo efetivo sobre a desalcoholização completa de cerveja comercial foi realizado para suportar a aplicabilidade da técnica de OD. Os resultados mostraram que os parâmetros estudados possuem influência sobre as variáveis de resposta do processo, como fluxo permeado total, fluxo inverso de soluto e fluxo de etanol e que estes podem ser otimizados para aumentar o desempenho na desalcoholização. As características da cerveja sem álcool obtida no último estudo foram diferentes daquelas da cerveja tradicional com álcool e alguns motivos como elevado tempo de operação, baixa seletividade da membrana para compostos de aroma e alto fluxo inverso do agente osmótico foram responsáveis pelas alterações. O trabalho demonstrou que é possível utilizar a osmose direta para a remoção de etanol de soluções aquosas e, conseqüentemente, para a desalcoholização de cervejas.

Palavras-chave: osmose direta, desalcoholização, indústria de bebidas, membranas.

ABSTRACT

The consumption of non-alcoholic beer has increased in the last years mainly due to the stricter traffic laws, to personal health concerns or even due to religious reasons. Among the strategies for production of non-alcoholic or low alcohol beers are the membrane separation processes. Membrane-based processes are alternatives of great interest for removing the ethanol from beer because low operating temperatures can be used, avoiding the thermal impact caused on the product by traditional thermal technologies. Forward osmosis (FO) is a membrane technology that has been significantly improved in the last decade, presenting a potential of application to ethanol removal from aqueous solutions and, consequently, for producing non-alcoholic beers. However, until now, no study related to the removal of ethanol from aqueous solutions or beverages using FO is found in the literature. In this context, the main objective of this doctorate thesis is to evaluate the possibility of using the forward osmosis technology for ethanol removal from beer and other aqueous solutions. Initially, commercial forward osmosis membranes were characterized according to morphological and chemical properties and to their hydraulic performance in order to be compared in the following work, which was divided in several studies. These studies evaluated the effects of operating parameters, such as the crossflow velocity, the osmotic solution temperature, concentration and pH, the osmotic agent characteristics, and the membrane characteristics on the performance of ethanol removal from aqueous solutions process. Finally, an effective study about beer dealcoholization was performed to support the applicability of the forward osmosis. Results showed that the studied parameters have influence on response variables such as total permeate flux, reverse solute flux and ethanol flux, and that these parameters can be optimized to enhance the dealcoholization performance. The characteristics of the dealcoholized beer obtained in the last study were different from that of traditional beer in the beginning of dealcoholization process and some reasons such as the prolonged experiment time, the low selectivity of the membrane to flavor compounds and high reverse osmotic agent flux were responsible for these significant changes. This thesis demonstrated that it is possible to take advantage of the forward osmosis technology to remove ethanol from aqueous solutions and consequently dealcoholize beer.

Keywords: forward osmosis, dealcoholization, beverage industry, membranes.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas	xx
Lista de Abreviaturas.....	xxii
Lista de Símbolos	xxiii
Introdução.....	1
1.1 Objetivos da tese de doutorado.....	2
1.2 Estrutura do trabalho	3
Fundamentos teóricos e revisão bibliográfica	5
2.1 A cerveja.....	5
2.1.1 Aspectos econômicos da cerveja	6
2.1.2 Fundamentos do processo de produção da cerveja.....	7
2.1.3 Os processos de separação por membranas na indústria da cerveja.....	10
2.2 Cerveja sem álcool.....	11
2.2.1 Fundamentos da produção de cerveja sem álcool	12
2.2.2 Considerações sobre o uso de processos de separação por membranas na remoção de etanol.....	16
2.3 A osmose direta	20
2.3.1 Fundamentos do fenômeno de osmose.....	20
2.3.2 Princípios da técnica de osmose direta	22
2.3.3 Parâmetros que influenciam o desempenho da osmose direta	25
2.4 Considerações sobre a aplicação da osmose direta na remoção de etanol de soluções aquosas.....	27
Referências	30
Materiais e métodos.....	37
3.1 Membranas	37

3.2	Reagentes.....	39
3.3	Unidade de osmose inversa	39
3.4	Unidades de osmose direta	40
3.5	Sistemática experimental dos testes em unidade de osmose direta.....	41
3.5.1	Condicionamento e enxágue.....	41
3.5.2	Caracterização das amostras de membrana quanto ao desempenho hidráulico.....	42
3.5.3	Remoção de etanol.....	42
3.6	Métodos de análise	44
3.6.1	Determinação da concentração de sais	44
3.6.2	Determinação da concentração de etanol	45
3.6.3	Determinação de aromas da cerveja	45
	Referências	46
	Caracterização de membranas de osmose direta	47
	Resumo	48
4.1	Introdução.....	48
4.2	Fundamentos teóricos.....	50
4.2.1	Análise da morfologia	50
4.2.2	Análise do carácter hidrofílico	50
4.2.3	Análise da natureza química.....	51
4.2.4	Determinação do desempenho hidráulico.....	52
4.3	Experimental.....	55
4.3.1	Membranas	55
4.3.2	Análise da morfologia	55
4.3.3	Análise do carácter hidrofílico	56
4.3.4	Análise da natureza química.....	56
4.3.5	Determinação do desempenho hidráulico.....	56

4.4	Resultados e discussão	58
4.4.1	Morfologia de membranas de OD	58
4.4.2	Hidrofilicidade de membranas de OD	61
4.4.3	Análise da estrutura química	62
4.4.4	Parâmetros de desempenho	64
	Considerações finais	68
	Agradecimentos	69
	Referências	69
	Estudo da viabilidade da remoção de etanol de soluções aquosas por osmose direta.....	73
	Resumo	74
5.1	Introdução	74
5.2	Experimental.....	76
5.2.1	Membranas e reagentes	76
5.2.2	Unidade de osmose direta.....	77
5.2.3	Procedimento experimental	77
5.2.4	Planejamento experimental e análise estatística.....	78
5.2.5	Determinação da concentração de etanol	81
5.3	Resultados e discussão	81
5.3.1	Desempenho hidráulico das membranas	81
5.3.2	Desempenho na etapa de remoção de etanol	83
5.3.3	Otimização do processo de remoção de etanol para a desalcoolização de bebidas.....	95
	Conclusões.....	98
	Agradecimentos	98
	Referências	99
	Influência de diferentes agentes osmóticos	103

Resumo	104
6.1 Introdução	104
6.2 Fundamentos teóricos	106
6.3 Experimental.....	107
6.3.1 Membrana e reagentes	107
6.3.2 Unidade de OD	108
6.3.3 Procedimento experimental	108
6.3.4 Métodos analíticos e análise estatística	110
6.4 Resultados e discussão	110
6.4.1 Caracterização das membranas.....	110
6.4.2 Remoção de etanol utilizando diferentes agentes osmóticos	112
Conclusões.....	118
Agradecimentos	119
Referências	119
Influência do tipo/material da membrana de OD	123
Resumo	124
7.1 Introdução.....	124
7.2 Experimental.....	127
7.2.1 Membranas e reagentes	127
7.2.2 Experimentos no modo osmose inversa	127
7.2.3 Experimentos no modo osmose direta.....	128
7.2.4 Análise da concentração de etanol.....	130
7.3 Resultados e discussão	130
7.3.1 Remoção de etanol usando osmose inversa.....	130
7.3.2 Remoção de etanol usando osmose direta	134
Conclusões.....	139

Agradecimentos	140
Referências	140
Influência da variação do pH da solução osmótica	147
Resumo	148
8.1 Introdução	148
8.2 Experimental.....	150
8.2.1 Membranas e reagentes	150
8.2.2 Procedimento experimental	150
8.2.3 Método de análise da concentração de etanol	152
8.2.4 Caracterização da estrutura química das membranas	153
8.3 Resultados e discussão	153
8.3.1 Caracterização das membranas.....	153
8.3.2 Remoção de etanol.....	154
8.3.3 Análise da estrutura química da membrana por FTIR-ATR	160
Conclusões.....	161
Agradecimentos	162
Referências	162
Desalcoolização de cerveja.....	165
Resumo	166
9.1 Introdução	166
9.2 Fundamentos teóricos	168
9.2.1 Diafiltração	168
9.2.2 Compostos de aroma	168
9.3 Experimental.....	169
9.3.1 Membrana e reagentes	169
9.3.2 Procedimento experimental	170

9.3.3	Determinação das propriedades físico-químicas	172
9.3.4	Determinação de aromas	172
9.3.5	Análise de FTIR	176
9.4	Resultados e discussão	176
9.4.1	Desempenho hidráulico das membranas antes da desalcoolização	176
9.4.2	Desempenho na desalcoolização	176
9.4.3	Perfil de aromas da cerveja.....	181
9.4.4	Caracterização das membranas após o processo de desalcoolização	191
	Conclusões.....	192
	Agradecimentos	193
	Referências	193
	Considerações finais.....	199
10.1	Discussão geral dos resultados e implicações do uso da osmose direta na desalcoolização de cerveja.....	199
10.2	Conclusões.....	204
10.3	Contribuição científica e social	205
10.4	Sugestões para trabalhos futuros	207
	Apêndice A.....	209
	Dependência da condutividade elétrica com a concentração de etanol e de cloreto de sódio	209
	Curva de calibração para a análise de concentração de etanol por HPLC	211
	Variáveis de resposta do planejamento composto central	212
	Tabelas ANOVA do Planejamento Composto Central	213
	Apêndice B	217
	Dependência da condutividade elétrica com a concentração de etanol, de cloreto de sódio e de cloreto de magnésio	217

Curva de calibração para a análise de concentração de etanol por HPLC	218
Apêndice C	219
Determinação da concentração de etanol das amostras	219
Apêndice D	223
Determinação da concentração de NaCl das amostras	223
Determinação da concentração de etanol das amostras	224
Apêndice E	227
Determinação da concentração de MgCl ₂ das amostras de cerveja.....	227
Determinação da concentração de etanol das amostras	228

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Desenho esquemático do processo produtivo da cerveja.....	8
Figura 2.2. Ilustração esquemática do fenômeno de osmose.	21
Figura 2.3. Representação esquemática do processo convencional de osmose direta.	23
Figura 2.4. Ilustração dos perfis de pressão osmótica (concentração) de soluto para uma membrana totalmente densa e uma membrana assimétrica operando em modo osmose direta.	24
Figura 3.1. Representação esquemática da unidade de bancada de osmose inversa.	40
Figura 3.2. Representação esquemática da unidade de bancada de osmose direta.	40
Figura 3.3. Linha do tempo representando as etapas do procedimento experimental.....	41
Figura 4.1. Estrutura molecular do monômero triacetato de celulose.	51
Figura 4.2. Estrutura molecular de um tipo de poliamida aromática comumente usada para fabricação da camada seletiva de membranas tipo TFC e da polissulfona usada como camada suporte.	52
Figura 4.3. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da membrana comercial de osmose direta de CTA (HTI OsMem™ CTA-ES).	59
Figura 4.4. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da membrana comercial de osmose direta de TFC (HTI OsMem™ TFC-ES).	60
Figura 4.5. Espectrograma de FTIR das superfícies de topo e de fundo da membrana de osmose direta comercial CTA-ES.	62
Figura 4.6. Espectrograma de FTIR das superfícies de topo e de fundo da membrana de osmose direta comercial TFC-ES.....	63
Figura 4.7. Fluxo permeado de água em função da diferença de pressão hidráulica aplicada para a membrana TFC e para a membrana CTA.....	64
Figura 4.8. Fluxo permeado de água e fluxo inverso de sal para as membranas comerciais de OD.	66

Figura 5.1. Fluxo permeado total ao longo do experimento para os pontos centrais e pontos axiais do planejamento experimental da Tabela 5.1.....	84
Figura 5.2. Concentração de etanol na solução de alimentação para cada corrida experimental.	86
Figura 5.3. Fluxo inverso de soluto ao longo do experimento para os pontos centrais e dos pontos axiais do planejamento experimental da Tabela 5.1.	87
Figura 5.4. Comparação dos valores preditos e observados das variáveis de resposta.	91
Figura 5.5. Superfícies de resposta e linhas de contorno mostrando os efeitos da concentração e temperatura da solução osmótica, e da velocidade de escoamento tangencial sobre o fluxo permeado total normalizado.	92
Figura 5.6. Superfícies de resposta e linhas de contorno mostrando os efeitos da concentração e temperatura da solução osmótica, e da velocidade de escoamento tangencial sobre o fluxo inverso de soluto normalizado.	93
Figura 5.7. Superfícies de resposta e linhas de contorno mostrando os efeitos da concentração e temperatura da solução osmótica, e da velocidade de escoamento tangencial sobre o fluxo de etanol.	94
Figura 5.8. Perfis dos valores preditos e a função desejabilidade das três variáveis de resposta avaliadas.	97
Figura 6.1. Fluxo permeado total versus tempo de experimento observado na etapa de remoção de etanol para diferentes agentes osmóticos para diferentes concentrações da solução osmótica iguais a 0,8 M e 1,5 M.	112
Figura 6.2. Fluxo inverso de soluto normalizado em função da concentração da solução osmótica utilizada na etapa de remoção de etanol.	114
Figura 6.3. Concentração de etanol na solução de alimentação no início e final da etapa de remoção de etanol e após a diluição ao volume inicial (calculado) para os diferentes agentes osmóticos e as diferentes concentrações avaliadas.	115
Figura 6.4. Fluxo de etanol em função da concentração de soluto na etapa de remoção de etanol, para os diferentes agentes osmóticos e as diferentes concentrações avaliadas.	116

Figura 6.5. Relação entre o fluxo de etanol e o fluxo permeado de água para os diferentes agentes osmóticos e as diferentes concentrações avaliadas.....	117
Figura 6.6. Fração de etanol no permeado para os diferentes agentes osmóticos e as diferentes concentrações avaliadas.....	118
Figura 7.1. Efeito da diferença de pressão hidráulica no fluxo permeado para as membranas comerciais de osmose direta de CTA e TFC.	131
Figura 7.2. Efeito da diferença de pressão hidráulica no fluxo de etanol para as membranas comerciais de osmose direta de CTA e de TFC, para soluções de alimentação contendo diferentes teores de etanol.	132
Figura 7.3. Rejeição ao etanol das membranas comerciais de osmose direta de CTA de TFC, para soluções de alimentação contendo diferentes teores de etanol.....	133
Figura 7.4. Efeito da diferença de pressão osmótica no fluxo permeado total para as membranas comerciais de osmose direta de CTA e de TFC, para soluções de alimentação contendo diferentes teores de etanol.	134
Figura 7.5. Efeito da diferença de pressão osmótica no fluxo inverso de soluto para as membranas comerciais de osmose direta de CTA e de TFC, para soluções de alimentação contendo diferentes teores de etanol.....	135
Figura 7.6. Efeito da diferença de pressão osmótica no fluxo de etanol para as membranas comerciais de osmose direta de CTA e de TFC, para soluções de alimentação contendo diferentes teores de etanol.	137
Figura 7.7. Efeito da diferença de pressão osmótica na fração de etanol no permeado para as membranas comerciais de osmose direta de CTA e de TFC, para soluções de alimentação contendo diferentes teores de etanol.....	139
Figura 8.1. Fluxo permeado total versus tempo de experimento observado na etapa de remoção de etanol para diferentes valores de pH da solução osmótica e o experimento controle.	154
Figura 8.2. Relação entre o fluxo permeado total da etapa de remoção de etanol e o fluxo permeado de água da etapa de caracterização.	155
Figura 8.3. Fluxo inverso de soluto versus tempo de experimento observado na etapa de remoção de etanol para diferentes valores de pH da solução osmótica e o experimento controle.	158

Figura 8.4. Concentração de etanol na solução de alimentação no início e no final da etapa de remoção de etanol e após a diluição ao volume inicial (calculado).	159
Figura 8.5. Fluxo de etanol em função do pH da solução osmótica obtido na etapa de remoção de etanol.....	160
Figura 8.6. Espectrograma de FTIR-ATR das superfícies de topo e de fundo das amostras de membranas de CTA.	160
Figura 9.1. Fluxo permeado total durante a etapa de desalcoolização de cerveja comercial usando osmose direta.....	177
Figura 9.2. Fluxo inverso de soluto médio para cada etapa da desalcoolização.	179
Figura 9.3. Número de compostos divididos em classes identificados para cada fibra do SPME.	182
Figura 9.4. Soma total das áreas dos picos para cada fibra do SPME.....	183
Figura 9.5. Percentual sobre o total da área dos picos divididos por classes para cada fibra do SPME.....	183
Figura 9.6. Gráfico de Pareto mostrando a significância de cada um dos três fatores analisados no PCC para a soma total das áreas relativas dos compostos.....	184
Figura 9.7. Comparação dos valores preditos e observados da variável soma total das áreas dos componentes.	186
Figura 9.8. Perfis dos valores preditos a partir da função desejabilidade da variável de resposta soma total da área relativa dos compostos.....	187
Figura 9.9. Cromatograma das injeções de amostra de cerveja antes e após a etapa de desalcoolização e do experimento controle, e a ampliação sobre alguns compostos.....	189
Figura 9.10. Perda percentual de compostos aromáticos específicos selecionados a partir do cromatograma.	190
Figura 9.11. Espectrogramas de FTIR das camadas de topo e de fundo de membranas de CTA novas e usadas na desalcoolização de cerveja.	192
Figura A.1. Dependência da condutividade elétrica com a concentração de cloreto de sódio e de etanol na solução.....	209

Figura A.2. Limites inferior e superior de cada curva de calibração contendo 5,0% vol. e 7,5% vol. de etanol.	211
Figura A.3. Curva de calibração para a variação de área do pico observado no HPLC com a concentração de etanol.....	212
Figura B.1. Limites inferior e superior de cada curva de calibração contendo 4,5% vol. e 5,5% vol. de etanol para o cloreto de sódio e para o cloreto de magnésio.....	217
Figura B.2. Curva de calibração para a variação de área do pico observado no HPLC com a concentração de etanol.....	218
Figura C.1. Curva de calibração para a dependência da absorvância com a concentração de etanol (0,2 a 8,3 g L ⁻¹) utilizada para amostras sem NaCl.....	219
Figura C.2. Curva de calibração para a dependência da absorvância com a concentração de etanol para as amostras contendo entre 33,6 e 70,6 g L ⁻¹ de cloreto de sódio.....	221
Figura D.1. Curvas de calibração de condutividade elétrica vs concentração de NaCl.	223
Figura D.2. Curva de calibração de condutividade elétrica vs concentração de NaCl para a solução tamponada em pH 4,5.....	224
Figura D.3. Curva de calibração para a variação de área do pico observado no HPLC com a concentração de etanol.....	225
Figura E.1. Curva de calibração para a variação de condutividade elétrica da solução de alimentação (cerveja) com a concentração de cloreto de magnésio.	227

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Composição aproximada de uma cerveja típica.	9
Tabela 2.2. Questões de pesquisa utilizadas para estudar o processo de remoção de etanol de soluções aquosas e os respectivos estudos.	29
Tabela 3.1. Especificações das membranas comerciais de triacetato de celulose (CTA) e poliamida aromática (TFC) conforme especificações do fabricante (HTI).....	38
Tabela 3.2. Características das etapas de remoção de etanol realizadas nos estudos deste trabalho.	44
Tabela 4.1. Parâmetros de desempenho das membranas comerciais de osmose direta determinados a partir do método padrão (OI+OD).	65
Tabela 4.2. Fluxos de água (J_w) e inverso de sal (J_s) obtidos nos testes em osmose direta para diferentes concentrações de solução osmótica (SO) e de alimentação (SA) na determinação do desempenho das membranas pelo método proposto por Tiraferri <i>et al.</i> (2013).....	67
Tabela 4.3. Parâmetros de desempenho das membranas comerciais de osmose direta determinados a partir do método proposto por Tiraferri <i>et al.</i> (2013).....	68
Tabela 5.1. Variáveis independentes e níveis codificados do planejamento composto central.	79
Tabela 5.2. Fluxo de água (J_w) e fluxo inverso de sal (J_s) das amostras de membranas usadas nos experimentos, antes e após a etapa de remoção de etanol.	82
Tabela 5.3. Resultados do planejamento composto central em termos das variáveis de resposta a serem utilizadas na obtenção dos modelos.	89
Tabela 5.4. Equações dos modelos para as variáveis de resposta obtidas por regressão linear múltipla dos resultados do PCC.	90
Tabela 7.1. Condições experimentais utilizadas nos testes de osmose direta.	129
Tabela 8.1. Características das soluções osmóticas e de alimentação utilizadas na etapa de remoção de etanol.	152
Tabela 8.2. Valores de fluxo permeado de água pura, fluxo inverso de sal e seletividade inversa determinados antes e após a etapa de remoção de etanol.	153

Tabela 8.3. Comparação das médias do fluxo permeado total dos experimentos.	156
Tabela 8.4. Valores de pressão osmótica bulk das soluções osmótica e de alimentação.	157
Tabela 9.1. Planejamento composto central para otimização das condições de extração para determinação do perfil de aromas nas amostras.	175
Tabela 9.2. Características da cerveja antes e após o processo de desalcoolização.	180
Tabela 9.3. Análise de variância para os parâmetros do planejamento PCC da otimização das condições de extração dos compostos da cerveja.	185
Tabela A.1. Comparação das médias da condutividade elétrica para cada ponto das curvas de calibração.	210
Tabela A.2. Variáveis de resposta observadas nos experimentos.	213
Tabela A.3. Efeitos estimados para cada modelo codificado, considerando todos os parâmetros da regressão linear múltipla.	214
Tabela A.4. Análise de variância para os parâmetros do modelo obtido para o fluxo permeado total normalizado, considerando apenas os parâmetros significativos.	214
Tabela A.5. Análise de variância para os parâmetros do modelo obtido para o fluxo inverso de soluto normalizado, considerando apenas os parâmetros significativos.	215
Tabela A.6. Análise de variância para os parâmetros do modelo obtido para o fluxo de etanol, considerando apenas os parâmetros significativos.	215
Tabela C.1. Parâmetros e coeficiente de determinação da curva de calibração que relaciona a absorvância com a concentração de etanol utilizada para amostras sem NaCl.	220
Tabela C.2. Valores de absorvância para soluções contendo etanol e cloreto de sódio.	220
Tabela C.3. Parâmetros e coeficiente de determinação da curva de calibração que relaciona a absorvância com a concentração de etanol utilizada para amostras com NaCl.	221

LISTA DE ABREVIATURAS

<i>BJCP</i>	<i>Beer Judge Certification Program</i>
<i>CTA</i>	Triacetato de celulose
<i>DI</i>	Diálise
<i>DO</i>	Destilação osmótica
<i>FCV</i>	Fator de Concentração Volumétrico
<i>FTIR-ATR</i>	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – Refletância Total Atenuada
<i>GC</i>	Cromatografia gasosa
<i>HPLC</i>	Cromatografia líquida de alta eficiência
<i>HS</i>	<i>Headspace</i>
<i>LD</i>	Limite de detecção
<i>LQ</i>	Limite de quantificação
<i>MSR</i>	Método de superfície de resposta
<i>OD</i>	Osmose direta
<i>OI</i>	Osmose inversa
<i>PCE</i>	Polarização por concentração externa
<i>PCI</i>	Polarização por concentração interna
<i>SA</i>	Solução de alimentação
<i>SEM</i>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<i>SO</i>	Solução osmótica
<i>SPME</i>	Micro extração em fase sólida
<i>TFC</i>	<i>Thin-film composite</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

<i>A</i>	Coefficiente de permeabilidade de água ($\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$)
<i>a_w</i>	Atividade de água
<i>B</i>	Coefficiente de permeabilidade do soluto ($\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$)
<i>C</i>	Concentração mássica ou molar da solução (g L^{-1} ou mol L^{-1})
<i>D</i>	Coefficiente de difusão do soluto ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
<i>d</i>	Diâmetro hidráulico do canal de escoamento (cm)
<i>E</i>	Erro médio (%)
<i>i</i>	Fator de Van't Hoff (constante de dissociação do soluto)
<i>J_w</i>	Fluxo de água ($\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$)
<i>J_s</i>	Fluxo inverso de soluto ($\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$)
<i>k_s</i>	Constante de Norrish
<i>k</i>	Coefficiente de transferência de massa (m s^{-1})
<i>K</i>	Resistência da camada suporte à difusão do soluto (m s^{-1})
<i>l</i>	Espessura da membrana (μm)
<i>pK_a</i>	Constante de acidez do ácido
<i>R</i>	Constante universal dos gases ($\text{bar L mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
<i>Re</i>	Reynolds
<i>R_{obs}</i>	Rejeição salina observada (%)
<i>S</i>	Parâmetro estrutural da membrana (m)
<i>T</i>	Temperatura (K)
<i>VT</i>	Velocidade tangencial de escoamento (cm s^{-1})
<i>x</i>	Fração molar de componente
<i>y_{exp}</i>	Valor de variável obtida no experimento

y_{pred}	Valor de variável calculado por modelo
γ	Coefficiente de atividade
Δp	Diferença de pressão hidráulica (bar)
$\Delta\pi$	Diferença de pressão osmótica (bar)
E	Porosidade da membrana
π	Pressão osmótica (bar)
ρ	Densidade do fluido escoando (g cm^{-3})
σ	Coefficiente de reflexão da membrana
τ	Tortuosidade da membrana
v	Velocidade de escoamento dentro do canal (cm s^{-1})
\bar{V}	Volume molar do solvente da solução (L mol^{-1})
μ_i^0	Potencial químico da fase i no estado padrão
μ	Viscosidade dinâmica ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)
μ_i	Potencial químico da fase i

Índices

1	Fase (solução) ou condição 1
2	Fase (solução) ou condição 2
w	Água
b	Bulk (seio da solução)
e	Etanol
int	Interface
m	Membrana
n	Normalizado
p	Permeado

<i>s</i>	Sal ou soluto
<i>SA</i>	Solução de alimentação
<i>SO</i>	Solução osmótica

CAPÍTULO 1

Introdução

O aumento da demanda por produtos e serviços, característico dos tempos atuais, tem exigido um aumento na produção e na diversificação destes. O setor de alimentos é um dos segmentos que mais cresce no Brasil, sendo exemplo da busca por novas tecnologias e oportunidades para satisfazer o mercado.

Entre os produtos alimentícios, se destacam as bebidas alcoólicas como o vinho e a cerveja, por apresentarem o maior consumo entre os alimentos líquidos. A produção de cerveja possui uma importante posição estratégica na indústria alimentícia mundial, uma vez que totalizou 200 bilhões de litros produzidos no ano de 2015, com quase 92% sendo produzidos em quarenta principais países produtores. O Brasil tornou-se em 2010 o terceiro maior produtor mundial da bebida, ficando atrás somente da China e dos Estados Unidos.

Da mesma forma, o consumo das bebidas sem álcool, provenientes das tradicionais alcoólicas, também tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, devido principalmente às novas leis de trânsito, que regulam o ato de dirigir sob o efeito do álcool. O aumento no número de pessoas convertidas a religiões que proíbem o consumo de bebidas alcoólicas e o aumento da preocupação com a saúde também são apontadas como causas do aumento da procura por vinhos e cervejas sem álcool.

As técnicas de obtenção de cervejas não alcoólicas podem ser classificadas em rotas biológicas, nas quais a geração de etanol é minimizada durante as etapas de produção da cerveja, e em rotas físicas, nas quais o etanol gerado é removido de uma cerveja tradicional utilizando

técnicas de separação. Técnicas de separação por membranas como a osmose inversa (OI), a diálise (DI) e a destilação osmótica (DO) têm sido investigadas para a remoção do etanol de cervejas com resultados promissores, principalmente devido às baixas temperaturas utilizadas nos processos, que não afetam a qualidade da cerveja como as outras técnicas térmicas tradicionalmente utilizadas.

A osmose direta (OD) é uma técnica de membranas que tem passado por melhorias significativas nas últimas décadas, sendo utilizada principalmente na recuperação/extração de água de fontes salinas, efluentes, correntes de processo, e na concentração de sucos. Os bons resultados observados mostram um potencial de aplicação na remoção de etanol de soluções aquosas, o que torna a técnica interessante tanto para a desalcoolização de bebidas como para outros processos que requerem essa separação, como a remoção de etanol do caldo fermentativo para produção de biocombustível. No entanto, até o momento, nenhum estudo relacionado à utilização da OD na remoção de etanol de soluções aquosas ou bebidas foi apresentado na literatura.

Neste contexto, verifica-se a importância do estudo nessa área, uma vez que o seu desenvolvimento abrange o conhecimento científico, industrial e social. Os objetivos deste trabalho são apresentados nas próximas seções.

1.1 Objetivos da tese de doutorado

O principal objetivo dessa tese de doutorado é estudar a viabilidade de utilização da técnica de osmose direta para a desalcoolização de cervejas e contribuir para a compreensão dos fenômenos relacionados ao transporte de solvente/solutos através de uma membrana semipermeável operando por osmose. Uma vez que osmose direta tem sido utilizada para a extração/remoção de água, é imperativo que para o caso de remoção preferencial de etanol de uma solução o processo deva ser estudado e compreendido. Nesse contexto, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- (i) avaliar a características das membranas comerciais de osmose direta e definir a sua aplicabilidade na remoção de etanol de soluções aquosas;

- (ii) avaliar a influência de parâmetros de processo, como a concentração e pH das soluções, a temperatura, a velocidade de escoamento e o tipo de membrana no desempenho do processo de remoção de etanol de soluções aquosas;
- (iii) verificar as possíveis limitações técnicas que podem influenciar no desempenho do processo, como as alterações nas propriedades da membrana ao longo da sua utilização, a formação de *fouling* e a necessidade do uso de diafiltração para facilitar a remoção do etanol;
- (iv) comparar a cerveja sem álcool obtida pela técnica de osmose direta com a sua correspondente alcoólica.

1.2 Estrutura do trabalho

O trabalho inicia apresentando no Capítulo 2 os fundamentos teóricos e a revisão bibliográfica dos assuntos diretamente relacionados a esta pesquisa. Separadamente, são abordados os temas cerveja, cerveja sem álcool e osmose direta.

No Capítulo 3 são apresentados, de maneira geral, os materiais e os métodos utilizados nos estudos realizados ao longo da pesquisa. Os detalhes são providos em cada um dos estudos.

No Capítulo 4 são apresentadas as características morfológicas, química e de desempenho de membranas comerciais de osmose direta.

Nos Capítulos 5, 6, 7 e 8 são demonstrados a influência de variáveis de operação como velocidade de escoamento tangencial, concentração e temperatura da solução osmótica, tipo de agente osmótico, tipo de membrana e pH da solução osmótica sobre variáveis de resposta do processo, como fluxo permeado total, fluxo de etanol e fluxo inverso de soluto.

No Capítulo 9 é apresentado um estudo sobre a desalcoolização de uma cerveja comercial comparando o produto obtido com a cerveja correspondente alcoólica com relação a características físico-químicas e perfil de aromas obtido.

Finalmente, no Capítulo 10, os resultados obtidos em cada um dos estudos são retomados e discutidos em conjunto para obter maior esclarecimento sobre o uso da osmose

direta na desalcoolização de cerveja. Ainda, são apresentadas as considerações finais e as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

Fundamentos teóricos e revisão bibliográfica

Neste capítulo são apresentadas informações a respeito dos temas abordados neste estudo, incluindo os fundamentos teóricos e a revisão bibliográfica dos principais trabalhos publicados relacionados à produção de cerveja, cerveja sem álcool e à técnica de osmose direta. Os aspectos históricos, econômicos e de produção de cerveja são abordados na Seção 2.1, que introduz também um artigo de revisão bibliográfica publicado sobre a utilização dos processos de separação por membranas na indústria cervejeira. Os principais aspectos comerciais e de produção de cerveja sem álcool são abordados na Seção 2.2. A osmose direta, objeto de destaque neste trabalho, é apresentada na Seção 2.3, com os fundamentos da técnica e as principais aplicações. Por fim, são expostas na Seção 2.4 algumas considerações sobre o uso da osmose direta na remoção de etanol de soluções aquosas e a proposição de questões de pesquisa elaboradas a partir do estudo da revisão bibliográfica.

2.1 A cerveja

A história da cerveja é bastante antiga, mas na realidade não há nenhuma certeza quanto à sua origem. Sabe-se que no antigo Egito os faraós consumiam a bebida, há aproximadamente 6000 anos a.C. Os sumérios são considerados pioneiros na elaboração da cerveja, sucedidos por outros povos que popularizaram a bebida (mistura de cevada ou outro tipo de cereal, água e algum tipo de suco). Os aspectos de produção e de comercialização eram regulamentados e controlados pelo governo; quanto mais elevado o status social maior era o consumo da cerveja. Na Idade Média, os conventos assumiram o controle sobre a produção da cerveja, uma vez que

detinham os manuscritos que ensinavam os métodos de fabricação. Com o aumento da demanda surgiram cervejarias independentes, que contribuíram para o estudo das técnicas de produção e para a evolução do produto final obtido (HORNSEY, 1999; PRIEST; STEWART, 2006). No Brasil, a cerveja foi trazida pela família real Portuguesa para consumo próprio, e em 1834, deu-se início à produção da primeira cerveja nacional, no Rio de Janeiro (SANTOS, 2003).

2.1.1 Aspectos econômicos da cerveja

A produção de cerveja possui uma importante posição estratégica na indústria alimentícia mundial. Em 2015, foram produzidos aproximadamente 200 bilhões de litros de cerveja, representando um aumento de 6,5% sobre o ano de 2010. A região asiática apresenta a maior produção dos últimos anos, tendo uma fatia de 37% do mercado global, enquanto a América Latina e a Europa Ocidental mantêm a segunda e terceira posições, com 16% e 14%, respectivamente (EUROMONITOR, 2016).

O Brasil é o país que lidera a produção na América Latina. Em 2010, tornou-se o terceiro maior produtor mundial de cerveja, com a produção de 12,8 bilhões de litros, atrás de China e Estados Unidos (EUROMONITOR, 2016). O mercado brasileiro encontra-se dominado por grandes cervejarias – AB InBev, BrasilKirin, Heineken e Grupo Petrópolis – que juntas correspondem a mais de 98% do mercado; o restante do mercado é composto por cervejarias artesanais e micro cervejarias (LIMA; CRESPO, 2011; SEBRAE, 2015). Apesar de ter uma fatia pouco expressiva, as cervejarias artesanais têm obtido valorização nos últimos anos, a ponto de muitas delas estarem dando origem a microcervejarias. Elas estão conquistando um mercado diferenciado daquele das grandes marcas, numa concorrência indireta que tende a aumentar na medida em que o público começa a buscar novos produtos e, desta forma, o mercado de cervejas especiais e *Premium* aumenta. Esse fato é diagnosticado até pelas grandes cervejarias, que estão atualmente investindo nesse novo segmento que representa 5% das cervejas vendidas e aumenta cerca de 20% ao ano (CERVESIA, 2011).

Em termos de consumo per capita, o Brasil ocupa a 27ª colocação com 69 L de cerveja por ano. O número é bastante baixo comparado à República Tcheca, por exemplo, primeira colocada com 149 L consumidos por cada habitante no ano de 2015 (EUROMONITOR, 2016).

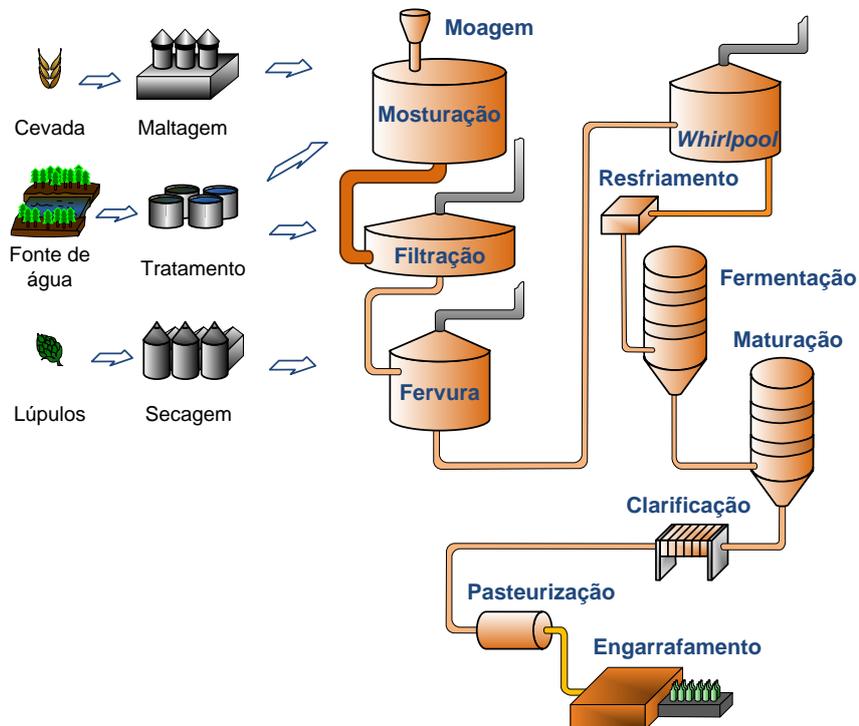
2.1.2 Fundamentos do processo de produção da cerveja

Os principais ingredientes usados na produção de cerveja são água, cevada maltada e lúpulo. As leveduras são utilizadas para promover a fermentação. Apesar da utilização de outros cereais na elaboração, a cevada maltada tem sido o principal cereal escolhido, porque além de apresentar casca com capacidade de formar um leito filtrante, possui elevada quantidade de amido e alto conteúdo de enzimas que degradam o amido em açúcares fermentáveis para as leveduras (BAMFORTH, 2006). O lúpulo, inicialmente utilizado por apresentar propriedades antissépticas, acrescenta um gosto amargo que equilibra a doçura do malte, sendo atualmente um insumo indispensável na indústria cervejeira (HORNSEY, 1999).

O processo de produção de cerveja consiste de uma série de etapas que tem o objetivo principal de converter a fonte de amido em um líquido açucarado chamado mosto ou extrato e converter os açúcares deste mosto em álcool pela fermentação com leveduras. Essas etapas incluem reações químicas e bioquímicas que ocorrem durante a mosturação, fervura, fermentação e maturação, que são alternadas com operações de separações sólido-líquido, como a separação do mosto, clarificação do mosto e clarificação da cerveja pronta (FILLAUDEAU; BLANPAIN-AVET; DAUFIN, 2006).

O processo tradicional de produção da cerveja é representado esquematicamente na Figura 2.1, podendo apresentar variações de acordo com o tamanho da indústria e seus objetivos (produção em larga escala, artesanal, etc.). Inicialmente, o cereal é moído para expor o conteúdo amiláceo de seu interior; preferencialmente, as cascas são apenas rompidas e não trituradas, uma vez que as mesmas servirão como meio filtrante na etapa posterior à mosturação. Os cereais moídos são encaminhados para a tina de mosturação que contém água quente. A mistura, chamada de “*mash*” é aquecida gradativamente, podendo-se utilizar degraus de temperatura dentro da faixa de 40 a 78 °C para ativar determinadas enzimas presentes no malte; as duas principais enzimas presentes no malte são a alfa-amilase e a beta-amilase, responsáveis pela quebra de carboidratos complexos e insolúveis (amilose e amilopectina) em outros mais simples e menores, fermentáveis ou não, pelas leveduras da fermentação.

Figura 2.1. Desenho esquemático do processo produtivo da cerveja.



A conversão do amido ocorre em um período de 60 a 90 minutos e, após esta etapa, o mosto pode ser separado dos grãos. Na tina de filtração, um fundo falso é utilizado para suportar as cascas, que formam um meio filtrante para o mosto. O mosto é recirculado nessa tina até obter a limpidez desejada, quando é então removido. Os grãos são lavados com água na temperatura de 78 °C para aumentar a recuperação de açúcares. Após a filtração, na tina de fervura, o mosto é fervido por um período de 60 a 90 minutos. Nessa etapa, os lúpulos são adicionados para liberar os óleos essenciais que compõem parte do aroma e sabor da cerveja. Além da evaporação da água adicionada para lavar os grãos, concentrando o mosto, a alta temperatura inativa as enzimas, esteriliza o mosto e faz com que proteínas e outros compostos coagulem. Da etapa de fervura, o mosto segue para um novo recipiente, no qual a entrada de forma tangencial à superfície do recipiente provoca um movimento circular do líquido, criando um vórtice, *whirlpool*, que aglomera as proteínas e o material particulado no centro do tanque. O mosto é separado e segue para a etapa de resfriamento, que deve ser realizada o mais rápido possível para evitar a sua oxidação em altas temperaturas (BAMFORTH, 2006; BRIGGS et al., 2004; PRIEST; STEWART, 2006).

Ao entrar nos tanques de fermentação, o mosto já frio é oxigenado e adicionado de leveduras que serão responsáveis pela conversão dos açúcares fermentáveis em álcool e dióxido

de carbono. A temperatura e o tempo de fermentação dependem geralmente do tipo de cerveja produzido, variando de 7 a 14 °C por 8 a 20 dias para as *lagers* e de 15 a 22 °C por 3 a 4 dias para as *ales* (BRIGGS et al., 2004; PRIEST; STEWART, 2006). Uma etapa de maturação em temperaturas mais baixas pode ser realizada para o refinamento dos aromas e para uma melhor clarificação da cerveja. Após o processo de maturação, a cerveja é geralmente clarificada antes da pasteurização ou do engarrafamento. A pasteurização da cerveja é responsável pela estabilização microbiológica da cerveja, possibilitando maior tempo de vida útil (BAMFORTH, 2006; BRIGGS et al., 2004; PRIEST; STEWART, 2006).

Além da água, os únicos componentes que apresentam composição maior que 1 g L⁻¹ são alguns carboidratos não fermentados pelas leveduras, etanol, dióxido de carbono e glicerol (HUGHES; BAXTER, 2001; PREEDY, 2009). Os demais componentes são representados por diversas classes de compostos químicos provenientes das matérias-primas ou produzidos durante a etapa de fermentação/maturação, como sais inorgânicos, compostos nitrogenados, ácidos orgânicos, álcoois superiores, aldeídos, ésteres, compostos sulfurosos, óleos e compostos vitamínicos. A concentração e a quantidade aproximadas de compostos em cada classe são mostradas na Tabela 2.1 (BUIATTI, 2009; HUGHES; BAXTER, 2001).

Tabela 2.1. Composição aproximada de uma cerveja típica.

Substância	Concentração	Unidade	Número de compostos
Água	90 - 94	%	1
Etanol	3 - 5	% v/v	1
Carboidratos	1 - 6	% w/v	~100
Dióxido de carbono	3,5 - 4,5	g L ⁻¹	1
Sais inorgânicos	500 - 4000	mg L ⁻¹	~25
Nitrogênio total	300 - 1000	mg L ⁻¹	~100
Ácidos orgânicos	50 - 250	mg L ⁻¹	~200
Álcoois superiores	100 - 300	mg L ⁻¹	80
Aldeídos	30 - 40	mg L ⁻¹	~50
Ésteres	25 - 40	mg L ⁻¹	~150
Compostos sulfurosos	1 - 10	mg L ⁻¹	~40
Compostos de lúpulo	20 - 60	mg L ⁻¹	>100
Compostos vitamínicos	5 - 10	mg L ⁻¹	13

Fonte: (BUIATTI, 2009).

Considerando a elevada quantidade de compostos, a cerveja possui alta complexidade de aroma, corpo, sabor e cor, o que a torna bastante peculiar com relação a outras bebidas. Ainda, diferentes estilos de cerveja podem ter características e composição diferentes, o que resulta em 23 estilos classificados pela BJCP (*Beer Judge Certification Program*), alguns contando com seis subestilos.

As etapas da produção da cerveja teoricamente não necessitam de um grau de tecnologia avançado, e de fato, as indústrias mais tradicionais, como as que seguem as tendências alemãs e belgas, continuam a produzir de modo artesanal, incluindo pouca tecnologia no processo. Entretanto, conforme a escala de produção é aumentada, o tempo de cada etapa deve ser invariavelmente reduzido e a eficiência do processo aumentada para manter o preço do produto competitivo. Além de pesquisar a melhoria das técnicas convencionais utilizadas, as indústrias de grande porte têm buscado alternativas tecnológicas, principalmente com os objetivos de transformar o processo de produção da cerveja em um processo contínuo e de aumentar a vida útil do produto. Dentro dessas novas tecnologias, os processos de separação por membranas são alternativas de interesse, uma vez que podem ser utilizados em diversas etapas do processo produtivo, como será apresentado na Seção 2.1.3.

2.1.3 Os processos de separação por membranas na indústria da cerveja

Os processos de separação por membranas têm obtido bastante destaque nas últimas décadas, sendo utilizados em inúmeras operações de separação. Na indústria cervejeira, as técnicas de membranas têm sido estudadas em diversas operações de separação sólido-líquido, mas o tradicionalismo da indústria e algumas limitações técnicas apresentadas, como a ocorrência de incrustações (*fouling*), e em consequência a redução drástica do desempenho, têm limitado a sua maior implantação.

Além das separações sólido-líquido, os sistemas com membranas podem ser utilizados na separação de componentes específicos, como na remoção do etanol para a produção de cerveja sem álcool e na purificação do dióxido de carbono gerado na etapa de fermentação para posterior reutilização. Neste amplo contexto, e com o objetivo de mostrar quais são as aplicações já existentes, o estado da arte e as possíveis aplicações, um artigo de revisão bibliográfica foi escrito e publicado na revista *Food and Bioprocess Technology* (Springer Publishing, EUA) (AMBROSI; CARDOZO; TESSARO, 2014).

As aplicações apresentadas no artigo publicado, evidenciaram que o processo de desalcoholização de cervejas utilizando membranas é uma importante área a ser abordada e estudada, e foi selecionada perante as outras devido à carência de estudos relacionados à utilização da tecnologia de membranas nessa aplicação. Além disso, outros motivos podem ser citados, como a atual tendência de crescimento do mercado de cervejas *Premium* e a possibilidade de aplicação de membranas na desalcoholização de outras bebidas tradicionalmente alcoólicas, como o vinho, e em distintos processos de remoção de etanol de soluções aquosas, como caldos fermentativos para produção contínua de biocombustível e em processos da indústria farmacêutica.

2.2 Cerveja sem álcool

A diferença de teor alcoólico entre uma cerveja tradicional alcoólica e uma cerveja sem álcool é geralmente regulada pela legislação de cada país de acordo com a classificação feita quanto à concentração de etanol presente no produto. Enquanto alguns países como os Estados Unidos adotam o termo cerveja com baixo teor alcoólico (*low-alcohol beer*), no Brasil só existe a classificação de cerveja em alcoólicas e não alcoólicas. De acordo com o Decreto n° 6.871 de 4 de junho de 2009 (Art 38), é considerada cerveja sem álcool aquela que possui conteúdo em álcool menor ou igual a meio por cento em volume (<0,5% vol.) (BRASIL, 2009).

A história da cerveja sem álcool se confunde com a da cerveja tradicional, mas pode-se notar que a sua produção esteve diretamente associada a épocas de proibição da fabricação e venda de bebidas alcoólicas, ocorrida nos Estados Unidos, Canadá e alguns países europeus no início do século XX (HEATH, 1995). Historicamente, foram diversas as razões para que o consumo de bebidas sem álcool ou com teor alcoólico reduzido aumentasse, como as guerras mundiais, que causaram escassez de matérias-primas, o aumento no número de pessoas convertendo-se a religiões que banem o consumo de álcool, e, atualmente, a maior preocupação com a saúde e as novas e rígidas leis de trânsito.

Dessa forma, a produção de cerveja sem álcool tem grande relevância no mercado, obtendo significativo crescimento nos últimos anos e ganhando espaço inclusive sobre a cerveja tradicional (BOUCKLEY, 2014). Enquanto em países como Alemanha, Estados Unidos e Espanha a cerveja sem álcool representa uma fatia de mercado de mais de 5%, no Brasil ela ainda representa menos de 1% (PORTO, 2010). É evidente a disponibilidade de espaço para

crescimento do mercado, e um dos maiores desafios do setor de produção de cerveja sem álcool é a manutenção das características de sabor e aroma presentes em uma cerveja com álcool.

2.2.1 Fundamentos da produção de cerveja sem álcool

Teoricamente, a única diferença que uma cerveja sem álcool deveria apresentar com relação a uma cerveja correspondente alcoólica é a inexistência do etanol. Entretanto, as diferentes estratégias existentes para a produção de cervejas não alcoólicas ou com baixo teor de álcool podem levar a produtos com características bastante diferentes. As estratégias costumam ser classificadas em rotas biológicas, nas quais as etapas de produção são modificadas para limitar a formação do etanol, e rotas físicas, nas quais o etanol é removido da cerveja pronta usando uma técnica de separação. As principais técnicas de ambas as classificações são detalhadas a seguir.

Rotas biológicas

Nas rotas biológicas de produção de cerveja sem álcool, a geração de etanol é evitada modificando uma ou mais etapas da produção da cerveja, seja utilizando ingredientes diferenciados ou alterando as condições operacionais do processo. Essas rotas são bastante aceitas pelas cervejarias na produção de cervejas sem álcool, uma vez que não há a necessidade de equipamentos extras. Entretanto, o controle sobre as etapas modificadas deve ser bastante eficaz para evitar a geração do etanol. Com relação à qualidade organoléptica, a falta de compostos que seriam formados exclusivamente durante a fermentação completa e o sabor mais parecido com o mosto (adocicado) são características presentes no produto (BRÁNYIK et al., 2012; CATARINO; MENDES, 2011a; MONTANARI et al., 2009; SOHRABVANDI et al., 2010).

As principais modificações que podem ser realizadas para minimizar a produção de etanol incluem a mosturação em altas temperaturas, a utilização de cepas de leveduras especiais, fermentação limitada e a fermentação controlada, brevemente descritas a seguir.

Mosturação em altas temperaturas

A mosturação em altas temperaturas (68 a 75 °C) inibe a atividade das enzimas beta-amilase, responsáveis pela conversão de maior parte da amilose e amilopectina (componentes do amido) em açúcares fermentescíveis. Assim, a ação das enzimas alfa-amilase é favorecida,

que consiste na conversão de parte do amido em açúcares menos fermentáveis pelas leveduras. O mosto “modificado” é fermentado, produzindo um baixo teor de álcool (MULLER, 1991). A vantagem da utilização desse processo é a facilidade de operação, uma vez que apenas uma variável (temperatura) é alterada. As cervejas produzidas por esta técnica podem apresentar instabilidade microbiológica e sensorial (HORNSEY, 1999; SOHRABVANDI et al., 2010).

Utilização de cepas de leveduras especiais

O uso de cepas de levedura com capacidade de fermentação limitada como a *Saccharomyces ludgwiggi* faz com que parte dos açúcares (como a maltose nesse caso) não seja fermentada, gerando menor quantidade de etanol. Cepas de *Saccharomyces cerevisiae* modificadas geneticamente para não produzir quantidades apreciáveis de etanol também podem ser utilizadas. As *Saccharomices rouxii* consomem parte do etanol produzido na fase estacionária quando em condições aeróbicas, podendo ser aplicadas na produção de cervejas com baixo teor de álcool (SOHRABVANDI et al., 2010). Instabilidade microbiológica e sensorial também são perceptíveis nas cervejas produzidas por essa técnica (HORNSEY, 1999).

Fermentação limitada

Na fermentação limitada utilizam-se altas ou baixas temperaturas para inibir e inativar as leveduras ainda na etapa inicial da fermentação. O resfriamento é geralmente utilizado na produção de cervejas tipo *lager*, as quais já se encontram em baixas temperaturas de fermentação. O aquecimento é pouco utilizado por causa da possibilidade de provocar alterações indesejáveis devido às altas temperaturas (HORNSEY, 1999; SOHRABVANDI et al., 2010).

Fermentação controlada

Na fermentação controlada o processo é controlado utilizando baixas temperaturas (geralmente de 0 a 4 °C) por um período de 24 a 48 horas. Em baixas temperaturas há a vantagem de menor geração de aromas indesejáveis (*off-flavors*) pelas leveduras. Entretanto, a atividade das leveduras é drasticamente reduzida, sendo necessário adicionar maior quantidade de células e manter o caldo fermentativo em constante recirculação (HORNSEY, 1999; SOHRABVANDI et al., 2010).

Rotas físicas

Nas rotas consideradas físicas, o etanol produzido na fermentação é removido da cerveja utilizando uma etapa extra ao processo de produção. Os processos térmicos, mais conhecidos e utilizados, conseguem remover praticamente todo o etanol da cerveja, mas podem provocar alterações nas propriedades e características do produto. Para evitar alterações provocadas pela temperatura, processos de separação por membranas têm sido estudados e utilizados, mas com algumas limitações relacionadas à seletividade das membranas aos compostos aromáticos.

As principais técnicas de remoção do etanol da cerveja são a evaporação, a evaporação/destilação a vácuo, a diálise (DI), a osmose inversa (OI) e a destilação osmótica (DO), descritas brevemente a seguir.

Evaporação

A evaporação é uma técnica simples que pode ser realizada na pressão ambiente, na qual a cerveja é mantida em temperatura pouco acima da temperatura de ebulição do etanol para promover a sua evaporação; esta prática provoca um grande impacto térmico sobre a cerveja, além de remover praticamente todos os compostos aromáticos junto com o etanol (BRÁNYIK et al., 2012; HORNSEY, 1999; SOHRABVANDI et al., 2010).

Evaporação/destilação a vácuo

Alguns equipamentos como os evaporadores de filme fino têm sido utilizados para diminuir o tempo de residência da cerveja em alta temperatura, diminuindo o impacto térmico e aumentando a eficiência (BRÁNYIK et al., 2012). Além disso, vácuo pode ser utilizado para reduzir a temperatura de evaporação (30 a 48°C, por exemplo). Para reduzir ainda mais as alterações térmicas, sugere-se que a diferença de temperatura entre a cerveja que entra no evaporador e a que sai seja a menor possível (HORNSEY, 1999). Os vapores coletados podem ser condensados e destilados novamente para remover o etanol, sendo reintroduzidos na cerveja desalcooolizada (BRÁNYIK et al., 2012; SOHRABVANDI et al., 2010).

Diálise

A diálise é uma técnica de separação por membranas na qual um gradiente de concentração induz o fluxo seletivo de componentes entre duas soluções de diferentes composições separadas por uma membrana permeável somente a certas moléculas. A seletividade com relação a um soluto específico depende do tamanho dos poros, que podem

variar de 0,003 a 0,01 μm , e das propriedades da membrana, como a espessura e a porosidade (DE CASTRO; CAPOTE; ÁVILA, 2008). O processo de desalcoolização ocorre em baixas temperaturas (geralmente de 1 a 6 $^{\circ}\text{C}$) e quase que exclusivamente por meio da difusão do etanol da cerveja para o fluido dialisante, sendo o etanol continuamente removido do dialisante usando destilação. Entretanto, deve-se considerar a passagem de componentes de baixa massa molar, como álcoois superiores e ésteres, para o fluido dialisante. Geralmente, aplica-se uma pressão menor que 1 bar no lado da alimentação para compensar a pressão osmótica, suprimir o transporte de água do fluido dialisante para a cerveja e aumentar o transporte de etanol na direção do dialisante (PETKOVSKA; LESKOSEK; NEDOVIC, 1997a).

Osmose inversa

A osmose inversa é uma técnica de separação por membranas na qual solutos de baixa massa molar são separados do solvente utilizando como força-motriz uma pressão hidráulica substancialmente maior do que a pressão osmótica da solução. Na desalcoolização da cerveja, moléculas menores como água e parte do etanol passam através da membrana e a cerveja é concentrada com relação aos componentes que são retidos. Dessa forma, o produto deve ser diluído no final do processo para ajustar o teor de álcool e dos outros componentes (CATARINO et al., 2007; PILIPOVIK; RIVEROL, 2005).

Pervaporação

A pervaporação é uma técnica de separação por membranas que utiliza a diferença de pressão de vapor parcial dos componentes entre os dois lados da membrana como força motriz do processo. A permeação seletiva de um dado componente pode ocorrer pela aplicação de vácuo no lado do permeado, e no caso da remoção preferencial do etanol da solução, utiliza-se uma membrana hidrofóbica. Por causa da afinidade da membrana com outros componentes de aroma da cerveja, ocorre a remoção quase completa deles juntamente com o etanol (BRÜSCHKE, 1990). Por isso, a técnica tem sido utilizada na extração de aromas da cerveja antes da etapa da desalcoolização, sendo os componentes separados do etanol por destilação e reintroduzidos à cerveja sem álcool no final do processo (CATARINO; FERREIRA; MENDES, 2009; CATARINO, 2010).

Destilação osmótica

A destilação osmótica corresponde a uma técnica de separação por membranas utilizada para separar componentes com diferentes volatilidades. Na desalcoolização da cerveja, esta é colocada em contato com um dos lados de uma membrana semipermeável microporosa e hidrofóbica, enquanto que outra solução (solução extratora) é colocada em contato com o outro lado da membrana. A diferença de pressão de vapor entre os componentes presentes na solução de alimentação e os da solução extratora é responsável pela separação do etanol, uma vez que somente os compostos com alta pressão de vapor passam através da membrana. Uma pequena diferença de temperatura (menor que 2 °C) é responsável pelo fornecimento de calor latente de vaporização aos componentes, permitindo a sua vaporização e a passagem pela membrana (HOGAN et al., 1998).

2.2.2 Considerações sobre o uso de processos de separação por membranas na remoção de etanol

Considerando as técnicas de remoção de etanol de cervejas apresentadas, observa-se que as primeiras publicações correspondem a patentes, datadas do início da década de 1980, e fazem referência à técnica de diálise (“Adjusting alcohol and extract content in beer - by dialysis against rinsing agent using hollow fibre membrane”, 1981; AKZO, 1979).

Em 1982, Moonen e Niefind (1982) apresentaram o uso de uma unidade industrial de diálise para a remoção de 40% do etanol de uma cerveja contendo 5% vol. de etanol. A cerveja com menor teor alcoólico não mostrou alterações significativas nas características de estabilidade de espuma, cor e aroma, mesmo apesar de ter sido relatada a passagem de compostos aromáticos para a solução dialisante. Entretanto, alguns autores observaram desvantagens na utilização da técnica, como a elevada utilização de água, o elevado tempo de processo e a perda de compostos importantes da cerveja (LESKOŠEK; MITROVIĆ; NEDOVIĆ, 1995; LESKOŠEK; MITROVIĆ, 1992).

Nos estudos publicados que relatam a utilização da diálise na desalcoolização da cerveja foram utilizadas apenas membranas hidrofílicas de celulose (*Cuprophane*), devido possivelmente à disponibilidade no mercado (BARTH, 1989; MOONEN; NIEFIND, 1982; TILGNER; SCHMITZ, 1987). Atualmente, vários outros polímeros têm sido utilizados na fabricação de membranas de diálise, como poliamidas, polissulfonas, policarbonatos,

copolímeros de acrilonitrila e cloreto de vinila, poliacetais, poliacrilatos, complexos de polieletrólitos, álcoois polivinílicos reticulados, entre outros. (DE CASTRO; CAPOTE; ÁVILA, 2008). Entretanto, não se observam estudos utilizando membranas fabricadas com esses materiais para a remoção de etanol de soluções aquosas.

Também foi na década de 1980 que patentes referenciando a utilização da osmose inversa para a desalcoolização da cerveja foram publicadas (LIGHT, 1986; LIGHT et al., 1986). O uso de dois estágios foi proposto para reduzir o conteúdo alcoólico de uma cerveja com 4% vol. para 1% vol., sendo cada estágio responsável por remover 50% do teor de etanol inicial (LIGHT, 1986; LIGHT et al., 1986). Pilipovik e Riverol (2005) e Catarino et al. (2007) mostraram a possibilidade de obter conteúdo alcoólico levemente inferior a 0,5% vol. utilizando o modo de diafiltração, que consiste na adição de água desmineralizada e desoxigenada, ou água recuperada do processo, na cerveja concentrada, provocando um arraste do etanol da cerveja e ajustando o seu teor na cerveja desalcoolizada. Depois da desalcoolização, a cerveja pode ser ajustada com relação ao teor alcoólico ou a um ajuste mais fino do sabor, pela adição de água desmineralizada ou mesmo da própria cerveja tradicional (BRÁNYIK et al., 2012). Ainda, se a diluição for realizada antes da desalcoolização, os problemas com incrustações das membranas podem ser reduzidos (CATARINO et al., 2007).

As membranas utilizadas na desalcoolização da cerveja por osmose inversa são geralmente de estrutura assimétrica, com camada seletiva de acetato de celulose, poliamida ou poli-imida, dispostas em módulos de diferentes arranjos (plano, tubular, espiral) (LIGHT et al., 1986). Essas membranas são comumente utilizadas na indústria para o tratamento de água, que é a maior área de aplicação da técnica. Uma vez que a separação dos compostos não ocorre por exclusão de tamanhos, a afinidade entre os componentes da solução de alimentação e a membrana é importante na escolha do material/membrana a ser utilizado. Membranas de poliamida possuem maior retenção aos compostos de aroma do que as membranas de acetato de celulose, devido principalmente ao seu menor grau de polaridade. Membranas altamente polares, como as de acetato de celulose fazem com que os compostos orgânicos polares se concentrem em maior quantidade na superfície da membrana, levando conseqüentemente à maior permeação desses solutos (CATARINO; MENDES, 2011b; LOPEZ et al., 2002).

Na osmose inversa, o fluxo permeado (água, etanol e compostos aromáticos) aumenta com o aumento da pressão e da temperatura, e altas velocidades tangenciais de escoamento

devem ser utilizadas para reduzir a polarização por concentração e a deposição de material sobre a superfície da membrana. Temperaturas substancialmente baixas (em torno de 10 °C) devem ser utilizadas para melhorar a retenção de compostos voláteis, o que reduz o impacto térmico sobre a cerveja. Uma das limitações da técnica, assim como na diálise, é a baixa seletividade das membranas com relação aos compostos voláteis. Perda considerável de compostos voláteis foi relatada, sendo que de 70-80% de álcoois superiores e 80-90% de ésteres foram perdidos durante o processo de desalcoolização por osmose inversa (BRÁNYIK et al., 2012; CATARINO et al., 2007; KAVANAGH et al., 1991; STEIN, 1993).

Apesar de não estar mencionado na literatura, a utilização da OI para a desalcoolização pode gerar alguns problemas devido à alta pressão que deve ser aplicada para vencer a pressão osmótica da cerveja. O alto consumo de energia é um deles, pois pode elevar os custos de produção substancialmente. Ainda, as altas pressões de bombeamento aumentam a temperatura do fluido, sendo necessário utilizar sistemas de refrigeração robustos para manter a temperatura em valores aceitáveis. A formação acelerada de incrustações sobre a superfície da membrana também pode ser um fator limitante, pois pode reduzir o desempenho do processo e necessitar de paradas frequentes para limpezas químicas do sistema/membranas. A incrustação (*fouling*) de membranas de osmose inversa é um problema recorrente, principalmente nos casos em que soluções aquosas com alta concentração de solutos são processadas (GURAK et al., 2010; MADAENI; MANSOURPANAH, 2004). Outra limitação é a permeação do dióxido de carbono dissolvido na cerveja, que deverá ser totalmente reinjetado até se obter a concentração desejada (PRIEST; STEWART, 2006).

Na diálise, as pressões de bombeamento requeridas são substancialmente menores, descartando a necessidade de bombas com custo elevado e o alto consumo energético associado. Parte do dióxido de carbono pode ser mantida dissolvida ao utilizar um dialisante enriquecido com CO₂ (MOONEN; NIEFIND, 1982), mas a natureza das membranas de DI tem permitido a permeação de compostos com massa molar maior que aqueles que permeiam as membranas de OI, impactando a composição da cerveja. Se uma a regeneração do fluido dialisante for necessária, o processo pode ter alto consumo energético. Além disso, o baixo fluxo obtido e o alto tempo de residência no sistema necessário para remover o etanol podem ter impacto negativo sobre o processo e as características do produto final (LESKOŠEK; MITROVIĆ; NEDOVIĆ, 1995; LESKOŠEK; MITROVIĆ, 1992).

Com relação à técnica de destilação osmótica, observa-se que nos últimos anos ela tem sido principalmente avaliada na redução do teor alcoólico de vinhos e tem apresentado bons resultados. Diban *et al.* (2008) estudaram a remoção parcial de etanol de vinho sintético utilizando membrana comercial hidrofóbica de polipropileno. A concentração inicial de etanol presente na solução de alimentação (10 a 13% vol.) não teve influência significativa sobre o grau de redução do teor de etanol, que foi de 2% vol. Menores taxas de escoamento ($0,0017 \text{ L s}^{-1}$ contra $0,0054 \text{ L s}^{-1}$) levaram a uma maior remoção do etanol devido ao maior tempo de permanência do vinho dentro do módulo. O mesmo resultado foi observado com relação aos aromas, que foram em parte removidos durante a desalcoolização. Entretanto, a perda de aromas não foi expressiva para alterar a qualidade final do vinho, uma vez que um painel treinado de avaliação sensorial não detectou diferenças ao comparar com um vinho convencional (DIBAN *et al.*, 2008).

Russo *et al.* (2013) avaliaram o processo de remoção do etanol de cerveja por destilação osmótica utilizando como solução extratora água e soluções hidroalcoólicas com baixa concentração de etanol. As propriedades químicas e físicas da cerveja desalcoolizada, como conteúdo alcoólico, cor, pH, polifenóis e atividade antioxidante foram acompanhadas para comparar com as de uma cerveja convencional. No processo, foi utilizado um módulo de membranas tipo fibra oca de polipropileno com $0,03 \mu\text{m}$ de tamanho de poro nominal e a temperatura foi controlada em $10 \text{ }^\circ\text{C}$. Na redução teor alcoólico de 5% vol. para valores menores de 0,5 % vol., foram necessários quatro ciclos de desalcoolização e as características analisadas da cerveja não foram expressivamente afetadas no processo.

Diferentes materiais têm sido utilizados na fabricação de membranas para a DO, mas a natureza hidrofóbica da membrana é a principal característica a ser observada, uma vez que se os poros forem preenchidos com as soluções não haverá mais seletividade e as soluções passarão livremente pela membrana.

Observa-se que apesar das limitações apresentadas pelas técnicas de membranas, relacionadas principalmente à seletividade e à ocorrência de incrustação, os processos de separação por membranas constituem alternativas interessantes para a remoção do etanol de cervejas, uma vez que podem ser utilizados em baixas temperaturas, reduzindo o risco de impacto térmico sobre o produto. A osmose direta surge, nesse contexto, como possível alternativa ao processo de desalcoolização de cerveja, uma vez que tem sido bastante estudada

e tem apresentado bons resultados para a concentração de alimentos líquidos (DOVA; PETROTOS; LAZARIDES, 2007a, 2007b; GARCIA-CASTELLO; MCCUTCHEON, 2011; SANT'ANNA; MARCZAK; TESSARO, 2012).

2.3 A osmose direta

A osmose direta pode ser considerada a mais antiga técnica de membranas, uma vez que os fenômenos de transporte através de membranas semipermeáveis são observados há mais de dois séculos. Apesar do longo tempo, somente a partir de 1950 é que a indústria passou a investir em projetos de pesquisa, destinados principalmente à dessalinização de água, que levaram ao desenvolvimento da osmose inversa, processo que ocorre inversamente à osmose convencional devido à aplicação de pressão hidráulica e que hoje domina o referido mercado. A osmose direta encontrou espaço no mercado nos últimos anos tendo como suporte os novos desafios mundiais relacionados à água e às fontes de energia que levaram à busca de novas tecnologias de produção de membranas para obter fluxos mais elevados e processos com menor consumo energético. O resultado foi o desenvolvimento da técnica de osmose direta como uma tecnologia inovadora com potencial de aplicação em diversas áreas, como será visto nessa seção.

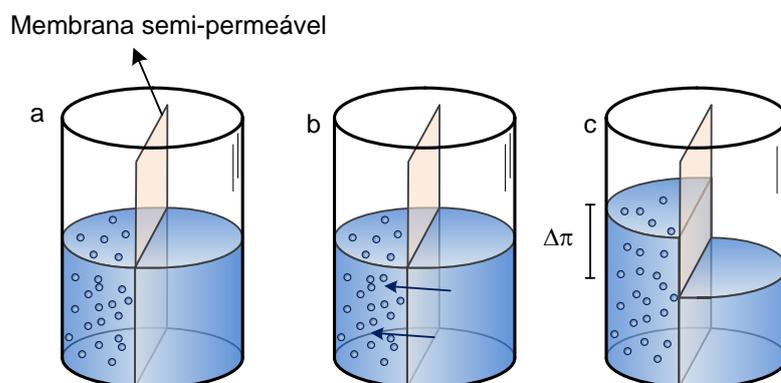
2.3.1 Fundamentos do fenômeno de osmose

O fenômeno de osmose ocorre quando duas soluções de diferentes concentrações (ou um solvente puro e uma solução) estão separadas por uma membrana semipermeável e existe o transporte preferencial do solvente do lado menos concentrado para o lado mais concentrado (MULDER, 1996). A transferência ocorre até os potenciais químicos das duas soluções em contato com cada lado da membrana se igualarem. A Figura 2.2 apresenta um desenho esquemático das etapas representativas do processo de osmose (Etapas a, b e c).

O potencial químico das soluções concentrada e diluída é dependente da temperatura, da pressão e da concentração, podendo ser representado pela equação 2.1:

$$\mu_i(T, p_i, x_i) = \mu_i^0(T, p_i) + RT \ln x_i \quad (2.1)$$

onde T é a temperatura (K), p_i é a pressão (bar), R é a constante universal dos gases ($\text{bar L mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), x é a fração molar do solvente e i corresponde às fases concentrada (1) e diluída (2) e μ^0 corresponde ao potencial químico da fase i no estado padrão.

Figura 2.2. Ilustração esquemática do fenômeno de osmose.

Legenda: etapa a – soluções concentrada (esquerda) e diluída (direita) colocadas em contato com a membrana; etapa b – início da difusão do solvente; etapa c – equilíbrio osmótico atingido.

No estado de equilíbrio osmótico (etapa c), no qual os potenciais químicos das soluções são iguais em ambos os lados da membrana ($\mu_1 = \mu_2$), o ganho de pressão hidrostática da solução osmótica, conhecido como pressão osmótica, pode ser calculado a partir da equação 2.2:

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}} \ln x_1 \quad (2.2)$$

onde \bar{V} corresponde ao volume molar do solvente da solução (L mol^{-1}).

A pressão osmótica pode ser também representada em função da atividade de água (a_w) da solução concentrada, conforme a equação 2.3:

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}} \ln a_w \quad (2.3)$$

A atividade de água é uma propriedade que relaciona a pressão de vapor de um dado produto (p) com a pressão de vapor de água pura (p^0) à mesma temperatura ($a_a = p/p^0$) e, de acordo com a Lei de Raoult, a atividade de água para uma solução ideal é diretamente proporcional à fração molar do solvente (água) na solução, conforme equação 2.4:

$$a_w = x_w = \frac{n_w}{n_w + n_s} \quad (2.4)$$

onde x_a é a fração molar de água na solução, n_a é o número total de mols de água e n_s é o número total de mols de soluto.

O comportamento da atividade de água linear com a fração molar de solvente da solução é bem representativo para soluções bastante diluídas, mas à medida que a concentração

aumenta, observa-se um desvio substancial. Esse desvio é corrigido por um coeficiente de atividade de água, de acordo com a equação 2.5:

$$a_w = \gamma_w x_w = \frac{n_w}{n_w + \gamma_s n_s} \quad (2.5)$$

onde γ_w é o coeficiente de atividade de água e γ_s é o coeficiente de atividade do soluto.

Ainda, pode-se determinar a atividade de água de uma solução aquosa não ideal pela equação de Norrish (equação 2.6), dada por (TOLEDO, 2006):

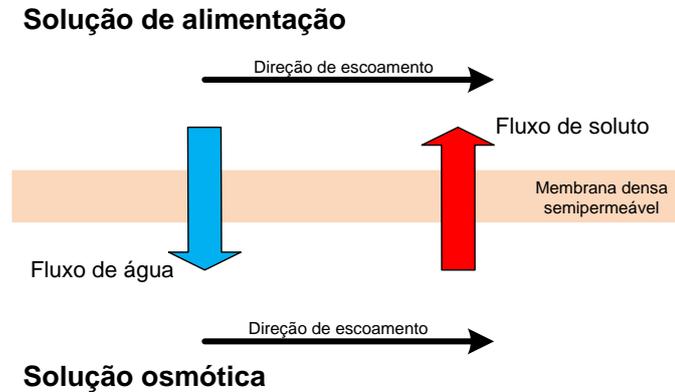
$$a_w = x_w \exp(-k_s (1 - x_w)^2) \quad (2.6)$$

onde k_s corresponde à constante de Norrish, que pode ser obtida na literatura para diversos solutos, como por exemplo, para a sacarose (igual a 2,7) e para o cloreto de sódio (igual a 15,8 para $x_s < 0,02$ e 7,9 para $x_s > 0,02$).

A representação da pressão osmótica da solução em função da sua atividade de água tem importância na área de engenharia de alimentos, uma vez que o conceito de atividade de água é frequentemente utilizado para expressar a quantidade de água livre disponível para que reações químicas e bioquímicas ocorram e que são geralmente relacionadas ao desenvolvimento de microrganismos e às alterações no produto (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007; SAHIN; SUMNU, 2006; TOLEDO, 2006). No caso dos alimentos, para os quais não é possível saber a fração molar de água presente, a atividade de água pode ser medida experimentalmente e utilizada no cálculo da pressão osmótica.

2.3.2 Princípios da técnica de osmose direta

Na osmose direta, as soluções em contato com a membrana são geralmente chamadas de solução de alimentação (SA), que apresenta baixa pressão osmótica, e de solução osmótica (SO), constituída de solutos que aumentam consideravelmente a pressão osmótica da solução. As duas soluções percorrem tangencialmente as superfícies da membrana no mesmo sentido (modo cocorrente) ou em sentidos opostos (contracorrente). A Figura 2.3 apresenta um desenho esquemático do processo convencional de osmose direta.

Figura 2.3. Representação esquemática do processo convencional de osmose direta.

Obs. O sistema pode usar o escoamento das soluções em modo cocorrente ou contracorrente.

O transporte de água é geralmente descrito em termos da equação 2.7 dada por (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006; LEE; BAKER; LONSDALE, 1981; YONG; PHILLIP; ELIMELECH, 2012):

$$J_w = A(\sigma\Delta\pi - \Delta p) \quad (2.7)$$

onde J_w é o fluxo de água ($L\ m^{-2}\ h^{-1}$), A é o coeficiente de permeabilidade de água ($L\ m^{-2}\ h^{-1}\ bar^{-1}$), σ é o coeficiente de reflexão, que descreve a habilidade da membrana em permitir a passagem preferencial de solvente sobre a de soluto (uma membrana perfeitamente seletiva tem $\sigma = 1$, uma membrana não seletiva tem $\sigma < 1$) e Δp é a diferença de pressão hidráulica aplicada (bar), que no caso da osmose direta é igual a zero.

De modo geral, o transporte de soluto pode ser descrito em termos da diferença de concentração entre os lados da membrana (LEE; BAKER; LONSDALE, 1981), conforme equação 2.8:

$$J_s = B(\Delta C) \quad (2.8)$$

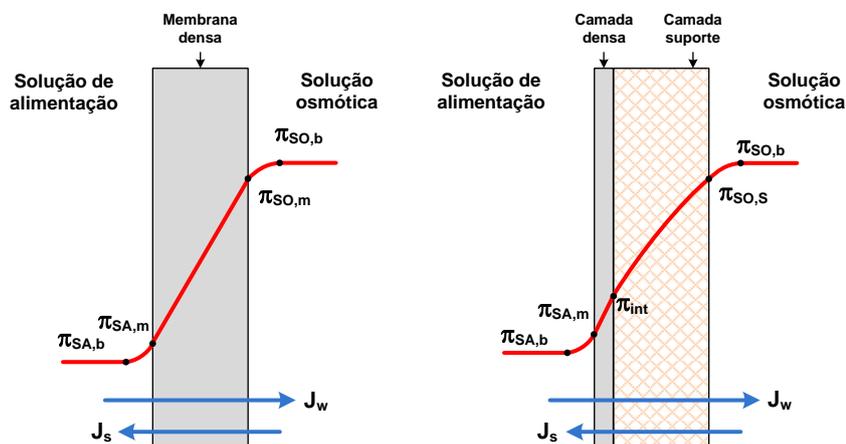
onde J_s é o fluxo inverso de soluto ($g\ m^{-2}\ h^{-1}$), B é o coeficiente de permeabilidade do soluto ($L\ m^{-2}\ h^{-1}$) e ΔC é a diferença de concentração mássica de soluto entre os lados da membrana ($g\ L^{-1}$).

Comparada aos processos convencionais de separação por membranas que utilizam pressão como força motriz, a osmose direta oferece como principais vantagens o uso da pressão osmótica como força motriz e a alta rejeição a uma ampla gama de agentes contaminantes. Ao

não utilizar altas pressões, existe menor propensão a incrustações (*fouling*) e um gasto energético teoricamente menor (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006). Ainda, na osmose direta pode-se trabalhar com soluções que contêm maior quantidade de sólidos suspensos e em temperaturas mais baixas, o que é importante na área de alimentos, pois os produtos geralmente apresentam alta concentração de sólidos suspensos e compostos termolábeis (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006; SANT'ANNA; MARCZAK; TESSARO, 2012).

Uma das limitações da osmose direta está associada aos fenômenos de polarização por concentração (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006). Os fenômenos de polarização por concentração são característicos dos processos de separação por membranas, uma vez que os efeitos de concentração de soluto que ocorrem próximo à superfície da membrana no lado da alimentação promovem uma camada extra de resistência e reduzem a força motriz real do processo. Na osmose direta, além da polarização por concentração externa, a polarização por concentração interna que ocorre dentro da camada suporte da membrana tem mostrado grande influência no processo. Os dois fenômenos são mostrados na Figura 2.4.

Figura 2.4. Ilustração dos perfis de pressão osmótica (concentração) de soluto para uma membrana totalmente densa e uma membrana assimétrica operando em modo osmose direta.



Legenda: $\pi_{SA,b}$ e $\pi_{SO,b}$ – pressões osmóticas *bulk* das soluções de alimentação e osmótica, respectivamente; $\pi_{SA,m}$ e $\pi_{SO,m}$ – pressões osmóticas na superfície da membrana do lado das soluções de alimentação e osmótica, respectivamente; π_{int} – pressão osmótica na interface da camada seletiva densa com a camada suporte da membrana.

Em um processo osmótico, a polarização por concentração externa ocorre nos dois lados da membrana. No lado da alimentação, o acúmulo de soluto na superfície da membrana provoca aumento da concentração, que passa a ser maior do que a concentração *bulk* ($C_{SA,m} > C_{SA,b}$). No lado da solução osmótica, a passagem do solvente através da membrana para a solução provoca

diluição da concentração de soluto na superfície da membrana resultando em uma concentração menor do que a concentração bulk ($C_{SO,m} < C_{SO,b}$). Os efeitos da polarização por concentração externa reduzem a força motriz efetiva do processo, que passa a ser a diferença entre a pressão osmótica da solução osmótica e a pressão osmótica da solução de alimentação próximas à superfície da membrana ($\pi_{SO,m}$ e $\pi_{SA,m}$, respectivamente), conforme equação 2.9. Ao reduzir a força motriz efetiva do processo, o fluxo permeado de água é reduzido.

$$\Delta\pi_{efetivo} = \pi_{SO,m} - \pi_{SA,m} \quad (2.9)$$

A polarização por concentração interna ocorre por causa da assimetria da estrutura da membrana, pois a camada suporte porosa que confere resistência mecânica à membrana é responsável por dificultar a difusão do soluto dentro da sua estrutura, reduzindo o gradiente de concentração existente entre a solução *bulk* e a superfície da membrana. Dessa forma, o gradiente de pressão osmótica efetivo (real) do processo passa a ser a diferença entre a pressão osmótica na interface das camadas suporte/seletiva (π_{int}) e a pressão osmótica da solução de alimentação na superfície da membrana, conforme equação 2.10 (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006; MCCUTCHEON; ELIMELECH, 2006; MULDER, 1996; ZHAO; ZOU; MULCAHY, 2011).

$$\Delta\pi_{efetiva} = \pi_{int} - \pi_{SA,m} \quad (2.10)$$

2.3.3 Parâmetros que influenciam o desempenho da osmose direta

Diversos parâmetros afetam o desempenho dos processos que utilizam a osmose direta, sendo eles diretamente relacionados com as propriedades da membrana, como o material e o tipo de módulo, com as condições de operação, como a temperatura e velocidade de escoamento tangencial sobre a membrana, e com as características das soluções de alimentação e osmótica, como concentração e pH (CATH et al., 2013; SANT'ANNA; MARCZAK; TESSARO, 2012).

Como comentado anteriormente, boa parte do desenvolvimento da técnica de osmose direta teve como base as melhorias das características das membranas utilizadas no processo. Inicialmente, a primeira geração de membranas de osmose inversa de acetato de celulose foi investigada na concentração de sucos de frutas por OD (POPPER et al., 1966) e, mais tarde, as membranas de poliamida aromática do tipo *Thin Film Composite* (TFC) foram usadas na geração de energia usando o modo de operação *Pressure Retarded Osmosis* (MEHTA; LOEB, 1978, 1979). Os referidos autores notaram que os fluxos observados nos experimentos ficavam

bastante abaixo dos valores preditos pelas equações teóricas e revelaram que as características estruturais das membranas de OI tinham impacto severo do fenômeno de polarização por concentração dentro da camada suporte da membrana, que reduzia o desempenho do processo. Atualmente, tanto membranas planas assimétricas de triacetato de celulose (CTA) quanto de poliamida (TFC) têm sido projetadas e comercializadas especialmente para a osmose direta, sendo que a principal diferença dessas membranas com relação às de osmose inversa é a inexistência da camada suporte de não tecido, substituída por uma malha tecida de poliéster que confere menor espessura. As membranas planas são dispostas em módulos placa e quadros ou espirais semelhantes aos utilizados na OI, mas com alterações para comportar o escoamento das duas soluções entre os lados da membrana (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006). Membranas com configuração fibras ocas têm sido produzidas para aumentar a densidade de empacotamento dos módulos (ARKHANGELSKY et al., 2012; WANG et al., 2010).

A temperatura tem influência direta no fenômeno de difusão, uma vez que o aumento da temperatura do processo reduz a viscosidade das soluções, melhorando a difusão e o transporte através da membrana, induzindo ao aumento do fluxo e da taxa de concentração. A temperatura também afeta a difusividade dos solutos através da membrana (MULDER, 1996). Mccutcheon & Elimelech (2006) observaram um aumento de 63% no fluxo de água quando a temperatura das soluções foi aumentada de 20 para 40 °C, mas o aumento foi limitado devido à severidade dos efeitos de polarização por concentração interna e externa à membrana em fluxos elevados. You *et al.* (2012) avaliaram a dependência do desempenho da osmose direta com a alteração da temperatura das soluções de 20 a 40 °C. Os autores observaram que o aumento da temperatura da solução de alimentação tem maior efeito sobre o fluxo de água do que o aumento da temperatura da solução osmótica e que os efeitos cinéticos (alteração na difusão mássica) possuem maior efeito do que os efeitos termodinâmicos (alteração da pressão osmótica). Os resultados indicaram que a redução da viscosidade das soluções reduz a resistência das camadas limites de escoamento (polarização) nos dois lados da membrana aumentando a transferência de massa. Ainda, o aumento da velocidade de escoamento levou ao aumento do fluxo em uma mesma temperatura, também devido ao aumento da transferência de massa na camada limite (YOU et al., 2012).

As características das soluções de alimentação e osmótica têm relação direta com a força motriz do processo. Uma solução de alimentação com concentração elevada reduz o

desempenho do processo, uma vez que diminui a diferença de pressão osmótica através da membrana, reduzindo o fluxo. Por sua vez, soluções osmóticas com elevada concentração de solutos elevam a sua pressão osmótica e conseqüentemente o diferencial de pressão, aumentando o fluxo de água. Porém, a maior concentração de solutos na superfície da membrana também provoca maior difusão dos íons da solução osmótica para a alimentação e por isto, a escolha do agente osmótico tem extrema importância no processo. Um dos critérios mais importantes na escolha é que o soluto ofereça uma pressão osmótica mais elevada do que a solução de alimentação, mas também é importante que ele possa ser facilmente recuperado após a diluição da solução osmótica (ACHILLI; CATH; CHILDRESS, 2010). O cloreto de sódio (NaCl) tem sido o soluto mais utilizado e estudado por ser atóxico em baixas concentrações, bastante solúvel e relativamente fácil e econômico de recuperar, mas a sua facilidade em difundir através da membrana para a solução de alimentação pode ser um efeito limitante para determinadas aplicações, como na concentração de sucos (ACHILLI; CATH; CHILDRESS, 2010; CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006).

As condições hidrodinâmicas do escoamento das soluções influenciam o fluxo de água através da membrana, uma vez que o aumento da velocidade de escoamento das soluções reduz a espessura da camada limite hidrodinâmica, que aumenta o número de Reynolds e conseqüentemente afeta a resistência à transferência de massa na camada polarizada adjacente à membrana, aumentando o fluxo de água (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006). You e colaboradores (2012) observaram que o aumento da velocidade de escoamento levou ao aumento do fluxo em uma mesma temperatura devido ao aumento da transferência de massa na camada limite. Entretanto, o aumento de velocidade provoca também melhor remoção do soluto na superfície da membrana, aumentando o gradiente de concentração e conseqüentemente o fluxo inverso de soluto. Na literatura são encontradas velocidades de escoamento entre 8 e 112 cm s⁻¹ (HANCOCK; CATH, 2009b; SHAFFER et al., 2014).

2.4 Considerações sobre a aplicação da osmose direta na remoção de etanol de soluções aquosas

Várias aplicações para a osmose direta têm sido apresentadas nos últimos anos, como a dessalinização de água do mar (MCGINNIS; ELIMELECH, 2007; ZHAO; ZOU; MULCAHY, 2012), o tratamento de efluentes (WERNER et al., 2013), em biorreatores a membranas

(ACHILLI et al., 2009), a concentração de alimentos líquidos (AGUIAR et al., 2012; GARCIA-CASTELLO; MCCUTCHEON, 2011) e em aplicações farmacêuticas (SOTTHIVIRAT; HASLAM; STELLA, 2007). É importante destacar que, em todas as aplicações, o principal objetivo é promover a remoção do solvente (água) da alimentação pela diferença de pressão osmótica entre as duas soluções em contato com os lados da membrana, e nenhum estudo referente à remoção de etanol de soluções aquosas (e à desalcoolização de bebidas) foi observado na literatura até o momento, sendo esta uma potencial aplicação da tecnologia.

A utilização da osmose direta na remoção de etanol de soluções aquosas é interessante primeiramente por causa das vantagens inerentes aos processos com membranas, como a possibilidade de operação em temperaturas mais amenas para evitar a reação ou a degradação de compostos termolábeis e o uso de sistemas modulares que facilitam o escalonamento das unidades industriais. Em comparação com a osmose inversa, a OD tem como principal vantagem a não utilização de pressões hidráulicas elevadas e a menor tendência de formação de incrustações sobre as membranas. Além disso, a diferença de pressão osmótica que pode ser obtida poderia ser consideravelmente maior do que a diferença de pressão hidráulica aplicada na OI. Em comparação com a diálise, o uso da diferença de pressão osmótica como força motriz pode auxiliar o processo de remoção do etanol ao promover um fluxo acoplado entre a água e o etanol, reduzindo o tempo necessário para a desalcoolização. Ainda, a morfologia das membranas de OD pode ser uma vantagem com relação àquela das membranas de DI, de forma a promover maior retenção de compostos da cerveja.

A partir da análise da revisão bibliográfica é possível sugerir diversas hipóteses para o processo de desalcoolização de cervejas usando osmose direta, mas elas precisam ser estudadas e detalhadas para comprovação. Assim, questões de pesquisa foram elaboradas a fim de melhorar o entendimento do processo. As questões são apresentadas na Tabela 2.2 juntamente com os estudos preparados no desenvolvimento desta tese. Para auxiliar na elucidação das questões e hipóteses levantadas, grande parte do trabalho foi desenvolvida com o uso de soluções aquosas contendo etanol na mesma concentração encontrada em cervejas comerciais. Para finalizar, experimentos de OD foram realizados com uma cerveja tradicional alcoólica para demonstrar o potencial da aplicação da tecnologia.

Tabela 2.2. Questões de pesquisa utilizadas para estudar o processo de remoção de etanol de soluções aquosas e os respectivos estudos.

Questão de pesquisa	Estudos propostos
i. Quais são as principais características das membranas comerciais de osmose direta?	Morfologia, hidrofiliçidade, estrutura química e desempenho hidráulico de membranas comerciais de osmose direta
ii. É possível remover etanol de soluções aquosas usando a técnica de OD?	Avaliação dos efeitos da temperatura e concentração da solução osmótica e da velocidade de escoamento sobre o desempenho do processo de remoção de etanol de soluções aquosas por osmose direta
iii. Como as condições de operação influenciam o desempenho do processo?	Avaliação dos efeitos da temperatura e concentração da solução osmótica e da velocidade de escoamento sobre o desempenho do processo de remoção de etanol de soluções aquosas por osmose direta
iv. Qual a influência que agentes (solutos) orgânicos e inorgânicos têm sobre o processo?	Avaliação da influência de diferentes agentes osmóticos sobre o desempenho do processo de remoção de etanol de soluções aquosas por osmose direta
v. Como as membranas comerciais de osmose direta se comportam ao serem utilizadas na remoção de etanol de soluções aquosas?	Avaliação do desempenho de membranas comerciais de osmose direta na remoção de etanol de soluções aquosas diluídas
vi. Como o pH da solução osmótica influencia o transporte dos solutos em um processo de remoção de etanol de soluções aquosas por osmose direta?	Avaliação da influência da variação de pH da solução osmótica em um processo de remoção de etanol de soluções aquosas por osmose direta
vii. Quantas etapas de diafiltração são necessárias para desalcoolizar uma cerveja usando a osmose direta?	Desalcoolização de cerveja usando a técnica de osmose direta operando nos modos batelada e diafiltração
viii. Quais as características de uma cerveja sem álcool obtida pela técnica de osmose direta?	Desalcoolização de cerveja usando a técnica de osmose direta operando nos modos batelada e diafiltração

Considerando o amplo contexto apresentado, justifica-se a importância da realização deste estudo, que utiliza a tecnologia de osmose direta para a remoção de etanol de soluções aquosas com o principal objetivo de desalcoolizar cervejas. O estudo visa contribuir técnica e cientificamente para o desenvolvimento de novas pesquisas e processos industriais mais sustentáveis não apenas para um mercado cervejeiro em ascensão que espera crescimento de mais de 15% ao ano no Brasil, mas também para outros mercados que buscam a separação de componentes orgânicos voláteis de soluções aquosas de maneira mais eficiente, menor gasto energético e sem alterações nas soluções de alimentação.

Referências

ACHILLI, A. et al. The forward osmosis membrane bioreactor: A low fouling alternative to MBR processes. **Desalination**, v. 239, n. 1-3, p. 10–21, abr. 2009.

ACHILLI, A.; CATH, T. Y.; CHILDRESS, A. E. Selection of inorganic-based draw solutions for forward osmosis applications. **Journal of Membrane Science**, v. 364, n. 1-2, p. 233–241, nov. 2010.

Adjusting alcohol and extract content in beer - by dialysis against rinsing agent using hollow fibre membrane. Germany Wickuler-Kupper-Brauerei KGaA, 1981.

AGUIAR, I. B. et al. Physicochemical and sensory properties of apple juice concentrated by reverse osmosis and osmotic evaporation. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, n. 0, 2012.

AKZO, N. V. **Alcohol removal from fermented drinks - by dialysis at low differential pressure.** Alemanha, 1979.

AMBROSI, A.; CARDOZO, N. S. M.; TESSARO, I. C. Membrane Separation Processes for the Beer Industry: a Review and State of the Art. **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, n. 4, p. 921–936, 15 fev. 2014.

ARKHANGELSKY, E. et al. Combined organic-inorganic fouling of forward osmosis hollow fiber membranes. **Water research**, v. 46, n. 19, p. 6329–38, 1 dez. 2012.

ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. Solid-phase Microextraction with Thermal Desorption using Fused Silica Optical Fibers. **Analytical Chemistry**, v. 62, p. 2145–2148, 1990.

BAMFORTH, C. W. **Brewing: New technologies.** Boca Raton: CRC Press Inc., 2006.

BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. et al. (EDS.). **Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications.** 1 ed. [s.l.] Blackwell Publishing Inc, 2007.

BARTH, N. **Process for the production of fermented drinks with reduced alcohol content** U.S.A, 1989.

BOUCKLEY, B. **Mintel: big brewers should target non-alcoholic beer sweet spot in Europe.** Disponível em: <<http://www.beveragedaily.com/Markets/Mintel-Big-brewers-should-target-non-alcoholic-beer-sweet-spot>>. Acesso em: 1 jan. 2015.

- BRÁNYIK, T. et al. A review of methods of low alcohol and alcohol-free beer production. **Journal of Food Engineering**, v. 108, n. 4, p. 493–506, 2012.
- BRASIL. **Decreto nº 6.871, de 4 de junho de 2009. Regulamenta a Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas.** Brasil, Brasil, 2009.
- BRIGGS, D. E. et al. **Brewing: Science and Practice.** 1 ed. Boca Raton: CRC Press Inc., 2004.
- BRÜSCHKE, H. E. A. E. A. Removal of ethanol from aqueous streams by pervaporation. **Desalination**, v. 77, n. 0, p. 323–330, 1990.
- BUIATTI, S. Beer composition: an overview. Em: PREEDY, V. R. (Ed.). **Beer in Health and Disease Prevention.** London, UK: Elsevier Inc., 2009. p. 213–225.
- CATARINO, M. et al. Alcohol Removal From Beer by Reverse Osmosis. **Separation Science and Technology**, v. 42, n. 13, p. 3011–3027, 2007.
- CATARINO, M. **Production of non-alcoholic beer with reincorporation of original compounds.** [s.l.] Universidade do Porto, 2010.
- CATARINO, M.; FERREIRA, A.; MENDES, A. Study and optimization of aroma recovery from beer by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 341, n. 1-2, p. 51–59, set. 2009.
- CATARINO, M.; MENDES, A. Non-alcoholic beer - A new industrial process. **Separation and Purification Technology**, v. 79, n. 3, p. 342–351, 2011a.
- CATARINO, M.; MENDES, A. Dealcoholizing wine by membrane separation processes. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 12, n. 3, p. 330–337, 2011b.
- CATH, T. Y. et al. Standard Methodology for Evaluating Membrane Performance in Osmotically Driven Membrane Processes. **Desalination**, v. 312, n. 0, p. 31–38, mar. 2013.
- CATH, T. Y.; CHILDRESS, A. E.; ELIMELECH, M. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. **Journal of Membrane Science**, v. 281, p. 70–87, 15 set. 2006.
- CERVESIA. E-news Cervesia. E-news Cervesia, v. 93, 2011.

DE CASTRO, M. D. L.; CAPOTE, F. P.; ÁVILA, N. S. Is dialysis alive as a membrane-based separation technique? **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, n. 4, p. 315–326, 2008.

DIBAN, N. et al. Ethanol and aroma compounds transfer study for partial dealcoholization of wine using membrane contactor. **Journal of Membrane Science**, v. 311, p. 136–146, 2008.

DOVA, M. I.; PETROTOS, K. B.; LAZARIDES, H. N. On the direct osmotic concentration of liquid foods: Part II. Development of a generalized model. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 431–437, 2007a.

DOVA, M. I.; PETROTOS, K. B.; LAZARIDES, H. N. On the direct osmotic concentration of liquid foods. Part I: impact of process parameters on process performance. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 2, p. 431–437, jan. 2007b.

EUROMONITOR. **Beer statistics**. Disponível em:
<<http://portal.euromonitor.com/portal/statistics/tab>>.

FILLAUDEAU, L.; BLANPAIN-AVET, P.; DAUFIN, G. Water, wastewater and waste management in brewing industries. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, n. 5, p. 463–471, 2006.

GARCIA-CASTELLO, E. M.; MCCUTCHEON, J. R. Dewatering press liquor derived from orange production by forward osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 372, n. 1-2, p. 97–101, abr. 2011.

GURAK, P. D. et al. Quality evaluation of grape juice concentrated by reverse osmosis. **Journal of Food Engineering**, v. 96, n. 3, p. 421–426, fev. 2010.

HANCOCK, N. T.; CATH, T. Y. Solute coupled diffusion in osmotically driven membrane processes. **Environmental science & technology**, v. 43, n. 17, p. 6769–75, 1 set. 2009.

HEATH, D. B. **International Handbook On Alcohol And Culture**. Westport: Greenwood Press, 1995.

HOGAN, P. A. et al. **A new option: osmotic distillation**. **Chemical Engineering Process**, n. Julho, 1998.

HORNSEY, I. S. **Brewing**. 1 ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1999. v. 9

- HUGHES, P. S.; BAXTER, E. D. **Beer: Quality, safety and nutritional aspects**. 1 ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2001.
- KAVANAGH, T. E. et al. Volatile flavor compounds in low alcohol beers. *Technical Quarterly – Master Brewers Association of the Americas*, v. 28, n. 3, p. 111–118, 1991.
- LEE, K. L.; BAKER, R. W.; LONSDALE, H. K. Membranes for power generation by pressure-retarded osmosis. *Journal of Membrane Science*, v. 8, n. 2, p. 141–171, 1981.
- LESKOŠEK, I.; MITROVIĆ, M. Influence of absolute pressure on mass transfer kinetics in beer dialysis. *Biotechnology Techniques*, v. 6, n. 3, p. 223–226, 1992.
- LESKOŠEK, I.; MITROVIĆ, M.; NEDOVIĆ, V. Factors influencing alcohol and extract separation in beer dialysis. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, v. 11, p. 512–514, 1995.
- LIGHT, W. G. **Continuous recycling process for the production of low alcoholic beverages**. U.S.A. 1986.
- LIGHT, W. G. et al. Alcohol removal from beer by reverse osmosis. *AIChE Symposium Series*, v. 82, p. 1–8, 1986.
- LIMA, B. P.; CRESPO, S. **Compra da Femsa pela Heineken terá pouco impacto na Ambev. Estadão**, 2011. Disponível em:
<<http://www.estadao.com.br/noticias/economia,compra-da-femsa-pela-heineken-tera-pouco-impacto-na-ambev,493778,0.htm>>
- LOPEZ, M. et al. Production of Low Alcohol Content Apple Cider by Reverse Osmosis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 25, p. 6600–6606, 2002.
- MADAENI, S. S.; MANSOURPANAH, Y. Chemical cleaning of reverse osmosis membranes fouled by whey. *Desalination*, v. 161, n. 1, p. 13–24, 2004.
- MCCUTCHEON, J. R.; ELIMELECH, M. Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis. *Journal of Membrane Science*, v. 284, p. 237–247, 1 nov. 2006.
- MCGINNIS, R. L.; ELIMELECH, M. Energy requirements of ammonia-carbon dioxide forward osmosis desalination. *Desalination*, v. 207, p. 370–382, 2007.

MEHTA, G. D.; LOEB, S. Internal polarization in the porous substructure of a semipermeable membrane under pressure retarded osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 4, p. 261–265, 1978.

MEHTA, G. D.; LOEB, S. Performance of permasep b-9 and b-10 membranes in various osmotic regions and at high osmotic pressures. **Journal of Membrane Science**, v. 4, p. 335–349, 1979.

MONTANARI, L. et al. Production of alcohol-free beer. Em: PREEDY, V. R. (Ed.). **Beer in Health and Disease Prevention**. Burlington, MA, MA: Elsevier Inc., 2009. p. 61–75.

MOONEN, H.; NIEFIND, H. J. Alcohol reduction in beer by means of dialysis. **Desalination**, v. 41, n. 3, p. 327–335, 1982.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Dordrecht, Holanda: Kluwer Academic Publishers, 1996.

MULLER, R. The effects of mashing temperature and mash thickness on wort carbohydrate composition. **Journal Institute of Brewing**, v. 97, p. 85–92, 1991.

PETKOVSKA, M.; LESKOSEK, I.; NEDOVIC, V. Analysis of mass transfer in beer diafiltration with cellulose-based and polysulfone membranes. **Institution of Chemical Engineers**, v. 75, n. 4, p. 247–252, 1997.

PILIPOVIK, M. V.; RIVEROL, C. Assessing dealcoholization systems based on reverse osmosis. **Journal of Food Engineering**, v. 69, n. 4, p. 437–441, 2005.

PINHO, O.; FERREIRA, I. M. P. L. V. O.; SANTOS, L. H. M. L. M. Method optimization by solid-phase microextraction in combination with gas chromatography with mass spectrometry for analysis of beer volatile fraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1121, n. 2, p. 145–153, 2006.

PIZARRO, C. et al. Optimisation of a sensitive method based on ultrasound-assisted emulsification-microextraction for the simultaneous determination of haloanisoles and volatile phenols in wine. **Journal of Chromatography A**, v. 1244, n. 39, p. 37–45, 2012.

POPPER, K. et al. Dialyzer concentrates beverages. **Journal of Food Engineering**, v. 38, p. 102–104, 1966.

PORTO, M. **Cerveja sem álcool é cerveja?** Disponível em:

<http://www.beerlife.com.br/portal/edicao/default.asp?edicao=6&secao=Mercado&id_materia=28>. Acesso em: 1 jan. 2015.

PREEDY, V. **Beer in Health and Disease Prevention**. 1 ed. London: Elsevier Inc., 2009.

PRIEST, F. G.; STEWART, G. G. (EDS.). **Handbook of Brewing**. 2 ed. Boca Raton: CRC Press Inc., 2006.

RIU-AUMATELL, M. et al. Assessment of the aroma profiles of low-alcohol beers using HS-SPME-GC-MS. **Food Research International**, v. 57, p. 196–202, 2014.

RODRIGUES, F.; CALDEIRA, M.; CÂMARA, J. S. Development of a dynamic headspace solid-phase microextraction procedure coupled to GC-qMSD for evaluation the chemical profile in alcoholic beverages. **Analytica Chimica Acta**, v. 609, p. 82–104, 2008.

RUSSO, P. et al. Investigation of Osmotic Distillation Technique for Beer Dealcoholization. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 1735–1740, 2013.

SAHIN, S.; SUMNU, S. Water Activity and Sorption Properties of Foods. Em: **Physical Properties of Foods**. [s.l.] Springer New York, 2006. p. 193–228.

SANT'ANNA, V.; MARCZAK, L. D. F.; TESSARO, I. C. Membrane concentration of liquid foods by forward osmosis: Process and quality view. **Journal of Food Engineering**, v. 111, n. 3, p. 483–489, ago. 2012.

SANTOS, S. DE PAULA. **Os Primórdios da Cerveja no Brasil**. [s.l.] Atelie, 2003.

SEBRAE. **Relatório de Inteligência - Alimentos**. [s.l.: s.n.]. Disponível em:

<<https://www.sebraeinteligenciasetorial.com.br/produtos/relatorios-de-inteligencia/cervejas-artesanais/55c4ad3614d0c01d007ffeae>>.

SHAFFER, D. L. et al. Forward osmosis: Where are we now? **Desalination**, nov. 2014.

SOHRABVANDI, S. et al. Alcohol-free Beer: Methods of Production, Sensorial Defects, and Healthful Effects. **Food Reviews International**, v. 26, n. 4, p. 335–352, 30 set. 2010.

SOTTHIVIRAT, S.; HASLAM, J.; STELLA, V. Controlled porosity-osmotic pump pellets of a poorly water-soluble drug using sulfobutyl ether-beta-cyclodextrin, (SBE)(7 M)- beta-CD, as a solubilizing and osmotic agent. **Journal of Pharmacy Science**, p. 2364–2374, 2007.

STEIN, W. Dealcoholization of beer. **Technical Quarterly – Master Brewers Association of the Americas**, v. 30, n. 2, p. 54–57, 1993.

TILGNER, H. G.; SCHMITZ, F. J. **Process for reducing alcohol in fermented beverages by means of dialysis**. Alemanha: Akzo Nv, , 1987.

TOLEDO, R. T. **Fundamentals of Food Process Engineering** (Food Science Text Series). 3 ed. [s.l.] Springer, 2006.

WANG, R. et al. Characterization of novel forward osmosis hollow fiber membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 355, n. 1-2, p. 158–167, 15 jun. 2010.

WERNER, C. M. et al. Wastewater treatment, energy recovery and desalination using a forward osmosis membrane in an air-cathode microbial osmotic fuel cell. **Journal of Membrane Science**, v. 428, n. 0, p. 116–122, 2013.

YONG, J. S.; PHILLIP, W. A.; ELIMELECH, M. Coupled reverse draw solute permeation and water flux in forward osmosis with neutral draw solutes. **Journal of Membrane Science**, v. 392-393, n. 0, p. 9–17, mar. 2012.

YOU, S.-J. J. et al. Temperature as a factor affecting transmembrane water flux in forward osmosis: Steady-state modeling and experimental validation. **Chemical Engineering Journal**, v. 198-199, n. 0, p. 52–60, 2012.

ZHAO, S.; ZOU, L.; MULCAHY, D. Effects of membrane orientation on process performance in forward osmosis applications. **Journal of Membrane Science**, v. 382, n. 1-2, p. 308–315, out. 2011.

ZHAO, S.; ZOU, L.; MULCAHY, D. Brackish water desalination by a hybrid forward osmosis-nanofiltration system using divalent draw solute. **Desalination**, v. 284, n. 0, p. 175–181, 2012.

CAPÍTULO 3

Materiais e métodos

Neste capítulo são apresentados de maneira geral os materiais, equipamentos e reagentes utilizados durante o desenvolvimento do trabalho. Os métodos experimentais adotados são descritos detalhadamente, pois foram utilizados na maioria dos estudos e inclui as etapas de condicionamento e caracterização das membranas antes e após os testes de remoção de etanol de soluções aquosas ou de desalcoolização da cerveja. São descritos também os métodos das principais análises realizadas nas amostras de soluções provenientes dos experimentos.

Os artigos propostos nos Capítulos 4 a 9, correspondentes aos resultados obtidos em cada estudo realizado para responder às questões de pesquisa, retomam os materiais e métodos citando as seções desse capítulo, detalhando quando necessário.

3.1 Membranas

Dois tipos de membranas comerciais fabricadas pela *Hydration Technologies and Innovations* (HTI, US) foram utilizados no desenvolvimento do trabalho, sendo uma de triacetato de celulose (CTA) e outra, de poliamida aromática (TFC). As duas membranas são planas e utilizadas em módulos industriais do tipo espiral e segundo descrição da empresa fornecedora, a primeira consiste em uma malha tecida de poliéster embebida em uma camada seletiva bastante fina de triacetato de celulose, chamada pela HTI de OSMemTM CTA-ES. A membrana CTA possui alta resistência ao cloro. A segunda membrana tem morfologia bastante

parecida com as membranas de TFC de osmose inversa, com uma camada assimétrica de polissulfona que suporta uma camada seletiva extremamente fina de poliamida. Entretanto, o desenvolvimento da membrana TFC levou à substituição do não tecido de poliéster, comum nas membranas de OI, pela malha tecida de poliéster que confere resistência mecânica, formando a membrana chamada HTI OSMem™ TFC-ES. Apesar de apresentar baixa resistência ao cloro, esta membrana possui maior fluxo permeado de água e tolerância a uma faixa maior de pH, como mostrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Especificações das membranas comerciais de triacetato de celulose (CTA) e poliamida aromática (TFC) conforme especificações do fabricante (HTI).

Nomenclatura	Membrana	Faixa de tolerância ao pH	Rejeição salina (%) *	Fluxo de água (L m ⁻² h ⁻¹) *
CTA	HTI OSMem™ CTA-ES	4 – 8	99,0	9
TFC	HTI OSMem™ TFC-ES	2 – 12	99,4	17

* Operação em modo de osmose direta, com água de torneira como solução de alimentação e NaCl 1 M como solução osmótica, temperatura de 25 °C e área de membrana de 0,22 m².

As folhas de membrana vêm de fábrica acondicionadas em sacos plásticos hermeticamente fechados e embebidas em glicerina para preservar as características estruturais das membranas e protegê-las contra o desenvolvimento de microrganismos. Portanto, foi necessário hidratar e condicionar as amostras antes do uso. As membranas de CTA foram cortadas e molhadas com água deionizada no dia anterior ao experimento, realizando trocas da água para melhorar a hidratação e remover a glicerina. Em um segundo momento, as membranas de CTA e as membranas TFC foram cortadas, acondicionadas em solução de bissulfito de sódio 0,1% para impedir o desenvolvimento de microrganismos e refrigeradas em geladeira. Antes de realizar os experimentos, as amostras foram separadas e mantidas na temperatura ambiente (entre 15 e 30 °C) até serem colocadas no módulo da unidade de OD, onde foram enxaguadas por mais cerca de 15 minutos.

Vale ressaltar que devido à baixa disponibilidade de membranas TFC no mercado e aos resultados encontrados ao longo do desenvolvimento do trabalho, a membrana TFC foi utilizada em apenas dois estudos deste trabalho.

3.2 Reagentes

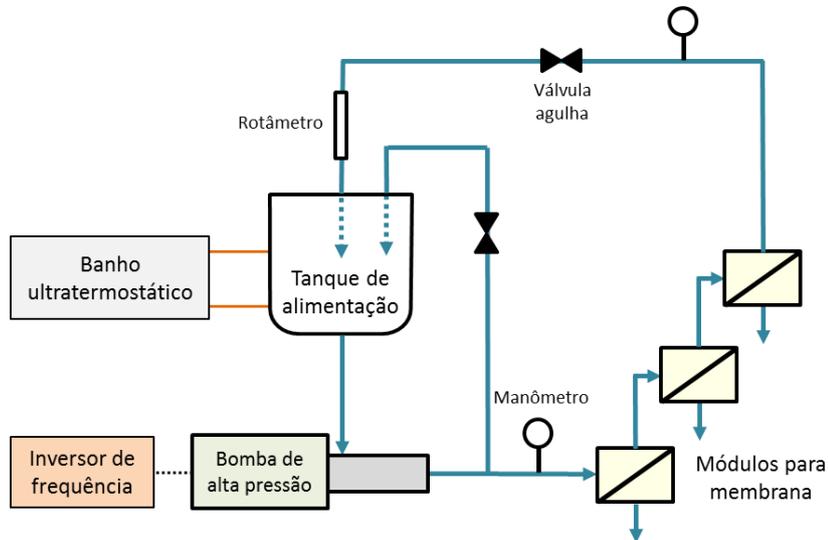
Em todos os experimentos e análises realizados durante o desenvolvimento da tese, foram utilizados reagentes químicos de pureza analítica (grau p.a.). Para o preparo das soluções, água destilada e deionizada foi utilizada na temperatura de 20 °C. No estudo de desalcoolização de cerveja (Capítulo 9) foi utilizada uma cerveja comercial embarrilada contendo 5% vol. (v/v) de etanol. Os reagentes serão detalhados em cada estudo proposto.

3.3 Unidade de osmose inversa

A unidade de osmose inversa foi utilizada para caracterizar as membranas com relação ao desempenho hidráulico, que no caso das membranas de osmose direta é descrito de modo semelhante às membranas de osmose inversa pela permeância de água pura, rejeição salina e coeficiente de permeabilidade do cloreto de sódio. Os resultados são apresentados no Capítulo 4, que aborda a caracterização das membranas. Ainda, a unidade foi utilizada para avaliar a rejeição das membranas ao etanol, cujos resultados são apresentados no Capítulo 6.

A unidade de OI, representada na Figura 3.1, é composta por três módulos em poliacetal conectados em série para amostras de membrana com área efetiva de 20 cm², um tanque para a solução de alimentação (20 L), uma bomba de alta pressão (M03-X, Hydra-cell, Wanner Engineering, Inc., EUA) conectada a um inversor de frequência para controle da velocidade de rotação, válvulas agulha e manômetros para controle e indicação da pressão do sistema e rotâmetro indicador de vazão na linha de concentrado que retorna ao tanque.

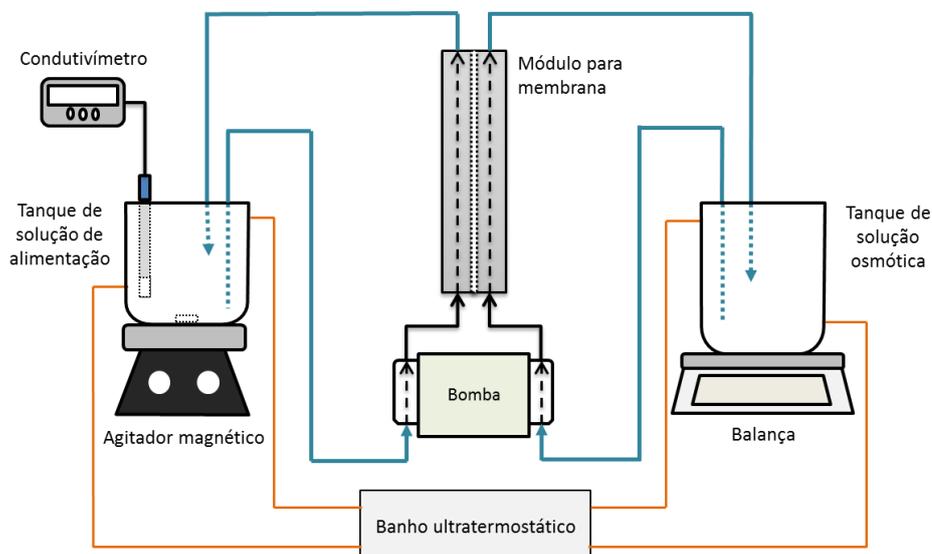
Figura 3.1. Representação esquemática da unidade de bancada de osmose inversa.



3.4 Unidades de osmose direta

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas três unidades de osmose direta diferentes. As três unidades de bancada possuem equipamentos e configuração semelhantes, com pequenas alterações no sistema de bombeamento (bombas peristálticas ou engrenagens) ou no sistema para controle de temperatura das soluções (tanques encamisados ou serpentinas). As unidades podem ser representadas esquematicamente por um único desenho, mostrado na Figura 3.2.

Figura 3.2. Representação esquemática da unidade de bancada de osmose direta.

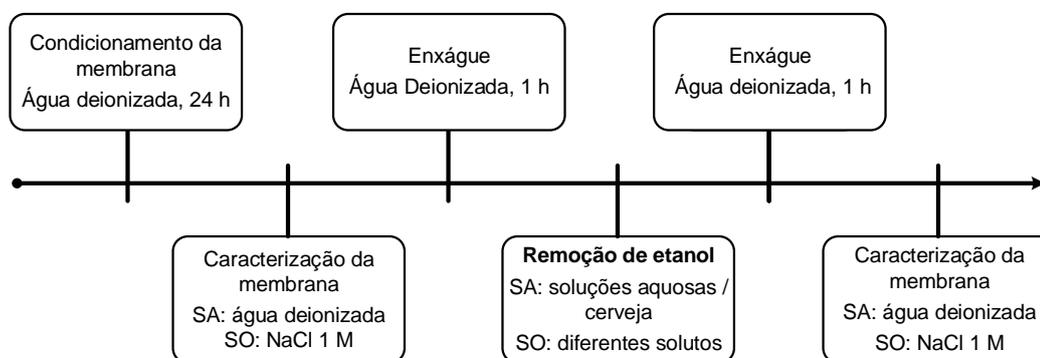


As unidades de OD são compostas por um módulo para membrana com 20 cm² de área efetiva, bomba com controle de velocidade de rotação (bomba peristáltica com dois cabeçotes ou bombas de engrenagens), um agitador magnético, uma balança semianalítica e tanques para as soluções de alimentação e osmótica com sistema de controle de temperatura por banho ultratermostático. Mais detalhes dos equipamentos são apresentados em cada um dos estudos deste trabalho.

3.5 Sistemática experimental dos testes em unidade de osmose direta

Na maioria dos estudos apresentados neste trabalho, foi empregada uma sistemática padronizada para os experimentos, os quais foram divididos em etapas de condicionamento, enxágue, caracterização da membrana e de remoção de etanol, conforme fluxograma apresentado na Figura 3.3 e explicação dada na sequência.

Figura 3.3. Linha do tempo representando as etapas do procedimento experimental.



3.5.1 Condicionamento e enxágue

Como comentado anteriormente, as membranas, recebidas no laboratório, estavam embebidas em glicerina. Assim, as amostras de membranas foram lavadas e condicionadas em água deionizada por um período mínimo de 12 horas antes dos testes. Ainda, após colocar a amostra de membrana dentro do módulo, água deionizada foi recirculada no sistema por 1 hora para melhorar a remoção da glicerina e limpar a unidade. O procedimento de enxágue com água deionizada também foi realizado entre as outras etapas do experimento para remover solutos depositados na membrana e nas tubulações. O enxágue foi realizado por aproximadamente

1 hora, trocando a água a cada 15 minutos e finalizando quando a condutividade elétrica da água ficava igual à da água deionizada.

3.5.2 Caracterização das amostras de membrana quanto ao desempenho hidráulico

O desempenho de cada amostra de membrana utilizada nas corridas experimentais foi avaliado com relação ao fluxo permeado de água e fluxo inverso de sal antes da etapa de remoção de etanol para selecionar amostras de membranas com desempenho semelhante. Uma vez que a área de amostra é pequena (20 cm²) comparada a um módulo industrial (geralmente maior que 1 m²), é comum existirem grandes diferenças no desempenho de pedaços e folhas diferentes de uma mesma membrana. Ainda, para verificar qualquer modificação no desempenho da membrana que a etapa de remoção de etanol poderia ter provocado, as amostras foram caracterizadas também após essa etapa.

As condições utilizadas na determinação do desempenho hidráulico das membranas seguiram o protocolo padrão sugerido por Cath *et al.* (2013). Cloreto de sódio foi usado como agente osmótico na concentração de 1 M e água deionizada foi usada como alimentação, ambas as soluções a 20 °C. O volume da solução osmótica (2000 mL) foi sempre dez vezes o da solução de alimentação (200 mL) para diminuir possíveis efeitos de diluição. A velocidade tangencial de escoamento foi mantida em 12,5 cm s⁻¹ ou 25 cm s⁻¹, dependendo do estudo realizado pois unidades de OD diferentes foram utilizadas ao longo do trabalho. Detalhes são fornecidos em cada estudo. O tempo de corrida para a determinação dos fluxos de água pura e inverso de sal foi fixado em 45 min, considerado suficiente para atingir o estado pseudo-estacionário sem ter alterações relevantes na concentração das soluções de alimentação e osmótica que pudessem afetar os fluxos de água e inverso de sal.

3.5.3 Remoção de etanol

A remoção de etanol é considerada a principal etapa dos estudos realizados nesta tese, pois nela foi avaliado o comportamento do processo de remoção de etanol com relação a variáveis como o fluxo total permeado, o fluxo de etanol e o fluxo inverso de soluto. Uma vez que diversos fatores influenciam o transporte dos componentes através da membrana e eles não têm sido avaliados em um processo de remoção de etanol por osmose direta, a maioria dos estudos foi realizada com soluções aquosas contendo etanol como solução de alimentação em

concentrações semelhantes àsquelas encontradas em cervejas tradicionais de mercado (entre 3 e 6% vol.). Ainda, é importante salientar que em todos os estudos, com exceção do último de desalcoolização de cerveja, as soluções de alimentação não sofreram um processo de remoção total do etanol, sendo o fluxo desse componente a variável utilizada para verificar o desempenho do processo. Dessa forma, o objetivo dos estudos foi verificar o desempenho da etapa de remoção de etanol alterando:

- as condições de operação, apresentado no Capítulo 5;
- os agentes osmóticos, apresentado no Capítulo 6;
- o tipo de membrana, apresentado no Capítulo 7;
- o pH da solução osmótica, apresentado no Capítulo 8.

No último estudo, apresentado no Capítulo 9, cerveja comercial foi usada como solução de alimentação em um processo de desalcoolização completo, incluindo etapas de diafiltração. Ainda, uma corrida experimental “controle”, sem promover a desalcoolização, foi realizada para detectar a perda de compostos aromáticos para o ambiente.

Na Tabela 3.2 está apresentado um resumo das características da etapa de remoção de etanol usada em cada um dos estudos apresentados. Mais detalhes serão apresentados em cada um dos estudos.

Tabela 3.2. Características das etapas de remoção de etanol realizadas nos estudos deste trabalho.

Estudo	Membrana	Solução de alimentação	Solução osmótica
Capítulo 5 Influência das condições de operação	CTA	água + etanol C: 5,0% vol. T: 15 °C VT: 3,5 a 12,1 cm s ⁻¹	NaCl C: 3 a 5,3 M T: 21,6 a 38,4 °C VT: 3,5 a 12,1 cm s ⁻¹
Capítulo 6 Influência do agente osmótico	CTA	água + etanol C: 5,0% vol. T: 20 °C VT: 12,5 cm s ⁻¹	NaCl, MgCl ₂ , glicose e sacarose C: 0,8 e 1,5 M T: 20 °C VT: 12,5 cm s ⁻¹
Capítulo 7 Influência do tipo de membranas	CTA e TFC	água + etanol C: 3,0 a 6,0% vol. T: 15 °C VT: 12,5 cm s ⁻¹	NaCl C: 0,6 a 1,5 M T: 15 °C VT: 12,5 cm s ⁻¹
Capítulo 8 Influência do pH	CTA	água + etanol C: 5,0% vol. T: 15 °C VT: 25 cm s ⁻¹	NaCl C: 1 M T: 15 °C VT: 25 cm s ⁻¹
Capítulo 9 Desalcoolização de cerveja	CTA	Cerveja comercial C: 5,0% vol. T: 15 °C VT: 25 cm s ⁻¹	MgCl ₂ C: 1,5 M T: 15 °C VT: 25 cm s ⁻¹

Legenda: C – concentração do soluto na solução; T – temperatura; VT – velocidade tangencial de escoamento.

3.6 Métodos de análise

As concentrações das soluções utilizadas nos experimentos foram determinadas a partir de dados de condutividade elétrica e da análise em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Os procedimentos adotados para cada método são descritos nessa seção.

3.6.1 Determinação da concentração de sais

A concentração de sais da solução de alimentação foi determinada indiretamente medindo “em linha” a condutividade elétrica da solução. A condutividade elétrica de uma solução corresponde à habilidade dessa solução em transmitir a corrente elétrica, por isso ela depende de fatores como concentração, mobilidade e valência dos íons e temperatura (SEMAT; KATZ, 1958). Dessa forma, curvas de calibração relacionando a condutividade elétrica com a concentração de sal foram preparadas previamente. Os valores de condutividade elétrica

apresentados pelos condutivímetros usados nesse trabalho são referentes à temperatura de 25 °C, uma vez que a célula de condutividade possui compensador de temperatura.

Para as etapas de caracterização das membranas quanto ao desempenho hidráulico em modo OD, nas quais a solução de alimentação era composta apenas por água deionizada e a solução osmótica continha cloreto de sódio, foram confeccionadas curvas de calibração variando a concentração de sal em soluções “água + NaCl”. Para as etapas de remoção de etanol, nas quais a solução de alimentação era composta por água mais 5% vol. de etanol e as soluções osmóticas continham cloreto de sódio ou cloreto de magnésio, curvas específicas foram preparadas, uma vez que a presença do etanol afeta a condutividade elétrica da solução. Detalhes das curvas são apresentados nos estudos e nos apêndices deste trabalho.

3.6.2 Determinação da concentração de etanol

A quantificação do teor de etanol das amostras provenientes dos testes de remoção de etanol foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). A identificação do etanol foi baseada no tempo de retenção na coluna e a quantificação foi realizada a partir de curvas de calibração contendo pelo menos cinco pontos de concentração. Os detalhes do equipamento e do método são fornecidos em cada estudo realizado.

Para cada curva de calibração, foram calculados os seguintes parâmetros analíticos de validação (RIBANI et al., 2004): linearidade (pelo coeficiente de determinação (R^2) da curva), limite de detecção (razão entre o desvio padrão e o coeficiente angular da curva multiplicado por 3,3) e limite de quantificação (razão entre o desvio padrão e coeficiente angular da curva multiplicado por 10).

3.6.3 Determinação de aromas da cerveja

No estudo apresentado no Capítulo 9, de desalcoolização de cerveja, foi verificado o perfil de aromas das amostras de cerveja antes e depois do processo, além da amostra do experimento controle. A técnica de cromatografia gasosa com espectrometria de massas (GC-MS) e micro extração em fase sólida (SPME) foi utilizada. Diversos fatores influenciam a extração dos compostos voláteis da amostra e a sensibilidade do método, como a razão entre o volume de amostra e o volume do *headspace*, a força iônica e o pH do meio, a temperatura e o tempo de extração, o tipo de recobrimento da fibra, entre outros (JAMES, 1999; PAWLISZYN,

2009). Neste trabalho, o tipo de recobrimento da fibra, a força iônica do meio (concentração de NaCl adicionado), o tempo e a temperatura de extração foram avaliados em etapas de seleção de fibras e de otimização das condições de extração, nas quais as variáveis de resposta foram a quantidade total de compostos obtidos e a quantidade de compostos por grupos, e a área relativa dos picos com relação a padrões internos selecionados para cada grupo de compostos. Os detalhes da técnica são apresentados no Capítulo 9.

Referências

- CATH, T. Y. et al. Standard Methodology for Evaluating Membrane Performance in Osmotically Driven Membrane Processes. **Desalination**, v. 312, n. 0, p. 31–38, mar. 2013.
- JAMES, S. F. **Analytical solid-phase extraction**. 1 ed. [s.l.] Wiley-VCH, 1999.
- PAWLISZYN, J. **Handbook of Solid Phase Microextraction**. [s.l.] Chemical Industry Press, 2009.
- RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.
- SEMAT, H.; KATZ, R. Electrical conduction in liquids and solids. **Physics Commons**, 1958.

CAPÍTULO 4

Caracterização de membranas de osmose direta

A caracterização de membranas é parte essencial do desenvolvimento dos processos de separação por membranas, pois permite avaliar e definir o tipo de material e de membrana a ser usado em uma determinada aplicação. Este capítulo tem o objetivo de apresentar informações relevantes a respeito das características das membranas comerciais de osmose direta que foram utilizadas neste trabalho e identificar a sua aplicabilidade na remoção de etanol de soluções aquosas. O estudo foi escrito na forma de artigo científico para facilitar o desenvolvimento do tema e a compreensão dos resultados.

Morfologia, hidrofiliçidade, estrutura química e desempenho hidráulico de membranas comerciais de osmose direta

Resumo

A caracterização de membranas tem o objetivo de obter informações que ajudam a definir a aplicação ou entender os fenômenos que ocorrem no processo de separação. A osmose direta é uma técnica relativamente recente e, apesar do desenvolvimento de membranas específicas para o tratamento de água ter recebido bastante atenção na última década, são poucas as empresas que fabricam e comercializam membranas de osmose direta (OD). Dessa forma, o objetivo deste estudo foi caracterizar as membranas de osmose direta comerciais de triacetato de celulose (CTA) e de poliamida aromática (TFC) utilizadas neste trabalho com relação a sua morfologia, hidrofiliçidade, estrutura química e desempenho hidráulico. Os resultados mostraram que a membrana CTA tem morfologia diferenciada por apresentar uma malha tecido de poliéster como suporte, que é embebida na camada seletiva de triacetato de celulose, enquanto a TFC tem estrutura semelhante àquela observada em membranas de osmose inversa, com uma camada seletiva de poliamida depositada sobre uma camada suporte de polissulfona assimétrica. Ambas membranas possuem caráter hidrofílico e, apesar dos dados fornecidos pelo fornecedor das membranas indicarem que a TFC teria maior fluxo, a CTA apresentou maior fluxo permeado de água e menor fluxo inverso de soluto quando em modo de operação osmose direta. Os resultados serão utilizados para entender o comportamento das membranas, comparar e observar possíveis modificações nas características que podem ter ocorrido durante os testes de remoção de etanol.

Palavras chave: *caracterização de membranas, triacetato de celulose, poliamida aromática.*

4.1 Introdução

A caracterização de membranas constitui uma importante parte da pesquisa e do desenvolvimento dos processos de separação por membranas, sendo essencial para definir a aplicação de um determinado tipo de membrana a um dado processo de separação. A caracterização das membranas permite determinar suas propriedades morfológicas e de transporte, além das interações que o material possui com os meios aos quais as membranas estão expostas (CAUSSERAND; AIMAR, 2010; MULDER, 1996).

Desde o ressurgimento da técnica de osmose direta diversos tipos de membranas densas semipermeáveis foram testados nas mais diversas aplicações (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006). Inicialmente, as membranas de osmose inversa (OI) foram escolhidas pelos pesquisadores devido à proximidade com que o processo tem com a osmose direta e às características das membranas, que já apresentavam grau de desenvolvimento avançado e várias aplicações industriais, principalmente após o desenvolvimento das membranas assimétricas compostas de poliamida do tipo *thin-film composite* (TFC) (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006; LOEB et al., 1997). Entretanto, a utilização das membranas de osmose inversa em modo de operação osmose direta mostrou-se desafiador, uma vez que o desempenho com relação ao fluxo de água obtido ficava muito abaixo do teórico esperado. Essa redução no desempenho tem relação direta com os efeitos de polarização por concentração, principalmente o interno na camada suporte da membrana, uma vez que a camada de não tecido utilizada para fornecer resistência às altas pressões hidráulicas limita a difusão do soluto (agente osmótico) para a interface com camada seletiva da membrana quando opera em osmose direta, reduzindo a diferença de pressão osmótica efetiva e, conseqüentemente, o fluxo permeado de água (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006; ZHAO et al., 2012b).

Com o objetivo de melhorar o desempenho da técnica de OD, novas membranas foram desenvolvidas, sendo que no mercado, uma das primeiras a surgir foi a assimétrica de triacetato de celulose (CTA) da *Hydration Technologies Innovations* (HTI, EUA) (HERRON, 2006), e em um segundo momento a assimétrica de poliamida aromática (TFC) (HTI, 2012). A principal diferença entre essas duas membranas em comparação com as de osmose inversa é a inexistência da camada suporte de não tecido de poliéster, que foi substituída por uma malha tecida do mesmo material, mas de menor espessura, para reduzir os efeitos de polarização por concentração interna. Essas membranas de OD são específicas para a recuperação de água usando a técnica de osmose direta e, na literatura, são relatadas diversas aplicações, inclusive a desidratação de etanol (ZHANG et al., 2013). Entretanto, nenhuma das aplicações verificadas até o momento tem como objetivo a remoção de compostos orgânicos voláteis como o etanol, objetivo principal desta tese de doutorado.

Nesse contexto, a caracterização das membranas comerciais de OD a serem usadas no trabalho é essencial para possibilitar comparações entre as membranas e os tratamentos experimentais, além de auxiliar no entendimento dos fenômenos envolvidos no processo de remoção de etanol de soluções aquosas. O objetivo desse estudo é apresentar as características

das duas membranas de osmose direta comerciais utilizadas ao longo deste trabalho, de acordo com a morfologia, hidrofiliicidade, natureza química da estrutura/material e seu desempenho.

4.2 Fundamentos teóricos

4.2.1 Análise da morfologia

A Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*) é umas das técnicas mais utilizadas para verificar a morfologia de membranas. A técnica é utilizada para obter informações a respeito das características da membrana, como tamanho, formato e distribuição dos poros, a morfologia da superfície e a estrutura da seção transversal (KHULBE; FENG; MATSUURA, 2010). Nesta técnica, a superfície da amostra é varrida por um feixe de elétrons que interagem com os átomos do material, produzindo sinais que são detectados e transformados em imagens de qualidade para o estudo da estrutura da amostra (KESTING; ENGDAHL; STONE JR., 1969).

As amostras devem ser previamente preparadas para a análise e o processo de secagem deve ser cuidadoso para não afetar a sua estrutura. Geralmente, para secar as amostras, emprega-se o método de substituição de solvente, no qual as membranas são imersas sequencialmente em solventes com tensões superficiais decrescentes, evitando assim o colapso dos poros. Para observar a seção transversal das membranas, a amostra deve ser preferencialmente fraturada em nitrogênio líquido. As amostras são recobertas com uma fina camada de um material condutor (metais como ouro, paládio, etc) a fim de melhorar o contraste da imagem devido à maior liberação de elétrons (KHULBE; FENG; MATSUURA, 2010).

4.2.2 Análise do caráter hidrofílico

A importância de avaliar a hidrofiliicidade das membranas reside no fato de que é possível prever interações da membrana com os componentes da alimentação, uma vez que membranas hidrofílicas possuem menor tendência à incrustação que as membranas hidrofóbicas devido a menor adsorção de solutos hidrofóbicos sobre a membrana e vice e versa (CUI; MURALIDHARA, 2010; SINGH, 2006). A hidrofiliicidade de membranas é uma propriedade que indica a afinidade do material da membrana pela água, sendo definida pelo tipo de material e pela estrutura química de sua composição, que determina o grau de interação

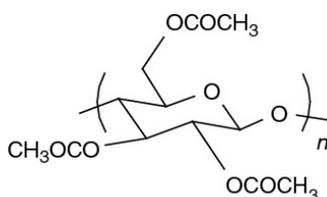
com a água e, dessa forma, a molhabilidade da membrana (XU; HUANG; WAN, 2009). A molhabilidade de membranas é geralmente avaliada usando a técnica de ângulo de contato com gota séssil, na qual uma gota de um determinado solvente (neste caso a água) é colocada em contato com a superfície da membrana enquanto uma câmera de alta resolução monitora o processo. Uma fotografia da gota em contato com a membrana é usada para determinar o ângulo existente entre a gota e a superfície: se o ângulo for menor que 90°, a membrana é hidrofílica, se for maior, é considerada hidrofóbica (YUAN; LEE, 2013).

4.2.3 Análise da natureza química

A análise da natureza química de uma membrana permite identificar compostos ou investigar a composição da amostra usando um espectro eletromagnético. A técnica geralmente utilizada para este objetivo é a espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier em conjunto com a amostragem por refletância total atenuada (FTIR-ATR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Attenuated Total Reflection*). O espectro é gerado a partir da passagem de um feixe de luz infravermelha através da amostra que provoca a vibração dos grupos funcionais em uma frequência característica e identificável, revelando detalhes sobre a estrutura molecular (KHULBE; FENG; MATSUURA, 2010). A técnica é extremamente útil na caracterização de membranas, uma vez que alterações na sua composição ao longo do tempo de utilização (ZHANG et al., 2013) ou a ocorrência de incrustação (*fouling*) e sua interação com a membrana (PARIDA; NG, 2012) podem ser identificadas.

Para analisar o espectro gerado é interessante verificar previamente a fórmula molecular dos principais polímeros presentes em cada uma das membranas, uma vez que elas são compostas de diversos materiais poliméricos. Para a membrana CTA a estrutura molecular do triacetato de celulose pode ser visualizada na Figura 4.1. Com relação ao poliéster da malha suporte, não é possível conhecer previamente a sua estrutura, uma vez que o fabricante da membrana não fornece a classe de poliéster utilizado na fabricação da membrana.

Figura 4.1. Estrutura molecular do monômero triacetato de celulose.



Cath *et al.* (2013) observaram que nos processos de separação por membranas cuja força motriz é a diferença de pressão osmótica, as condições operacionais e as propriedades das membranas têm maior influência sobre a transferência de massa e sobre o desempenho do processo do que nos processos cuja força motriz é a diferença de pressão hidráulica. Ainda, uma análise da literatura revelou que geralmente os pesquisadores não utilizam procedimentos padronizados para a caracterização das diferentes membranas, o que poderia levar a erros de interpretação de resultados e dificultar a comparação entre os estudos (CATH *et al.*, 2013). Para auxiliar nesse processo, os autores apresentaram em um artigo científico um protocolo padrão de caracterização das membranas baseado nas condições usuais mais utilizadas, com água deionizada como solução de alimentação (SA), solução osmótica (SO) contendo 1 M de NaCl, ambas soluções percorrendo no mesmo sentido (cocorrente) com velocidade tangencial de escoamento igual a 25 cm s^{-1} e temperatura igual a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, além da camada seletiva da membrana ficar em contato com a alimentação. Mantendo-se essas condições específicas, a comparação de resultados de fluxo de água, fluxo inverso de soluto e resistência do soluto na camada suporte das membranas utilizadas em diferentes estudos fica mais fácil e menos propensa a erros de interpretação (CATH *et al.*, 2013).

Outro método de análise tem sido realizado para obter parâmetros de permeação intrínsecos do material da membrana, ou seja, parâmetros que não sofreriam influência das condições operacionais, de modo semelhante ao utilizado na caracterização de membranas de osmose inversa. Esses parâmetros são o coeficiente de permeância da água (A), o coeficiente de permeabilidade do soluto (B) e o parâmetro estrutural da membrana (S). Os dois primeiros parâmetros são determinados experimentalmente da mesma forma que na caracterização das membranas de OI (em uma unidade de OI). A permeância da água é dada pela equação 4.1 (BAKER, 2012; MULDER, 1996):

$$A = \frac{J_w}{\Delta p} \quad (4.1)$$

sendo A o coeficiente de permeância da água ($\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$), J_w o fluxo permeado de água pura ($\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) e Δp a diferença de pressão hidráulica ou pressão transmembrana aplicada (bar). A permeabilidade do soluto é dada pela equação 4.2 (BAKER, 2012; MULDER, 1996):

$$B = J_w \left(\frac{1-R_{obs}}{R_{obs}} \right) \exp \left(-\frac{J_w}{k} \right) \quad (4.2)$$

sendo k o coeficiente de transferência de massa (m s^{-1}) calculado a partir de correlações para a geometria da célula de osmose inversa (MCCUTCHEON; ELIMELECH, 2006; MULDER, 1996) e R_{obs} a rejeição salina observada da membrana, dada por:

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_b} \quad (4.3)$$

sendo C_p e C_b as concentrações de cloreto de sódio no permeado e na solução de alimentação (g L^{-1}).

A permeância hidráulica, a permeabilidade ao sal e a rejeição salina são parâmetros de desempenho determinados usando protocolos padrão, que tornam possíveis as comparações entre membranas de diferentes materiais ou ainda membranas de diferentes lotes de fabricação (CATH et al., 2013; REN; MCCUTCHEON, 2014; YIP et al., 2010).

O parâmetro estrutural da membrana (S em m) corresponde à relação entre a resistência da camada suporte da membrana à difusão do soluto (K em s m^{-1}) e o coeficiente de difusão do soluto (D em $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), que pode ser ainda expresso em termos das características do suporte como:

$$S = KD = l\tau/\varepsilon \quad (4.4)$$

sendo l a espessura (m), τ a tortuosidade e ε a porosidade da camada suporte da membrana (CATH et al., 2013; LEE; BAKER; LONSDALE, 1981).

Uma vez que a tortuosidade e a porosidade do suporte são parâmetros relativamente difíceis de serem obtidos experimentalmente, a equação 4.5 foi desenvolvida para calcular o parâmetro estrutural a partir de dados dos experimentos em modo osmose inversa e de dados de experimentos em osmose direta (CATH et al., 2013; LOEB et al., 1997):

$$S = \left(\frac{D}{J_w}\right) \ln\left(\frac{B+A\pi_{SO,b}}{B+J_w+A\pi_{SA,m}}\right) \quad (4.5)$$

onde $\pi_{SO,b}$ é a pressão osmótica *bulk* da solução osmótica (bar) e $\pi_{SA,m}$ é a pressão osmótica da solução de alimentação na superfície da membrana, igual a zero para água deionizada.

Para evitar o uso de dois tipos de experimentos/modos de operação, Tiraferri *et al.* (2013) criaram um novo método para determinação dos três parâmetros simultaneamente, em um único experimento de osmose direta dividido em quatro estágios, cada um usando uma concentração diferente para a solução osmótica. As equações de transporte são

ajustadas aos dados de fluxo permeado de água pura e de fluxo inverso de sal para cada estágio e às respectivas concentrações das soluções através de regressão não linear por mínimos quadrados, usando os parâmetros A , B e S como parâmetros da regressão. De acordo com os autores, que compararam o método com aquele em que é realizado experimento em OI seguido por OD, o método permite predições mais precisas dos parâmetros. Além disso, não existe um consenso entre os pesquisadores de que os parâmetros obtidos usando pressão hidráulica como força motriz são conservados quando pressão osmótica é usada (TIRAFERRI et al., 2013b).

4.3 Experimental

4.3.1 Membranas

As membranas caracterizadas nesse estudo são de triacetato de celulose (CTA) e de poliamida aromática (TFC), apresentadas na seção de membranas do Capítulo 3. Antes de realizar os experimentos, as amostras foram separadas e mantidas em água deionizada na temperatura ambiente (entre 15 e 30 °C) até serem colocadas nos módulos das unidades.

4.3.2 Análise da morfologia

A morfologia das membranas de osmose direta foi avaliada empregando a técnica de microscopia eletrônica de varredura, além da medição da espessura com micrômetro digital. As amostras foram preparadas previamente usando a técnica de troca de solventes: inicialmente foram condicionadas em água deionizada; após, foram imersas em etanol ou isopropil álcool por aproximadamente 5 minutos a fim de substituir a água que tem elevada tensão superficial pelo solvente com menor tensão superficial; depois, as membranas foram imersas em hexano por mais cinco minutos, seguindo então para secagem à temperatura ambiente e mantidas em dessecador. As amostras das membranas secas foram cuidadosamente cortadas para análise da superfície e fraturadas utilizando nitrogênio líquido para análise da seção transversal. Após, foram colocadas em *stubs* e metalizadas com ouro em equipamento de recobrimento Bal-Tec SCD050 (Capovany Brothers Inc., EUA) para serem analisadas no microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM 6060 (Jeol Ltd., Japão) do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. A aceleração de voltagem utilizada nas análises foi de 20 kV.

A espessura das membranas foi determinada com um micrômetro digital Mitutoyo S293-230 (Mitutoyo Sul Americana Ltda, BR). A medida de pelo menos cinco pontos de três amostras diferentes secadas em temperatura ambiente (~ 20 °C) foi realizada.

4.3.3 Análise do caráter hidrofílico

A hidrofiliabilidade das amostras foi determinada por medidas de ângulo de contato usando o método da gota séssil em um goniômetro CAM 101 (KSV Company, US). Os valores de ângulo de contato foram obtidos a partir da média dos ângulos no lado esquerdo e direito de gotas com volume igual a 6 ± 1 μL , tomados após 10 s do contato da gota com a membrana. A medida foi realizada em pelo menos cinco pontos diferentes da superfície da camada seletiva de cada amostra.

4.3.4 Análise da natureza química

Os grupos funcionais moleculares das amostras de membranas foram determinados por espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier com amostragem por refletância atenuada. O espectrômetro utilizado foi um Varian 640-IR (Varian Inc., US). Foram analisadas as superfícies da camada de topo e da camada suporte das membranas CTA e TFC, usando uma faixa de transmitância de $4000\text{-}600$ cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

4.3.5 Determinação do desempenho hidráulico

A título de conhecimento e comparação, os dois métodos de avaliação de desempenho das membranas de OD (tradicional por OI + OD e a de Tiraferri *et al.* (2013) por OD) foram utilizados. A seguir são descritos os dois métodos.

Método tradicional usando OI e OD

Inicialmente, em uma unidade de osmose inversa representada esquematicamente na Figura 3.1, foram determinados os parâmetros *A* e *B* de três amostras de membranas. As amostras de membranas foram inseridas nos módulos e água deionizada foi colocada no tanque de alimentação e mantida em $20 \pm 0,5$ °C. A bomba foi ligada e a vazão foi fixada em $1,1$ L min^{-1} para resultar em uma velocidade de escoamento tangencial na membrana igual a 25 cm s^{-1} . A pressão hidráulica do sistema foi lentamente aumentada em passos de $3,5$ bar até chegar em 31 bar para promover a compactação da membrana. O sistema permaneceu na máxima pressão

e medidas de fluxo permeado, dado como a razão entre a massa de permeado coletada convertida em volume com a massa específica a 20 °C e o tempo de coleta e a área de membrana ($L m^{-2} h^{-1}$), foram tomadas até que estivessem constantes, quando então a pressão foi reduzida para um novo ponto. O fluxo permeado foi medido em pelo menos cinco pressões hidráulicas diferentes reduzindo a pressão de 31 a 8,6 bar. O fluxo permeado médio foi calculado a partir dos fluxos de três amostras de membranas e foi utilizado para calcular o coeficiente de permeância hidráulica de acordo com a equação 4.1.

Para determinar a rejeição salina, cloreto de sódio foi adicionado ao tanque de alimentação para obter a concentração de 2000 mg L⁻¹ e a pressão foi mantida em 8,6 bar. Medidas de condutividade elétrica da solução de alimentação e do permeado foram tomadas e convertidas em concentração de soluto usando uma curva de calibração para calcular a rejeição salina de acordo com a equação 4.3 e o coeficiente de permeabilidade do soluto pela equação 4.2.

O parâmetro estrutural (S) das membranas foi calculado pela equação 4.5, determinando o desempenho de amostras de membranas com relação ao fluxo de água (J_w) e ao fluxo inverso de sal (J_s) em uma unidade de osmose direta, representada esquematicamente na Figura 3.2 do Capítulo 3. A amostra de membrana foi inserida no módulo, enquanto água deionizada e solução de cloreto de sódio 1 M foram colocadas nos tanques de alimentação (200 mL) e de solução osmótica (2000 mL), respectivamente. As duas soluções foram mantidas na temperatura de 20 °C e velocidade de escoamento tangencial na membrana de 25 cm s⁻¹ (obtida com bomba Masterflex L/S 77200-60) em modo cocorrente. A camada seletiva da membrana permaneceu em contato com a SA. Medidas de ganho de massa do tanque de solução osmótica foram tomadas para calcular o fluxo permeado de água. Medidas de variação da condutividade elétrica da solução de alimentação foram tomadas para calcular a concentração de sal e consequentemente o fluxo inverso de soluto. Três amostras de cada membrana foram utilizadas.

Método usando apenas OD

A avaliação dos parâmetros A , B e S pelo método proposto por Tiraferri *et al.* (2013) foi realizada em uma unidade de OD, representada esquematicamente na Figura 3.2 do Capítulo 3. A temperatura das soluções foi fixada em 20 °C e a velocidade tangencial de escoamento em 12,5 cm s⁻¹ (atentar que a velocidade de escoamento nesse caso foi a metade da recomendada devido a restrições na bomba – Masterflex L/S 7554-80 – da unidade usada nesse estudo). O

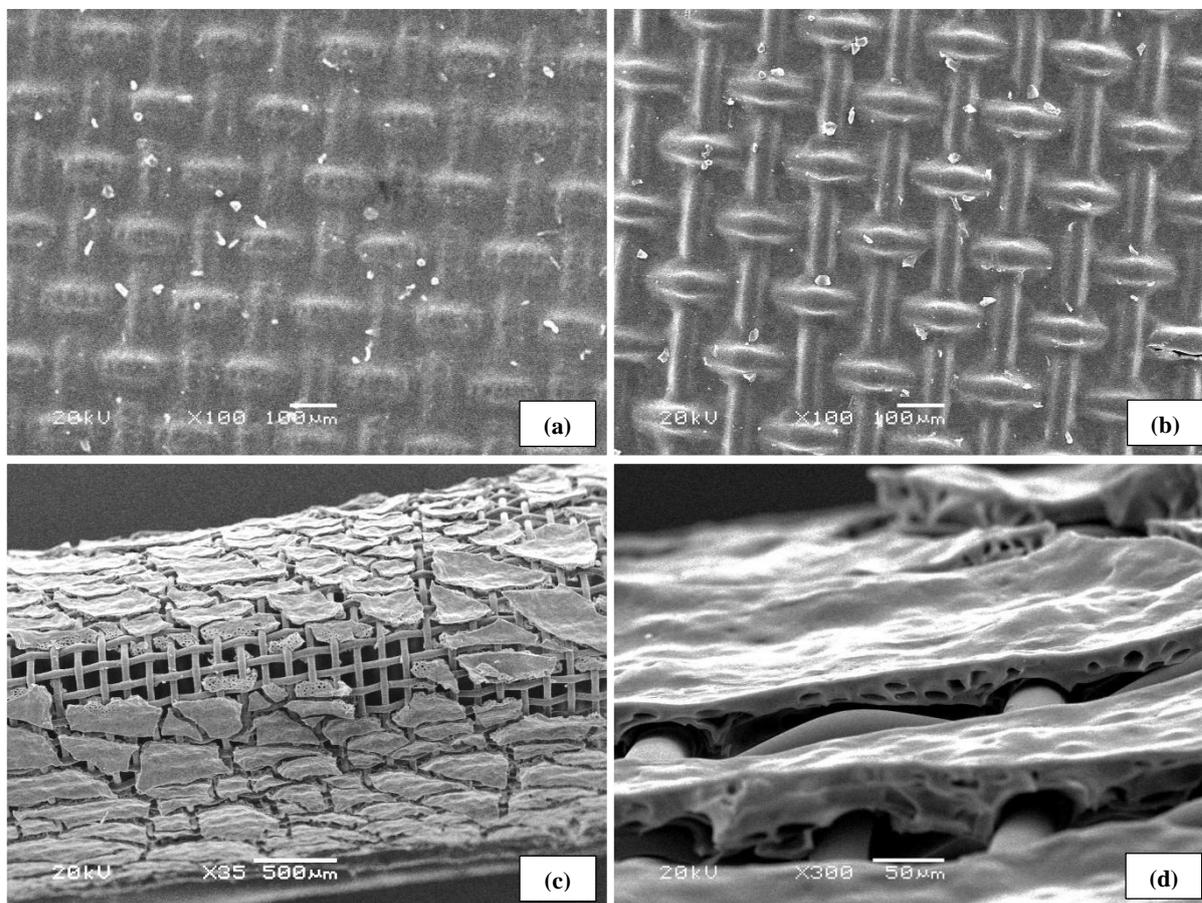
procedimento experimental foi dividido em quatro passos, sendo que o primeiro começou com água deionizada na alimentação e solução osmótica com concentração igual a 0,3 M; o fluxo permeado de água e o fluxo inverso de soluto foram observados por 50 minutos, quando então a concentração da SO foi aumentada para 0,6 M com solução estoque de NaCl 5 M, correspondendo ao segundo passo. Para o terceiro e quarto passos, o procedimento foi o mesmo, elevando a concentração da SO para 0,9 e 1,3 M, respectivamente. Os resultados de fluxo obtidos e as concentrações das soluções foram usados para calcular os parâmetros de desempenho com o auxílio de uma planilha em Microsoft Excel® fornecida juntamente com o artigo dos autores da técnica. A planilha possui um algoritmo de programação que faz a regressão não linear múltipla usando os dados do experimento e partindo de uma aproximação inicial para os valores de A , B e S (TIRAFERRI et al., 2013a, 2013b).

4.4 Resultados e discussão

4.4.1 Morfologia de membranas de OD

As morfologias das superfícies de topo e de fundo e da seção transversal de uma membrana nova de CTA podem ser observadas na fotomicrografia da Figura 4.3.

Figura 4.3. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da membrana comercial de osmose direta de CTA (HTI OsMem™ CTA-ES).



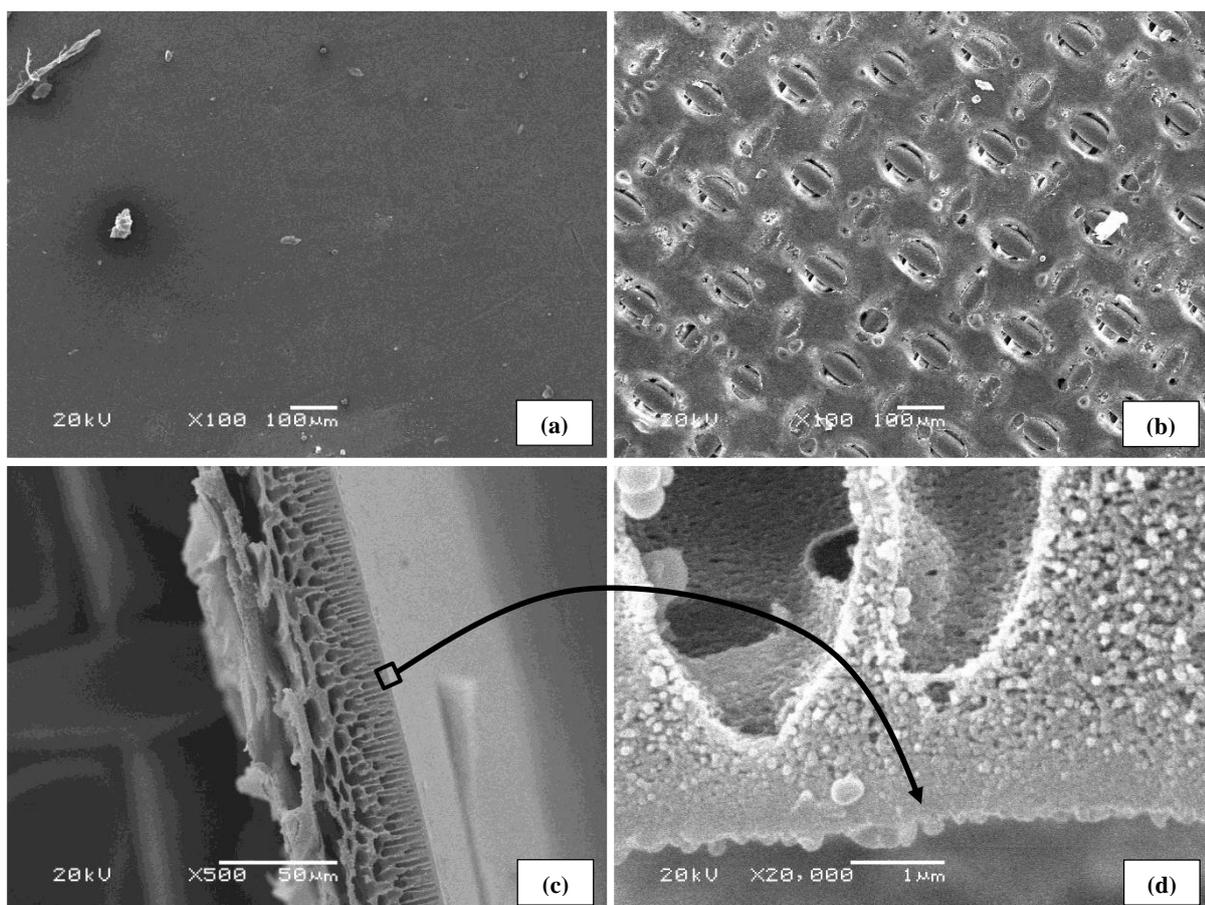
Legenda: (a) superfície do topo com aumento de 100x; (b) superfície do fundo com aumento de 100x; (c) superfície do topo (fraturada com N₂) com aumento de 35x; (d) detalhe de parte da seção transversal da camada de topo com aumento de 300x.

As imagens apresentadas mostram que tanto a malha de poliéster utilizada como suporte como a camada seletiva de triacetato de celulose aparecem nitidamente em todas as fotomicrografias. A malha trançada é envolvida pelo triacetato de celulose, que está depositado entre as fibras e forma uma fina camada sobre elas, como se pode observar no lado da camada seletiva da membrana (Figura 4.3a). Pode-se notar que as fibras estão mais aparentes na superfície do lado do suporte (Figura 4.3b) o que significa que os espaços/cantos entre elas podem se tornar pontos de acúmulo de material depositado. A tentativa de analisar a seção transversal da membrana mostrou a dificuldade de fraturar a membrana com nitrogênio líquido. Apenas a camada de triacetato de celulose foi fraturada, como se observa na Figura 4.3c, enquanto as fibras de poliéster da malha suporte permaneceram intactas. Esta dificuldade em fraturar a malha de poliéster é unânime entre os pesquisadores que mostram a seção transversal

da membrana; na maioria dos casos, os pesquisadores cortaram as amostras, o que prejudica a visualização e correta avaliação da estrutura da membrana (MCCUTCHEON; MCGINNIS; ELIMELECH, 2005; ZHAO; ZOU, 2011a). Entretanto, na Figura 4.3d, correspondente a uma aproximação de uma parte fraturada da camada de triacetato de celulose, é possível notar que a estrutura dessa camada contém macrovazios, concordando com os estudos que indicam que a membrana apresenta estrutura assimétrica e foi possivelmente fabricada empregando a técnica de inversão de fases (REN; MCCUTCHEON, 2014; ZHAO et al., 2012b). A membrana CTA apresenta $92 \pm 3 \mu\text{m}$ de espessura, medido com micrômetro digital.

A morfologia das superfícies e da seção transversal da membrana TFC é apresentada nas fotomicrografias da Figura 4.4.

Figura 4.4. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da membrana comercial de osmose direta de TFC (HTI OsMem™ TFC-ES).



Legenda: (a) superfície do topo com aumento de 100x; (b) superfície do fundo com aumento de 100x; (c) seção transversal (fraturada com N₂) com aumento de 500x; (d) detalhe da camada seletiva com aumento de 20.000x.

Pela análise das imagens apresentadas na Figura 4.4 observa-se que a membrana TFC também possui estrutura assimétrica, porém diferente da CTA. Na Figura 4.4a é possível perceber que a membrana apresenta superfície de topo aparentemente mais lisa, o que está relacionado com a diferença entre as técnicas de fabricação das duas membranas. A estrutura assimétrica da membrana de TFC é resultado da utilização de duas técnicas de síntese: a técnica de inversão de fases, utilizada na fabricação do suporte poroso de polissulfona, e a técnica de polimerização interfacial, utilizada na fabricação da camada seletiva de poliamida. A polimerização interfacial permite obter camadas seletivas bastante finas (~50 nm), importante para obter fluxos elevados. A Figura 4.4b mostra que a superfície do fundo da membrana é parecida à da CTA, uma vez que a camada suporte de polissulfona é colocada sobre a malha de poliéster. A Figura 4.4c e a Figura 4.4d evidenciam a estrutura assimétrica e a camada seletiva com aproximadamente 1 μm de espessura. No total, a membrana TFC apresenta $111 \pm 4 \mu\text{m}$ de espessura.

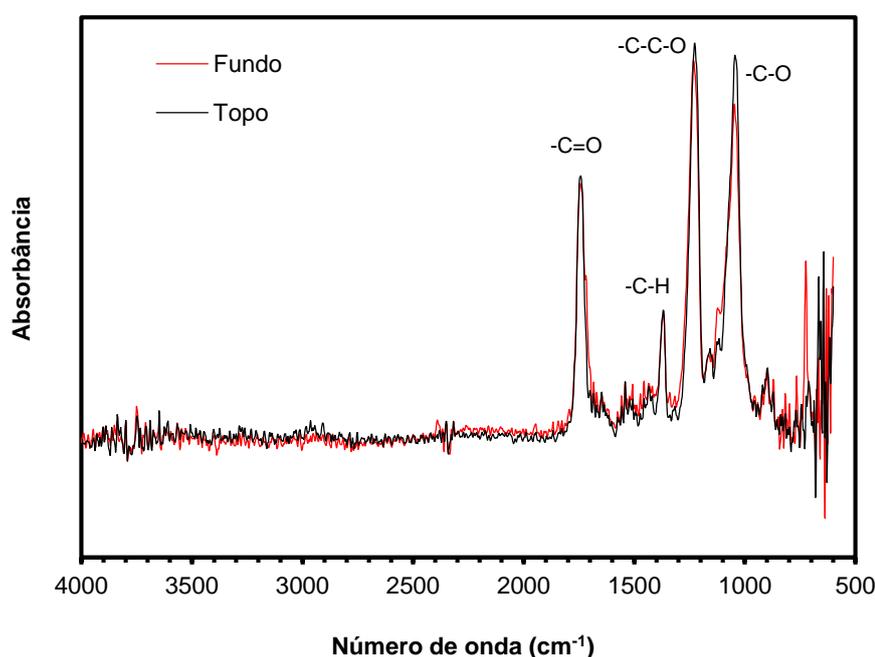
4.4.2 Hidrofilicidade de membranas de OD

A análise de hidrofilicidade das membranas usando a técnica de ângulo de contato revelou ângulos de $71,4^\circ \pm 0,1$ para a CTA e de $47,9^\circ \pm 3,1$ para a TFC. Ambos os ângulos indicam membranas hidrofílicas, mas a CTA apresenta menor carácter hidrofílico, como indica o maior ângulo de contato. Isso ocorre por causa da presença dos grupos acetila do triacetato de celulose, que são mais hidrofóbicos que os grupos hidroxila presentes na poliamida. Parida & Ng (2012) e Wei et al. (2011) encontraram ângulos de contatos semelhantes para esse tipo de membrana de CTA da HTI, iguais a 65° e 69° , respectivamente, enquanto para a TFC poucos trabalhos foram encontrados para comparação. O único trabalho, de Ren & McCutcheon (2014), mostra ângulo de contato igual a 19° para a membrana TFC e mesma técnica utilizada (gota séssil), mas é importante salientar que a comparação direta do ângulo de contato de membranas deve ser realizada com cuidado, uma vez que a medida não é absoluta e não existe um método padronizado para a determinação, inclusive para a preparação da amostra (forma como a amostra é secada). Por isso, a comparação feita aqui é apenas ilustrativa, a título de exemplo.

4.4.3 Análise da estrutura química

A análise da estrutura química das membranas foi realizada pela técnica de FTIR para avaliar possíveis modificações químicas que tenham sido causadas durante as etapas de remoção de etanol. Dessa forma, as análises foram conduzidas com amostras de membrana novas e amostras de membranas usadas em alguns dos experimentos de remoção de etanol. Nesse estudo, são apresentadas apenas as análises das superfícies de topo e fundo das membranas novas. O espectrograma de FTIR apresentado na Figura 4.5 revela os principais sinais relacionados às bandas referentes às frequências de vibração dos grupos moleculares do material da membrana CTA para a superfície de topo (camada seletiva) e a superfície de fundo (camada suporte). A membrana foi condicionada antecipadamente em água deionizada e a secagem foi realizada pela técnica de troca de solventes.

Figura 4.5. Espectrograma de FTIR das superfícies de topo e de fundo da membrana de osmose direta comercial CTA-ES.

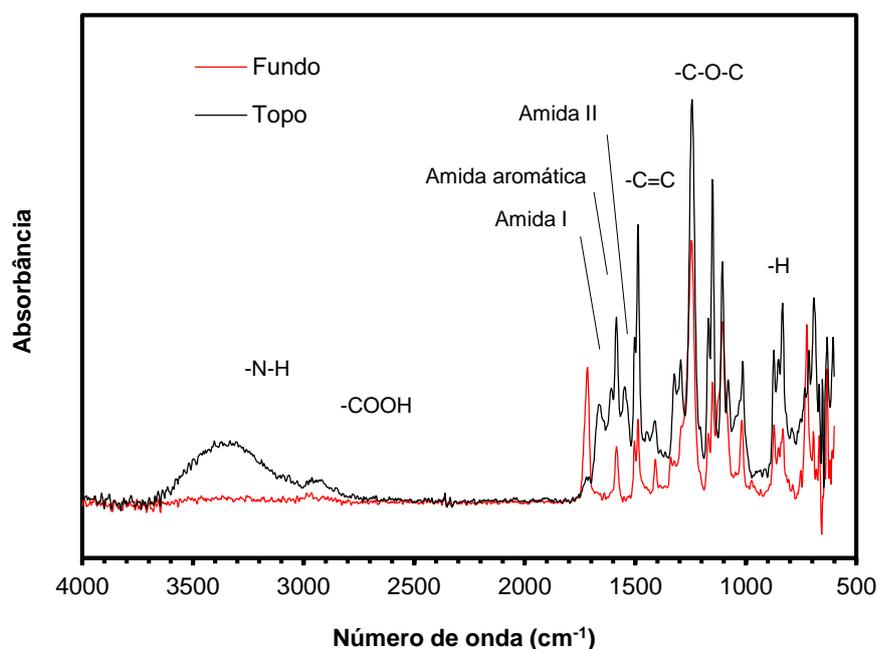


Nenhuma diferença relevante foi observada ao comparar os espectros de topo e de fundo da membrana, indicando que os mesmos grupos químicos, e, conseqüentemente, materiais estão presentes nas duas faces da membrana. Os principais picos observados nos espectrogramas correspondem aos grupamentos químicos mostrados na Figura 4.1 referente à molécula de triacetato de celulose e apresentam as seguintes regiões de frequência: 1150-900 cm^{-1} –

estiramento das ligações -C-O; 1310-1180 cm^{-1} – estiramento das ligações -C-C-O; 1340-1400 cm^{-1} – vibrações de deformação angular do grupo -C-H; 1800-1665 cm^{-1} – estiramento da ligação -C=O. Resultados similares foram relatados na literatura (PARIDA; NG, 2012; WANG; ZHANG; DINIZ DA COSTA, 2014).

O espectrograma de FTIR da membrana TFC foi obtido da mesma forma que para a membrana CTA e pode ser observado na Figura 4.6.

Figura 4.6. Espectrograma de FTIR das superfícies de topo e de fundo da membrana de osmose direta comercial TFC-ES.



Observa-se que para a membrana TFC, existe diferença entre os espectrogramas de topo e de fundo, o que está relacionado à presença de três polímeros diferentes. Os principais picos relacionados à camada de topo da membrana são característicos de dois materiais presentes, a poliamida (PA) e a polissulfona (PSf). Para a PA, os principais picos estão localizados nas seguintes frequências: 1540 cm^{-1} – banda da Amida II (ligação -N-H no plano e vibração de estiramento da ligação -N-C); 1600 cm^{-1} – amida aromática (vibração de deformação angular da ligação -N-H ou vibração de estiramento da ligação -C=C); 1650 cm^{-1} – banda da Amida I (estiramento da ligação -C=O, estiramento da ligação -C-N e vibração de deformação angular da ligação -C-C-N); 3600-3000 cm^{-1} – estiramento da ligação N-H; 2900 cm^{-1} – vibração das ligações do grupo -COOH. Para a PSf, os principais picos são: 1600-1400 cm^{-1} – vibração de

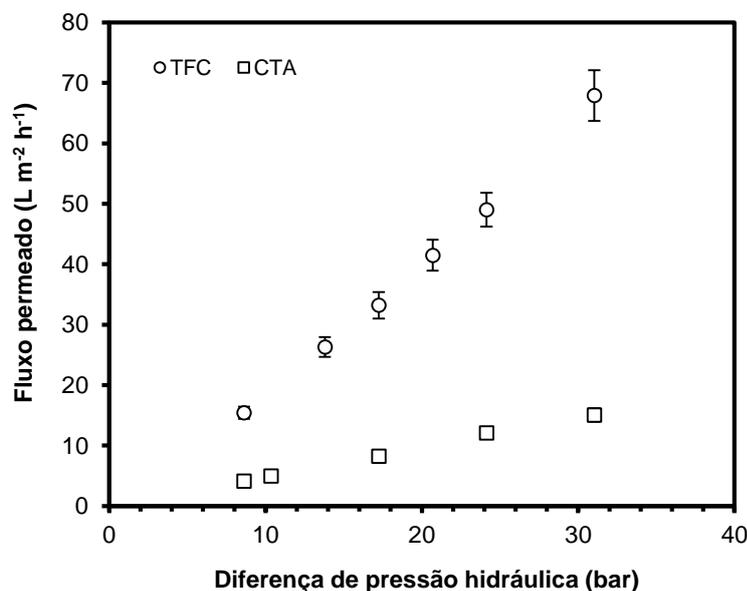
estiramento das ligações do anel aromático no plano; 1245 cm^{-1} – vibração do estiramento do grupo -C-O-C; $1200\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ – vibração do estiramento do -SO₂ simétrico; 840 cm^{-1} relacionada à deformação angular do hidrogênio ligado aos grupos p-fenil fora do plano. Resultados semelhantes foram observados por Tang *et al.* (2009) que analisaram a estrutura química de membranas novas de poliamida aromática de osmose inversa e de nanofiltração.

4.4.4 Parâmetros de desempenho

Método usando OI e OD

Inicialmente, as amostras de membranas foram caracterizadas de acordo com o fluxo permeado de água pura em unidade de osmose inversa. A Figura 4.7 mostra a variação do fluxo permeado de água pura com a diferença de pressão hidráulica aplicada para as duas membranas.

Figura 4.7. Fluxo permeado de água em função da diferença de pressão hidráulica aplicada para a membrana TFC e para a membrana CTA.



Condições de operação: água deionizada como alimentação, velocidade tangencial igual a 25 cm s^{-1} e temperatura igual a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pontos correspondem à média de três amostras de cada tipo de membrana.

Como esperado, o fluxo permeado de água pura para as duas membranas apresentou dependência linear e diretamente proporcional com a diferença de pressão aplicada. A partir da inclinação das retas foi possível obter a permeância hidráulica das membranas, mostrada na Tabela 4.1, sendo que a membrana de TFC apresentou permeância hidráulica ($1,98 \pm 0,12\text{ L m}^{-2}\text{ h}^{-1}\text{ bar}^{-1}$) quatro vezes maior que a membrana CTA ($0,49 \pm 0,04\text{ L m}^{-2}\text{ h}^{-1}\text{ bar}^{-1}$).

A rejeição salina observada e o coeficiente de permeabilidade do sal foram calculados a partir dos testes com solução de cloreto de sódio no tanque de alimentação e são mostrados na Tabela 4.1. As membranas de TFC usadas nesse estudo apresentaram baixa rejeição salina (88,9%) e menor que as membranas de CTA (95,7%). Geralmente, membranas de TFC tem rejeição salina maiores que as membranas de CTA, mas é possível que as utilizadas neste trabalho possuam características de membranas de nanofiltração ou que tenham sido danificadas durante o manuseio e/ou os testes. As membranas de OD podem ser danificadas quando testadas no modo OI, porque elas não são destinadas ao uso com altas pressões. Resultados semelhantes foram encontrados por Ren & McCutcheon (REN; MCCUTCHEON, 2014). Como consequência da baixa rejeição salina, a permeabilidade de sal da TFC ($1,69 \pm 0,64 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) foi nove vezes maior que a da CTA ($0,18 \pm 0,05 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Os resultados são compatíveis com aqueles obtidos por Yip *et al.* (2010), que compararam o desempenho de membranas de CTA-OD comerciais com membranas de TFC de OI comerciais e membranas de TFC de OD fabricadas em laboratório.

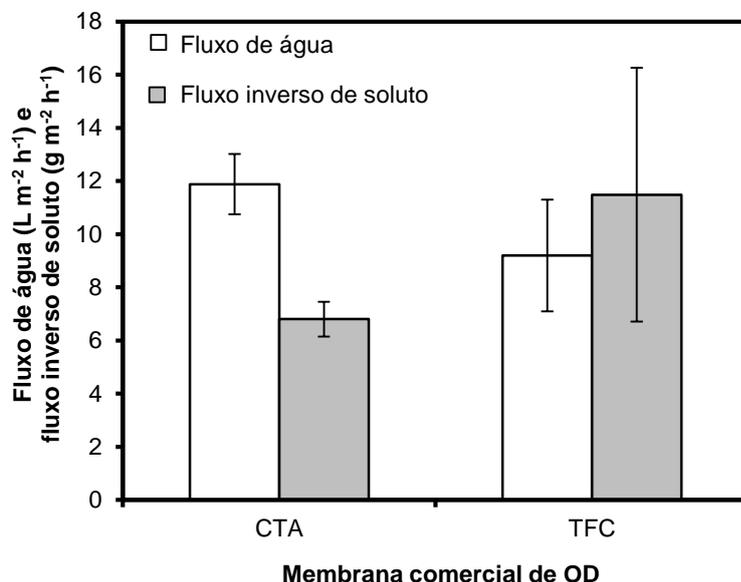
Tabela 4.1. Parâmetros de desempenho das membranas comerciais de osmose direta determinados a partir do método padrão (OI+OD).

Parâmetro	CTA	TFC	CTA*	TFC*
Permeância hidráulica ($\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) ^a	$0,49 \pm 0,04$	$2,00 \pm 0,16$	$0,8 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,2$
Rejeição salina observada (%) ^b	$95,7 \pm 0,84$	$88,9 \pm 3,8$	$94 \pm 1,2$	$91 \pm 1,5$
Permeabilidade ao NaCl ($\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) ^c	$0,18 \pm 0,05$	$1,71 \pm 0,64$	$0,6 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,3$
Parâmetro estrutural (μm) ^d	314 ± 76	1332 ± 364	465	533

* (REN; MCCUTCHEON, 2014); a – Equação 4.1; b – Equação 4.2; c – Equação 4.3; d – Equação 4.5.

Para a determinação do parâmetro estrutural das membranas a partir da equação 4.4, os testes foram realizados em modo osmose direta. Os fluxos de água e inverso de sal obtidos são mostrados na Figura 4.8.

Figura 4.8. Fluxo permeado de água e fluxo inverso de sal para as membranas comerciais de OD.



Condições de operação: água deionizada como SA, NaCl 1 M como SO, velocidade tangencial de escoamento igual a 25 cm s⁻¹ e temperatura igual a 20 °C. Resultados correspondem à média de quatro amostras de um mesmo lote da membrana CTA e três amostras da TFC.

Pela análise dos resultados apresentados é possível notar que o fluxo permeado de água em modo OD da membrana CTA é cerca de 25% maior que o da membrana TFC, enquanto o fluxo inverso de sal é quase duas vezes inferior. Esses resultados são incompatíveis com os resultados observados nos testes realizados no modo osmose inversa. Ainda, dados da literatura mostram fluxo de água e fluxo inverso de sal 2 e 5 vezes maiores, respectivamente, para a membrana TFC (REN; MCCUTCHEON, 2014). O principal motivo que pode ser levantado para explicar a grande diferença observada no comportamento da membrana TFC na OI e na OD desse estudo é uma grande variação no desempenho e/ou até mesmo na qualidade dos primeiros lotes de membranas produzidos pela HTI (lembrar que as primeiras membranas de TFC-OD foram comercializadas em 2012), uma vez que foram testados lotes diferentes – os testes na unidade de OI foram feitos durante estágio sanduíche na *University of Connecticut*, enquanto os testes realizados na unidade de OD foram feitos no Laboratório de Processos de Separação por Membranas/UFRGS. Essa grande diferença não foi observada para as membranas CTA devido provavelmente à maior conformidade entre as membranas produzidas (processo de fabricação com parâmetros melhor ajustados e consolidado e por serem comercializadas a mais tempo).

O parâmetro estrutural calculado para a membrana CTA, igual a $314 \pm 76 \mu\text{m}$, é compatível com dados da literatura (REN; MCCUTCHEON, 2014), mas para a membrana TFC o valor, igual a $1332 \pm 364 \mu\text{m}$, é muito superior, provavelmente devido às diferenças no desempenho das amostras.

Método usando apenas a OD

As variáveis utilizadas no cálculo dos parâmetros de desempenho das membranas pelo método proposto por Tiraferri *et al.* (2013) foram observadas em um único teste em unidade de osmose direta e inseridas na planilha em Excel que realizou a regressão linear múltipla para obter os parâmetros. Essas variáveis são apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Fluxos de água (J_w) e inverso de sal (J_s) obtidos nos testes em osmose direta para diferentes concentrações de solução osmótica (SO) e de alimentação (SA) na determinação do desempenho das membranas pelo método proposto por Tiraferri *et al.* (2013).

Passo	Concentração SO (mM)	Concentração SA (mM)	J_w (L m ² h ⁻¹)	J_s (g m ² h ⁻¹)
CTA				
1	301 ± 2	0,045 ± 0,009	6,7 ± 1,2	2,0 ± 0,6
2	605 ± 4	0,293 ± 0,139	10,1 ± 1,0	3,1 ± 0,6
3	905 ± 5	0,748 ± 0,389	12,8 ± 0,6	4,4 ± 0,7
4	1302 ± 5	1,476 ± 0,789	15,9 ± 0,9	5,0 ± 0,8
TFC				
1	301	0,041 ± 0,003	7,0 ± 0,7	1,9
2	600	0,337 ± 0,043	9,9 ± 0,4	2,6 ± 0,2
3	901 ± 1	0,808 ± 0,047	11,8 ± 0,8	2,9 ± 0,2
4	1300 ± 1	1,448 ± 0,091	13,8 ± 0,9	3,3 ± 0,5

Condições de operação: velocidade tangencial de escoamento igual a 25 cm s⁻¹, temperatura igual a 20 °C e 50 minutos para cada passo. Resultados correspondem à média de pelo menos três amostras de membranas.

Os resultados obtidos após a regressão linear múltipla para os parâmetros são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Parâmetros de desempenho das membranas comerciais de osmose direta determinados a partir do método proposto por Tiraferri *et al.* (2013).

Parâmetro	CTA	TFC
Permeância hidráulica (L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹)	0,56 ± 0,20	1,46 ± 0,66
Permeabilidade ao NaCl (L m ⁻² h ⁻¹)	0,16 ± 0,07	0,31 ± 0,09
Parâmetro estrutural (µm)	270 ± 119	744 ± 133
R ² (J _w)	0,998	0,990
R ² (J _s)	0,980	0,981

A análise dos resultados apresentados na tabela mostra que os parâmetros obtidos para as membranas CTA pelo método de Tiraferri *et al.* são semelhantes aqueles obtidos no método tradicional e são comparáveis com dados da literatura. Para a membrana TFC, os três parâmetros (permeância hidráulica, permeabilidade ao NaCl e o parâmetro estrutural) são menores que os obtidos no método tradicional, provavelmente devido aos erros já comentados.

Considerações finais

Esse estudo teve o objetivo de apresentar informações detalhadas sobre as principais características das membranas de osmose direta comerciais que têm sido utilizadas por pesquisadores nas mais variadas aplicações. Os resultados mostraram que a membrana de triacetato de celulose (CTA) possui estrutura assimétrica, com uma malha de poliéster incorporada à estrutura que confere resistência mecânica. A membrana de poliamida aromática (TFC) também possui estrutura assimétrica, bastante semelhante àquela encontrada nas membranas de osmose inversa. Ambas as membranas possuem caráter hidrofílico e a CTA apresentou maior fluxo permeado e menor fluxo inverso de soluto quando em modo de operação osmose direta, o que pode ser mais interessante para o processo de remoção de etanol de soluções aquosas. Os dois métodos de avaliação do desempenho hidráulico das membranas (OI+OD e apenas OD) mostraram-se satisfatórios para a obtenção dos parâmetros de desempenho, mas a principal vantagem da segunda é a utilização de apenas um tipo de teste e uma única unidade experimental.

A alta variabilidade no desempenho das membranas mostrou a necessidade de realizar sempre a caracterização das amostras de membranas antes dos estudos, mesmo que dados de

literatura já estejam disponíveis. Para todos os estudos desta tese, com exceção do apresentado no Capítulo 7, as amostras de membranas foram caracterizadas com relação ao fluxo permeado de água pura e fluxo inverso de soluto usando as condições experimentais propostas por Cath *et al.* (2013), facilitando, desta forma, a comparação dos resultados no próprio estudo ou entre eles.

Agradecimentos

O autor agradece ao Dr. Beaudry da *Hydration Technologies Innovations* (HTI, US) pelo fornecimento do primeiro lote de membranas e de informações detalhadas a respeito de cada uma delas. Agradece também à bolsista de Iniciação científica Natiéli Souza de Vargas pela ajuda no laboratório e ao Laboratório de Polímeros Avançados do Instituto de Química da UFRGS por disponibilizar o equipamento de FTIR. O autor agradece ainda ao CNPq, à CAPES e à FAPERGS pelo apoio financeiro.

Referências

- ALSVIK, I.; HÄGG, M.-B. Pressure Retarded Osmosis and Forward Osmosis Membranes: Materials and Methods. **Polymers**, v. 5, n. 1, p. 303–327, 2013.
- BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. 3 ed. Chichester, Inglaterra: John Wiley & Sons, Ltd, 2012.
- CATH, T. Y. et al. Standard Methodology for Evaluating Membrane Performance in Osmotically Driven Membrane Processes. **Desalination**, v. 312, n. 0, p. 31–38, 2013.
- CATH, T. Y.; CHILDRESS, A. E.; ELIMELECH, M. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. **Journal of Membrane Science**, v. 281, p. 70–87, 2006.
- CAUSSERAND, C.; AIMAR, P. Characterization of Filtration Membranes. Em: DRIOLI, E.; GIORNO, L. (Eds.). **Comprehensive Membrane Science and Engineering**. 1 ed. Kidlington: Elsevier B.V., 2010.
- CUI, Z. F.; MURALIDHARA, H. S. (EDS.). **Membrane Technology - A practical guide to membrane technology and applications in food and bioprocessing**. [s.l.] 2010.
- HERRON, J. **Asymmetric forward osmosis membranes USA**, 2005.

HTI. HTI starts producing thin-film composite FO membrane. **Membrane Technology**, v. 2012, n. 7, p. 5–6, 2012.

KESTING, R. E.; ENGDahl, M.; STONE JR., W. The application of scanning electron microscopy to membrane morphology. **Journal of Macromolecular Science**, v. 1, p. 157–167, 1969.

KHULBE, K. C.; FENG, C. Y.; MATSUURA, T. Membrane Characterization. Em: **Desalination and water resources - Membrane Processes - Volume I**. UK: EOLSS Publishers Co. Ltd., 2010. p. 131–172.

KWAK, S.-Y. et al. Details of surface features in aromatic polyamide reverse osmosis membranes characterized by scanning electron and atomic force microscopy. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 37, n. 13, p. 1429–1440, 1999.

LEE, K. L.; BAKER, R. W.; LONSDALE, H. K. Membranes for power generation by pressure-retarded osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 8, n. 2, p. 141–171, 1981.

LOEB, S. et al. Effect of porous support fabric on osmosis through a Loeb-Sourirajan type asymmetric membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 129, n. 2, p. 243–249, 1997.

MCCUTCHEON, J. R.; ELIMELECH, M. Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 284, p. 237–247, 2006.

MCCUTCHEON, J. R.; ELIMELECH, M. Modeling water flux in forward osmosis: implications for improved membrane design. **AiChE Journal**, v. 53, n. 7, p. 1736–1744, 2007.

MCCUTCHEON, J. R.; MCGINNIS, R. L.; ELIMELECH, M. A novel ammonia—carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process. **Desalination**, v. 174, n. 1, p. 1–11, 2005.

MULDER, M. Basic **Principles of Membrane Technology**. Dordrecht, Holanda: Kluwer Academic Publishers, 1996.

PARIDA, V.; NG, H. Y. Forward osmosis organic fouling: Effects of organic loading, calcium and membrane orientation. **Desalination**, n. 0, 2012.

- REN, J.; MCCUTCHEON, J. R. A new commercial thin film composite membrane for forward osmosis. **Desalination**, v. 343, p. 187–193, 2014.
- SINGH, R. **Hybrid Membrane Systems for Water Purification**. [s.l.] Elsevier, 2006.
- TANG, C. Y.; KWON, Y.-N. N.; LECKIE, J. O. Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes. I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry. **Desalination**, v. 242, n. 1-3, p. 149–167, 2009.
- TIRAFERRI, A. et al. **Using the Excel spreadsheet or the Matlab files to calculate Membrane properties**, 2013a.
- TIRAFERRI, A. et al. A Method for the Simultaneous Determination of Transport and Structural Parameters of Forward Osmosis Membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 444, p. 523–538, 2013b.
- WANG, D. K.; ZHANG, X.; DINIZ DA COSTA, J. C. Claisen-type degradation mechanism of cellulose triacetate membranes in ethanol-water mixtures. **Journal of Membrane Science**, v. 454, p. 119–125, 2014.
- WEI, J. et al. Synthesis and characterization of flat-sheet thin film composite forward osmosis membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 372, n. 1-2, p. 292–302, 2011.
- XU, Z.-K.; HUANG, X.-J.; WAN, L.-S. **Surface Engineering of Polymer Membranes**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2009.
- YIP, N. Y. et al. High performance thin-film composite forward osmosis membrane. **Environmental science & technology**, v. 44, n. 10, p. 3812–3818, 2010.
- YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. Em: BRACCO, G.; HOLST, B. (Eds.). **Surface Science Techniques**. [s.l.] Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- ZHANG, X. et al. A novel ethanol dehydration process by forward osmosis. **Chemical Engineering Journal**, v. 232, p. 397–404, 2013.
- ZHAO, S. et al. Recent developments in forward osmosis: Opportunities and challenges. **Journal of Membrane Science**, v. 396, p. 1–21, 2012.

ZHAO, S.; ZOU, L. Effects of working temperature on separation performance, membrane scaling and cleaning in forward osmosis desalination. **Desalination**, v. 278, n. 1-3, p. 157–164, 2011.

CAPÍTULO 5

Estudo da viabilidade da remoção de etanol de soluções aquosas por osmose direta

Os processos que usam a osmose direta como método de separação de componentes têm seu desempenho consideravelmente influenciado pelas condições de operação, uma vez que estas provocam alterações no fluxo permeado de água e no fluxo inverso de soluto, duas das principais variáveis do processo. Dessa forma, este capítulo pretende responder a duas questões de pesquisa que estão relacionadas à remoção de etanol de soluções aquosas utilizando a técnica de osmose direta:

- i. “É possível remover etanol de soluções aquosas por osmose direta?”
- ii. “Como as condições de operação influenciam o desempenho do processo?”

As questões serão respondidas em um estudo escrito em formato de artigo científico, o qual avalia os efeitos da temperatura e da concentração da solução osmótica e da velocidade de escoamento no desempenho do processo de remoção de etanol de soluções aquosas diluídas.

Avaliação dos efeitos da temperatura e concentração da solução osmótica e da velocidade de escoamento sobre o desempenho do processo de remoção de etanol de soluções aquosas por osmose direta

Resumo

A osmose direta (OD) tem atraído muita atenção nos últimos anos como alternativa a outras técnicas que utilizam membranas para a dessalinização de água, para o tratamento de efluentes e para a concentração de alimentos líquidos. A remoção do etanol, um composto orgânico volátil de baixa massa molar, de soluções aquosas representa uma interessante oportunidade para esta tecnologia. Apesar de serem relativamente conhecidos os efeitos que as condições operacionais possuem sobre o desempenho de processos convencionais que utilizam a OD, principalmente com relação ao fluxo de água e ao fluxo inverso de sal, não se encontram trabalhos que avaliam esses efeitos sobre o processo de remoção de compostos orgânicos. Este trabalho descreve os efeitos que a temperatura e a concentração da solução osmótica, e a velocidade de escoamento tangencial sobre a membrana promovem no processo de remoção de etanol de soluções aquosas contendo 5% vol. de etanol utilizando a osmose direta. Foi observado que os três parâmetros influenciam o fluxo permeado total (correspondente ao fluxo de água mais o fluxo de etanol), mas o fluxo inverso de soluto e o fluxo de etanol foram influenciados apenas pela temperatura e pela velocidade de escoamento.

Palavras chave: *parâmetros de operação, triacetato de celulose, remoção de etanol.*

5.1 Introdução

A osmose direta (OD) tem sido extensivamente estudada nesses últimos anos em uma ampla faixa de aplicações, como na dessalinização de água, no tratamento de efluentes, e na concentração de alimentos líquidos (ACHILLI et al., 2009; CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006; GARCIA-CASTELLO; MCCUTCHEON, 2011; MCCUTCHEON; MCGINNIS; ELIMELECH, 2006; SANT'ANNA; MARCZAK; TESSARO, 2012). As baixas pressões de operação e a menor propensão à incrustação (*fouling*) em comparação com as outras técnicas de membranas que utilizam pressão hidráulica como força motriz faz da OD uma

técnica promissora para a remoção de compostos orgânicos voláteis de baixa massa molar, como o etanol, de soluções aquosas diluídas.

Os processos de osmose direta têm como força motriz a diferença de potencial químico existente entre duas soluções separadas por uma membrana densa semipermeável: a solução de alimentação (SA), relativamente diluída e com baixa concentração de solutos, e a solução osmótica (SO), com alta concentração de solutos. Para soluções aquosas, a diferença de potencial químico provoca tanto o transporte de água do lado de menor pressão osmótica para o lado de maior pressão osmótica, como o transporte dos outros componentes presentes entre os lados da membrana (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006).

O desempenho dos processos de osmose direta convencionais é influenciado por vários parâmetros relacionados às características da membrana, às características do escoamento e às características das soluções de alimentação e osmótica (SANT'ANNA; MARCZAK; TESSARO, 2012). Vários materiais e diferentes configurações de módulos já foram estudados para a fabricação de membranas de OD, sendo que a minimização dos efeitos da polarização por concentração, que podem reduzir drasticamente o desempenho do processo, é prioridade em vários desses estudos (BUI et al., 2011; EMADZADEH et al., 2014; FIELD; WU, 2013; QI et al., 2012; SHAFFER et al., 2014; XIAO et al., 2012). Na OD, a transferência de massa é crítica em ambos os lados da membrana e dois tipos de polarização por concentração podem ser observados: (i) a polarização por concentração externa (PCE), que pode ser pelo aumento da concentração devido ao aumento da quantidade de soluto próximo à superfície da camada seletiva da membrana do lado da alimentação, e pela diminuição da concentração no lado da membrana em contato com a solução osmótica, devido à diluição causada pela água que permeia através da membrana; (ii) a polarização por concentração interna (PCI), causada pela natureza porosa de parte da estrutura da membrana que afeta a transferência do soluto ao formar uma região não agitada, onde o processo difusivo é mais lento do que na camada de escoamento livre próxima à superfície da membrana (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006; MCCUTCHEON; ELIMELECH, 2006; TIRAFERRI et al., 2011).

Os efeitos da polarização por concentração externa podem ser minimizados com a otimização da velocidade de escoamento tangencial sobre a membrana (HANCOCK; CATH, 2009a), enquanto a redução da polarização por concentração interna pode ser obtida apenas usando solutos com maior difusividade através da camada suporte ou fabricando membranas

com estrutura e/ou camada suporte que ofereça menor resistência para a difusão do soluto (EMADZADEH et al., 2014; TIRAFERRI et al., 2011; YONG; PHILLIP; ELIMELECH, 2012). As camadas limite hidrodinâmicas também são influenciadas pela temperatura, uma vez que esta afeta tanto a viscosidade e a massa específica das soluções quanto a difusividade dos solutos (NG; TANG; WONG, 2006).

A composição das soluções de alimentação e osmótica também tem papel importante no desempenho da OD, uma vez que o tipo de soluto e a concentração impactam a pressão osmótica da solução, a viscosidade e a difusividade dos componentes (HANCOCK; CATH, 2009b). Geralmente, o cloreto de sódio é utilizado como agente osmótico, uma vez que é altamente solúvel, não tóxico e relativamente fácil de reconcentrar utilizando técnicas convencionais de dessalinização (ex. osmose inversa ou destilação) sem o risco de ocorrer incrustação nas membranas (*scaling*) (ACHILLI; CATH; CHILDRESS, 2010). Entretanto, a elevada difusão desse soluto através da membrana a partir da solução osmótica deve ser considerada.

Os efeitos causados por determinadas condições de operação no desempenho da osmose direta têm sido abordados em vários estudos relacionados à recuperação e/ou purificação de água. Contudo, até o presente, não foram encontrados trabalhos relacionados com a remoção de etanol de soluções aquosas por OD. Dessa forma, este trabalho tem o objetivo de avaliar os efeitos de condições de operação específicas (temperatura e concentração da solução osmótica e velocidade de escoamento) em uma nova aplicação para a osmose direta, a remoção de etanol de soluções aquosas. A hipótese levantada nesse estudo é que esses três parâmetros de processo influenciam o fluxo permeado total (J), o fluxo de etanol (J_e) e o fluxo inverso de soluto (J_s). Para verificar esta hipótese, foi utilizado um planejamento experimental do tipo composto central, a partir do qual foram obtidos parâmetros e equações polinomiais de segunda ordem para observar os efeitos usando método de superfície de resposta (MSR).

5.2 Experimental

5.2.1 Membranas e reagentes

Apenas as membranas assimétricas de triacetato de celulose (CTA) cedidas pela HTI foram utilizadas neste trabalho. As principais características dessa membrana foram observadas

no Capítulo 4 desta tese e podem ser encontradas na literatura (ANASTASIO; R. MCCUTCHEON, 2013; REN; MCCUTCHEON, 2014).

Todos reagentes químicos utilizados nos experimentos são de grau analítico. Etanol (>99,5%, Synth, BR) e cloreto de sódio (>99,5%, Synth, BR) foram usados para preparar as soluções de alimentação e osmótica, respectivamente. Água deionizada foi utilizada para preparar todas as soluções a 20 °C e enxaguar a unidade e as membranas entre as etapas dos experimentos.

5.2.2 Unidade de osmose direta

A unidade de bancada de OD utilizada neste estudo pode ser representada pela Figura 3.2 com a adição de um segundo banho ultratermostático. É composta por um módulo em acrílico para membrana de 20 cm² de área efetiva, uma bomba peristáltica de velocidade controlável com dois cabeçotes Masterflex L/S (7554-80, Cole-Parmer Instrument Co., US), um agitador magnético (TMA10CF, Thelga, BR) e vasos para as duas soluções com controle de temperatura separados por dois banhos ultratermostáticos (Q214M, Quimis, BR). O ganho de massa da solução osmótica e a variação de condutividade elétrica na solução de alimentação foram observados usando uma balança semianalítica (BL3200H, Shimadzu, JP) e um condutivímetro digital (Digimed DM3/célula DMC-010M, Digimed, BR), respectivamente.

5.2.3 Procedimento experimental

Os experimentos foram divididos em etapas de condicionamento, limpeza e caracterização da membrana e de remoção de etanol, conforme o fluxograma apresentado na Figura 3.3 do Capítulo 3. As amostras de membranas foram imersas em água deionizada durante 24 h antes de serem colocadas no módulo. Entre cada estágio, a membrana e a unidade foram enxaguadas por uma hora com água deionizada para remover solutos das etapas anteriores.

Para cada corrida experimental, uma nova amostra de membrana foi utilizada. O desempenho hidráulico de cada amostra de membrana utilizada nas corridas experimentais foi avaliado com relação ao fluxo permeado de água e fluxo inverso de sal antes da etapa de remoção de etanol para selecionar amostras de membranas com desempenho semelhante. Uma vez que a área de amostra é pequena (20 cm²) comparada a um módulo industrial (>1 m²), é comum existirem grandes diferenças entre o desempenho de pedaços e folhas de membranas

diferentes. Ainda, para verificar qualquer modificação no desempenho da membrana devido ao experimento com a solução aquosa de etanol, as amostras foram caracterizadas também após a etapa de remoção de etanol. As condições experimentais utilizadas na determinação do desempenho das membranas foram as sugeridas por Cath *et al.* (2013), com exceção da velocidade de escoamento tangencial, de $12,5 \text{ cm s}^{-1}$, metade da recomendada por causa da restrição na velocidade de rotação da bomba utilizada (Masterflex L/S 7554-80).

As etapas de remoção de etanol foram conduzidas usando 200 mL de solução de alimentação contendo 5% vol. de etanol a $15 \text{ }^\circ\text{C}$ (a concentração de etanol corresponde àquela geralmente encontrada em cervejas comerciais e a temperatura corresponde aos limites superior e inferior frequentemente utilizados na fermentação de cervejas *lagers* e *ales*, respectivamente) e 2000 mL de solução osmótica contendo cloreto de sódio como agente osmótico. A concentração e a temperatura da SO, e a velocidade tangencial de escoamento (modificada alterando a velocidade da bomba) das duas soluções foram modificadas em cada corrida experimental conforme o planejamento apresentado na próxima seção (Seção 5.2.4). O tempo da corrida experimental foi fixado em 150 min. O fluxo permeado total, referente ao fluxo de água mais o fluxo de etanol, e o fluxo inverso de soluto foram calculados a partir da variação de massa da SO e da variação da concentração de cloreto de sódio na SA, respectivamente, divididos pela área de membrana e um dado tempo. A concentração de NaCl foi obtida a partir das leituras de condutividade elétrica da solução relacionadas com curvas de calibração específicas (apresentadas no Apêndice A deste trabalho). Amostras da solução de alimentação no início e no final da etapa foram coletadas para determinar a concentração de etanol e calcular o fluxo de etanol de forma análoga ao fluxo permeado.

5.2.4 Planejamento experimental e análise estatística

Para reduzir o número de experimentos e gerar dados confiáveis para a posterior análise, um planejamento composto com repetição no ponto central (PCC) e o método de superfície de resposta (MSR) foram utilizados. A dependência das variáveis de resposta com os parâmetros de processo foi modelada e a remoção de etanol otimizada usando a função “desejabilidade” do Software Statistica® v12 (Dell Inc., US). Essa função tem como característica a escolha de valores entre 0 e 1 para as variáveis de resposta, sendo que 0 representa um valor indesejado e 1 representa um valor altamente desejado. Para determinar a influência das variáveis

controladas nas variáveis resposta, um planejamento fatorial completo 2^3 foi usado, contendo dois níveis (+1 e -1) para cada fator, mais três repetições no ponto central (nível 0) para avaliar a precisão, e seis pontos axiais (níveis -1,68 e +1,68) para avaliar a não linearidade.

As variáveis controladas e os níveis codificados e reais do planejamento são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Variáveis independentes e níveis codificados do planejamento composto central.

Corrida #	Variáveis independentes			Variáveis codificadas		
	C_{SO} (g L ⁻¹)	T_{SO} (°C)	VT (cm s ⁻¹)	(x1)	(x2)	(x3)
1	243,4	30,0	6,7	0	0	0
2	243,4	30,0	6,7	0	0	0
3	243,4	30,0	6,7	0	0	0
4	243,4	30,0	6,7	0	0	0
5	203,4	35,0	9,9	-1	+1	+1
6	203,4	35,0	3,5	-1	+1	-1
7	203,4	25,0	3,5	-1	-1	-1
8	203,4	25,0	9,9	-1	-1	+1
9	283,4	35,0	3,5	+1	+1	-1
10	283,4	35,0	9,9	+1	+1	+1
11	283,4	25,0	9,9	+1	-1	+1
12	283,4	25,0	3,5	+1	-1	-1
13	176,1	30,0	6,7	-1,682	0	0
14	310,6	30,0	6,7	+1,682	0	0
15	243,4	21,6	6,7	0	-1,682	0
16	243,4	38,4	6,7	0	+1,682	0
17	243,4	30,0	1,3	0	0	-1,682
18	243,4	30,0	12,1	0	0	+1,682

As variáveis de resposta observadas nos experimentos foram o fluxo permeado total médio (J , em kg m⁻² h⁻¹), o fluxo inverso de soluto médio (J_s , em g m⁻² h⁻¹) e o fluxo de etanol médio (J_e , em kg m⁻² h⁻¹). Entretanto, uma vez que foi observada uma diferença relativamente alta entre o desempenho das amostras mesmo após selecionar aquelas com fluxos mais

parecidos, decidiu-se normalizar os fluxos permeado e inverso de soluto pelos fluxos observados na etapa de caracterização. Dessa forma, duas novas variáveis foram geradas, o fluxo permeado total normalizado (J_n), dado como a razão entre o fluxo permeado total médio observado na etapa de remoção de etanol e o fluxo permeado de água médio observado na etapa de caracterização anterior, e o fluxo inverso de soluto normalizado (J_{sn}), dado como a razão entre o fluxo inverso de soluto médio observado na etapa de remoção de etanol e o fluxo inverso de sal médio observado na etapa de caracterização anterior.

Análise de regressão linear múltipla foi realizada e equações polinomiais de segunda ordem foram ajustadas aos dados experimentais de acordo com a equação 5.1:

$$y = \alpha_0 + \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \alpha_3 x_3 + \alpha_{11} x_1^2 + \alpha_{22} x_2^2 + \alpha_{33} x_3^2 + \alpha_{12} x_1 x_2 + \alpha_{13} x_1 x_3 + \alpha_{23} x_2 x_3 \quad (5.1)$$

onde y é a variável dependente do processo (variável de resposta), α_0 , α_1 , α_2 , α_3 , α_{11} , α_{22} , α_{33} , α_{12} , α_{13} e α_{23} são os parâmetros calculados pelo modelo ajustado e x_1 , x_2 e x_3 são os fatores do processo (variáveis independentes ou controladas). Para indicar a significância de cada resposta, a análise de variância (ANOVA) foi realizada, sendo que as diferenças foram consideradas significativas quando $p < 0,05$. Os modelos ajustados apresentados consideram apenas os termos significativos e a adequação do modelo foi verificada comparando os valores experimentais com os dados preditos pelos modelos. O erro médio de cada variável de resposta foi determinado usando a equação 5.2:

$$E(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|y_{exp} - y_{pred}|}{y_{exp}} \quad (5.2)$$

onde E é o erro médio, n é o número de pontos experimentais, y_{exp} é o valor obtido no experimento e y_{pred} é o valor calculado pelo modelo.

Os fatores considerados nesse trabalho são a temperatura da SO (T_{SO} , de 21,6 a 38,4 °C), a concentração da SO (C_{SO} , de 176,1 a 310,6 g L⁻¹) e a velocidade tangencial de escoamento das soluções (VT , de 0,5 a 11,3 cm s⁻¹). Os intervalos foram definidos para cobrir a maior faixa possível, de acordo com as seguintes premissas:

- a temperatura da solução de alimentação foi fixada em 15 °C para se assemelhar à temperatura de fermentação de cerveja, e por isso não deveria sofrer alteração significativa para não alterar as características do produto;

- a concentração mais alta da solução osmótica está próxima do limite de solubilidade do cloreto de sódio. Escolheu-se trabalhar com altas concentrações para que o fluxo permeado fosse elevado e, desta forma, fosse possível notar alterações mensuráveis no teor de etanol da solução de alimentação dentro do curto tempo de experimento sem provocar diluição excessiva da SO;

- a velocidade de escoamento foi restringida por limitações da bomba utilizada na unidade.

5.2.5 Determinação da concentração de etanol

As amostras da solução de alimentação antes e após a etapa de remoção de etanol foram coletadas e mantidas em geladeira até o dia de análise, quando foram diluídas, filtradas e colocadas em frascos tipo *vials*. A concentração de etanol das amostras da solução de alimentação foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). O cromatógrafo Agilent 1260 Infinity (Agilent Technologies, EUA) é acoplado a um detector de índice de refração da mesma marca. A coluna empregada foi a Aminex HPX-87C (Bio-Rad Laboratories Inc., EUA) na temperatura de 60 °C, com pré-coluna da mesma marca. Água MilliQ® com vazão de 0,7 mL min⁻¹ foi usada como fase móvel e temperatura do detector de 50 °C. Convém salientar que para esta quantificação, não ocorre separação de componentes da solução na coluna, uma vez que as soluções são compostas apenas por etanol e uma concentração baixa de NaCl (<0,1 g L⁻¹), pois as amostras foram diluídas por um fator de 7,5 para não prejudicar a coluna. A identificação do etanol foi baseada no tempo de retenção na coluna, de 21,7 minutos, e a quantificação foi realizada a partir de uma curva de calibração contendo seis pontos (de 0,1 a 3,5 g L⁻¹). A concentração foi obtida relacionando a área do pico observado com a curva de calibração (mostrada no Apêndice A deste capítulo).

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Desempenho hidráulico das membranas

O desempenho hidráulico de cada amostra de membrana usada nas corridas do planejamento experimental, representado pelos fluxos de água (J_w) e inverso de sal (J_s), é mostrado na Tabela 5.2. Ainda, é apresentada a seletividade inversa de sal (J_w/J_s), razão entre

o fluxo de água e o fluxo inverso de soluto que caracteriza o quanto de água é produzido por mol (ou massa) de sal perdido. Essa variável constitui um parâmetro de projeto importante para o processo de osmose direta (PHILLIP; YONG; ELIMELECH, 2010).

Tabela 5.2. Fluxo de água (J_w) e fluxo inverso de sal (J_s) das amostras de membranas usadas nos experimentos, antes e após a etapa de remoção de etanol.

Corrida #	Antes da remoção de etanol			Após a remoção de etanol		
	J_w (L m ⁻² h ⁻¹)	J_s (g h ⁻¹ m ⁻²)	J_w/J_s (L g ⁻¹)	J_w (L m ⁻² h ⁻¹)	J_s (g h ⁻¹ m ⁻²)	J_w/J_s (L g ⁻¹)
1	12,4	5,9	2,1	11,0	3,5	3,1
2	12,8	6,0	2,1	10,8	3,2	3,4
3	12,7	8,0	1,6	10,7	4,1	2,6
4	12,4	8,0	1,6	11,1	4,4	2,5
5	12,0	6,6	1,8	10,2	3,4	3,0
6	12,5	5,3	2,3	9,9	2,7	3,7
7	13,7	7,6	1,8	12,0	4,2	2,8
8	13,0	7,8	1,7	10,4	3,5	3,0
9	12,6	8,4	1,5	10,8	4,0	2,7
10	12,6	7,1	1,8	10,5	3,3	3,2
11	13,2	7,7	1,7	10,7	4,6	2,3
12	13,4	8,1	1,6	11,7	3,8	3,1
13	13,2	7,6	1,7	12,2	4,6	2,6
14	13,2	7,0	1,9	10,4	3,2	3,2
15	12,8	7,2	1,8	10,9	4,0	2,7
16	13,3	6,7	2,0	11,5	3,9	3,0
17	12,2	5,1	2,4	10,6	3,7	2,8
18	12,7	6,6	1,9	10,4	3,4	3,1

Condições experimentais: Modo OD, 200 mL de água deionizada como alimentação, 2000 mL de solução contendo 1 M de cloreto de sódio como solução osmótica, 20 °C e 12,5 cm s⁻¹ para as duas soluções. Cada corrida experimental utilizou uma amostra de membrana nova.

Os resultados de fluxo de água e fluxo inverso de sal das amostras de membrana antes da etapa de remoção de etanol podem ser utilizados para calcular fluxos médios e compará-los com resultados observados na literatura para o mesmo tipo de membrana e com os resultados

da caracterização das amostras apresentados no Capítulo 3. As médias globais obtidas foram de $12,8 \pm 0,4 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e $7,0 \pm 1,0 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, respectivamente, para os fluxos de água e inverso de sal. Esses resultados são bastante semelhantes àqueles encontrados na literatura (CATH et al., 2013; PHILLIP; YONG; ELIMELECH, 2010) para membranas de triacetato de celulose da HTI e pequenas diferenças podem ser atribuídas à menor velocidade de escoamento utilizada nos nossos experimentos em comparação com o método padrão. Estes resultados estão de acordo com os fluxos apresentados no Capítulo 4.

Na caracterização após a etapa de remoção de etanol, nota-se de maneira geral, que os fluxos de água e inverso de sal tiveram uma redução de 13 e 45%, respectivamente. Se por um lado a redução do fluxo inverso de sal é favorável para o desempenho do processo, a redução no fluxo permeado de água não é de interesse. Entretanto, ao verificar a seletividade inversa de sal, é possível notar que houve melhoria no desempenho das amostras, uma vez que há maior recuperação/extração de água com menor perda de sal (maior seletividade inversa de sal). Essa alteração no desempenho pode ser atribuída à alta concentração de cloreto de sódio utilizada durante a remoção de etanol e ao próprio etanol, que podem promover alterações na estrutura da membrana. Mehta & Loeb (1979) notaram que o coeficiente de permeabilidade de água e a rejeição salina de membranas de osmose inversa sofreram alterações ao mergulhar as membranas em solução concentrada de cloreto de sódio durante 15 a 20 h devido ao efeito de “desinchamento osmótico”, que corresponde à remoção da água que se encontra dentro da estrutura da membrana por causa da diferença de potencial químico existente. Entretanto, os autores não comentam se o efeito é permanente, ou seja, se as membranas voltam ao desempenho original depois de um tempo de operação ou com algum tipo de tratamento. Os resultados obtidos nesse estudo indicam que o tempo de 1 hora utilizado no enxágue da membrana com água deionizada, após a etapa de remoção de etanol, não foi suficiente para retornar às condições iniciais de desempenho.

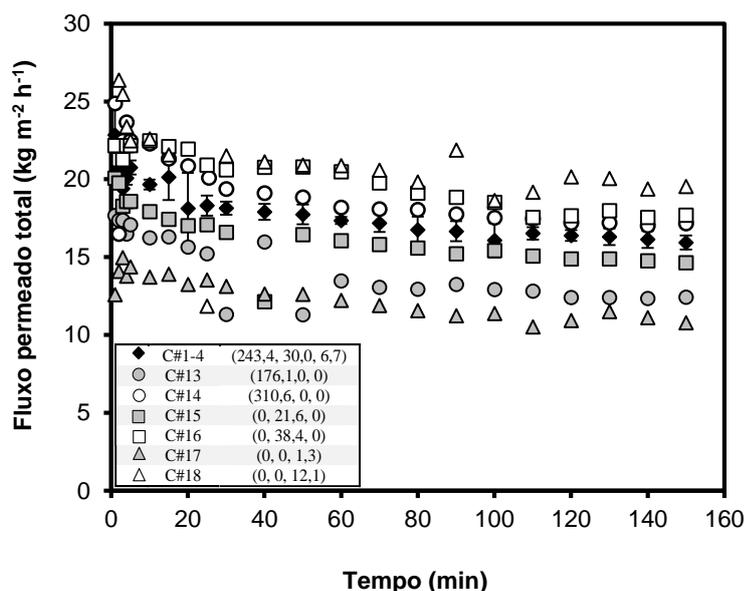
5.3.2 Desempenho na etapa de remoção de etanol

Fluxo permeado total e fluxo inverso de soluto

O fluxo permeado total representa o quanto de água e etanol permeou através da membrana. A Figura 5.1 mostra o comportamento do fluxo permeado total com o tempo de experimento para as corridas experimentais representando os pontos centrais (C#1-4

média \pm desvio padrão) e os pontos axiais (C#13, C#14, C#15, C#16, C#17 e C#18) do planejamento experimental. Para uma melhor visualização, os valores de fluxo das outras corridas não são apresentados porque se situam entre os dos pontos axiais.

Figura 5.1. Fluxo permeado total ao longo do experimento para os pontos centrais e pontos axiais do planejamento experimental da Tabela 5.1.



Legenda: C#1-4 corresponde ao resultado da média \pm desvio padrão das corridas realizadas nas condições do ponto central; C#13, C#14, C#15, C#16, C#17 e C#18 correspondem aos resultados das corridas realizadas nas condições dos pontos axiais. Os números na terceira coluna da legenda indicam, respectivamente, a concentração (C_{SO}) e temperatura (T_{SO}) da solução osmótica e a velocidade tangencial de escoamento (VT).

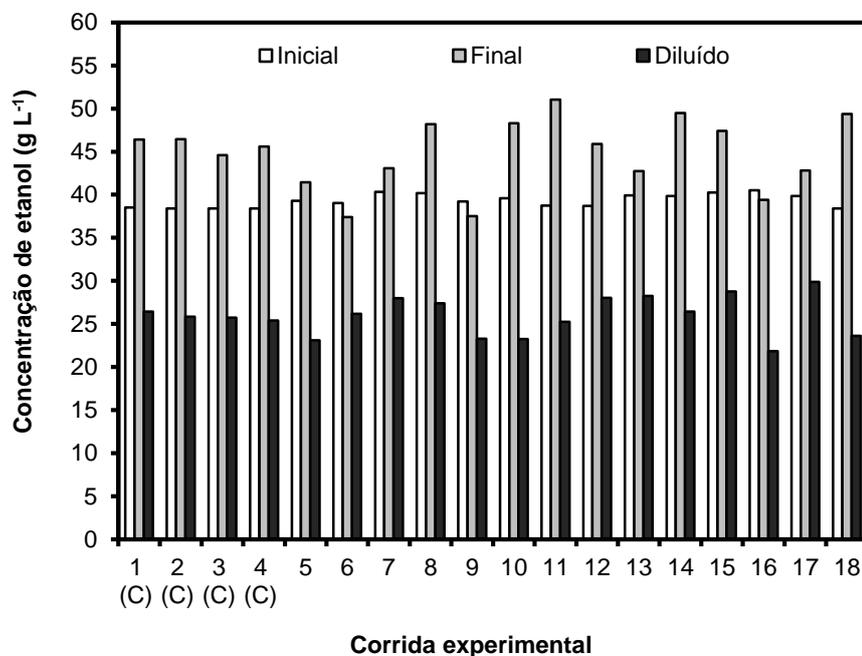
Pode ser observado que o fluxo permeado total (Figura 5.1) segue comportamento semelhante para todas as corridas apresentadas, com maiores fluxos no início e redução ao longo do tempo de experimento. O comportamento apresentado pelas outras corridas não mostradas segue a mesma tendência. A redução de fluxo pode estar relacionada ao leve aumento da pressão osmótica da solução de alimentação por causa do: (i) aumento da concentração de etanol e (ii) aumento da concentração de sal que permeia no sentido inverso. Uma vez que a membrana de CTA é hidrofílica, a sua alta afinidade pela água faz com que exista um transporte preferencial da água com relação ao etanol, concentrando a SA em etanol (observar na Figura 5.2). Mesmo usando um volume dez vezes maior que o da alimentação, a pequena diluição da solução osmótica também pode ter proporcionado uma leve redução da pressão osmótica. Entretanto, para o pior caso (C#11, com elevada concentração da SO e elevada velocidade de

escoamento) a diluição da SO, calculada a partir do volume de permeado recebido, foi menor que 5%.

As corridas experimentais representando os pontos axiais de maior nível (C#14, concentração, R#16, temperatura, e R#18, velocidade) promoveram maiores fluxos que as corridas representando os pontos axiais de menor nível (C#13, concentração, R#15, temperatura, e R#17, velocidade). Na corrida C#18, com maior velocidade de escoamento obteve-se o maior fluxo permeado, 20% maior que a média dos pontos centrais ($17,3 \pm 0,4 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Os valores de fluxo permeado total médio de todas as corridas variaram entre 11,8 e 20,6 $\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e podem ser verificados na Tabela A.2 do Apêndice A deste trabalho. Os experimentos com maiores fluxos tiveram maiores fatores de concentração volumétricos (FCV) da solução de alimentação. O FCV é conhecido como a razão entre o volume da alimentação no final do processo e o volume no início e representa o grau de concentração que o processo promove para determinado soluto (BAKER, 2012). Este parâmetro é bastante utilizado em processos de separação por membranas que envolvem a concentração de solutos e tem sido utilizado também na osmose direta para estudar a relação entre o fluxo e a recuperação de um determinado componente do processo (LAY et al., 2012).

Os FCV obtidos pelos pontos axiais de maior nível foram iguais a 1,87, 1,80 e 2,09 para C#14, C#16 e C#18, respectivamente, e iguais a 1,51, 1,65 e 1,44 para C#13, C#15 e C#17, respectivamente. Esses resultados mostram que tanto o aumento da concentração como da temperatura da SO promovem aumento da pressão osmótica da solução, enquanto o aumento da velocidade de escoamento reduz os efeitos das camadas limites de polarização por concentração, levando ao aumento do fluxo permeado. É importante observar também que as diferentes condições de operação levaram a diferentes concentrações de etanol na solução de alimentação no final dos 150 minutos de processo, como se pode observar na Figura 5.2 que apresenta as concentrações inicial e final de etanol na solução de alimentação e considerando a diluição da solução ao volume inicial de 200 mL para cada corrida experimental.

Figura 5.2. Concentração de etanol na solução de alimentação para cada corrida experimental.

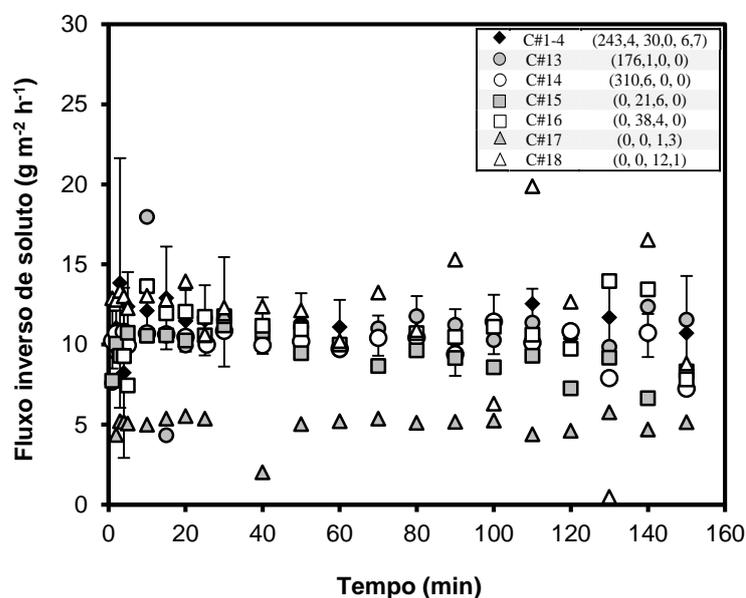


Legenda: Inicial – antes da remoção de etanol; Final – após a remoção de etanol; Diluído – cálculo considerando a diluição da SA para o volume inicial de 200 mL.

As diferenças na concentração de etanol da solução de alimentação no final do processo obtidas nas diferentes corridas do PCC indicam que existe transporte de etanol da SA para a SO. É possível observar ainda que a concentração de etanol na SA no final é superior à concentração inicial, com exceção dos experimentos C#6, C#9 e C#16. A obtenção de concentrações mais altas que a própria alimentação pode estar associada a maior afinidade da membrana pela água, que leva à concentração do etanol na SA durante a etapa de remoção de etanol. Porém, uma vez que existe transporte de etanol para a SO, a massa de etanol na SA no final é menor que a inicial. Por isso, para reduzir a concentração de etanol de fato, é necessário diluir as soluções de alimentação para o volume inicial, demonstrando a necessidade de realizar várias etapas de concentração/diluição para obter teores de etanol mais baixos, de modo semelhante ao realizado no processo de osmose inversa (CATARINO et al., 2007).

O comportamento do fluxo inverso de soluto com o tempo de experimento é apresentado na Figura 5.3 para as mesmas corridas apresentadas anteriormente.

Figura 5.3. Fluxo inverso de soluto ao longo do experimento para os pontos centrais e dos pontos axiais do planejamento experimental da Tabela 5.1.



Legenda: C#1-4 corresponde ao resultado da média \pm desvio padrão das corridas realizadas nas condições do ponto central; C#13, C#14, C#15, C#16, C#17 e C#18 correspondem aos resultados das corridas realizadas nas condições dos pontos axiais. Os números na terceira coluna da legenda indicam, respectivamente, a concentração (C_{so}) e temperatura (T_{so}) da solução osmótica e a velocidade tangencial de escoamento (VT).

O fluxo inverso de soluto apresentou bastante flutuação ao longo de cada experimento, provavelmente por causa do método indireto de medição da concentração de sal usando a medida de condutividade elétrica da solução e o volume remanescente de solução no tanque de alimentação. Entretanto, ainda é possível notar que a corrida C#17, que representa o ponto axial com menor velocidade de escoamento apresentou fluxo inverso de soluto ($5,1 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) quase 55% menor que aquele apresentado pela média dos pontos centrais ($11,1 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). A explicação é bastante parecida com aquela que esclarece o comportamento do fluxo permeado, porque em baixas velocidades de escoamento, o soluto permeando a partir da solução osmótica se concentra na superfície da membrana do lado da alimentação ao mesmo tempo em que a camada limite do lado da solução osmótica não está bem agitada, reduzindo o gradiente de concentração de sal entre os lados da membrana. Os resultados estão de acordo com os observados por Hancock & Cath (2009b). Ainda, os autores notaram que o impacto da velocidade de escoamento no fluxo inverso de soluto é mais severo do que no fluxo permeado quando as soluções são mantidas na mesma velocidade, indicando que uma otimização do processo deve ser realizada para obter altos fluxos permeados com a menor difusão inversa de

sal possível (HANCOCK; CATH, 2009a, 2009b). Os valores de fluxo inverso de soluto médio de todas as corridas variaram entre 5,1 e 13,6 g m⁻² h⁻¹ podem ser verificados na Tabela A.2 do Apêndice A.

Modelagem estatística do processo de remoção de etanol e o impacto sobre o fluxo de etanol

Para modelar o processo de remoção de etanol, os resultados obtidos nas corridas do planejamento composto central são resumidos na Tabela 5.3 em termos do fluxo permeado total normalizado, do fluxo inverso de soluto normalizado e do fluxo de etanol. As variáveis originais encontram-se na Tabela A.2 do Apêndice A.

Tabela 5.3. Resultados do planejamento composto central em termos das variáveis de resposta a serem utilizadas na obtenção dos modelos.

Corrida #	Variáveis controladas e níveis			Variáveis de resposta		
	C_{SO} (g L ⁻¹) (x1)	T_{SO} (°C) (x2)	VT (cm s ⁻¹) (x3)	J_n (y1)	J_{sn} (y2)	J_e (y3)
1	243,4 (0)	30,0 (0)	6,7 (0)	1,4	1,7	0,48
2	243,4 (0)	30,0 (0)	6,7 (0)	1,4	1,6	0,50
3	243,4 (0)	30,0 (0)	6,7 (0)	1,3	1,5	0,51
4	243,4 (0)	30,0 (0)	6,7 (0)	1,4	1,6	0,52
5	203,4 (-1)	35,0 (+1)	9,9 (+1)	1,5	2,0	0,65
6	203,4 (-1)	35,0 (+1)	3,5 (-1)	1,0	1,2	0,51
7	203,4 (-1)	25,0 (-1)	3,5 (-1)	1,0	1,1	0,49
8	203,4 (-1)	25,0 (-1)	9,9 (+1)	1,3	1,3	0,51
9	283,4 (+1)	35,0 (+1)	3,5 (-1)	1,2	1,6	0,64
10	283,4 (+1)	35,0 (+1)	9,9 (+1)	1,6	1,9	0,65
11	283,4 (+1)	25,0 (-1)	9,9 (+1)	1,5	1,8	0,54
12	283,4 (+1)	25,0 (-1)	3,5 (-1)	1,2	1,0	0,43
13	176,1 (-1,682)	30,0 (0)	6,7 (0)	1,0	1,4	0,47
14	310,6 (+1,682)	30,0 (0)	6,7 (0)	1,4	1,5	0,54
15	243,4 (0)	21,6 (-1,682)	6,7 (0)	1,2	1,3	0,46
16	243,4 (0)	38,4 (+1,682)	6,7 (0)	1,3	1,8	0,75
17	243,4 (0)	30,0 (0)	1,3 (-1,682)	1,0	1,0	0,40
18	243,4 (0)	30,0 (0)	12,1 (+1,682)	1,6	1,8	0,59

C_{SO} e T_{SO} – concentração e temperatura da solução osmótica, respectivamente; VT – velocidade de escoamento tangencial; J_n – fluxo permeado total normalizado; J_{sn} – fluxo inverso de soluto normalizado; J_e – fluxo de etanol. Cada corrida experimental utilizou uma amostra de membrana nova.

A grande variação nos valores dos fluxos normalizados e do fluxo de etanol evidencia que os parâmetros controlados promovem influência no processo de remoção de etanol. Os resultados foram utilizados para ajustar equações polinomiais de segundo grau por regressão linear múltipla e a análise de variância foi usada para verificar a significância de cada fator e as interações com as respostas do processo. Os detalhes da ANOVA são apresentados no Apêndice A, enquanto os modelos obtidos após a remoção dos parâmetros negligenciáveis,

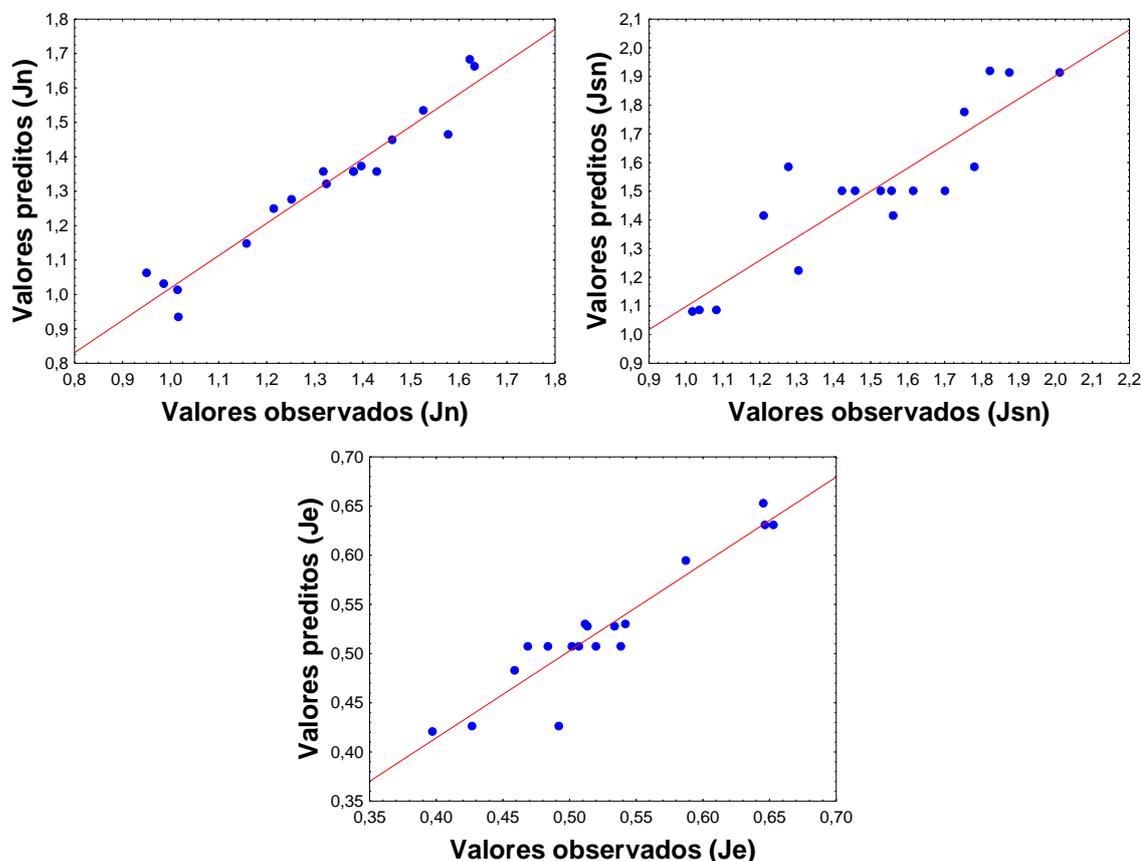
juntamente com o coeficiente de determinação e o erro médio percentual, são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Equações dos modelos para as variáveis de resposta obtidas por regressão linear múltipla dos resultados do PCC.

Variáveis de resposta	Equação do modelo	Coefficiente de determinação (R ²)	Erro médio (E)
J_n	$-2,237 + 0,02038x_1 + 0,01291x_2 + 0,06027x_3 - 3,64 \times 10^{-5}x_1^2$	0,940	0,4%
J_{sn}	$-0,002572 + 0,03275x_2 + 0,07794x_3$	0,804	1,3%
J_e	$0,8615 - 0,04087x_2 + 0,01616x_3 + 8,49 \times 10^{-4}x_2^2$	0,912	1,4%

Legenda: x_1 , x_2 e x_3 correspondem às variáveis codificadas representando a C_{SO} , T_{SO} e VT, respectivamente.

As equações ajustadas foram usadas para calcular valores das variáveis de resposta de acordo com as condições experimentais utilizadas no PCC e estes foram comparados aos valores observados nos experimentos. A Figura 5.4 apresenta a comparação entre os valores preditos e os observados das três variáveis de resposta.

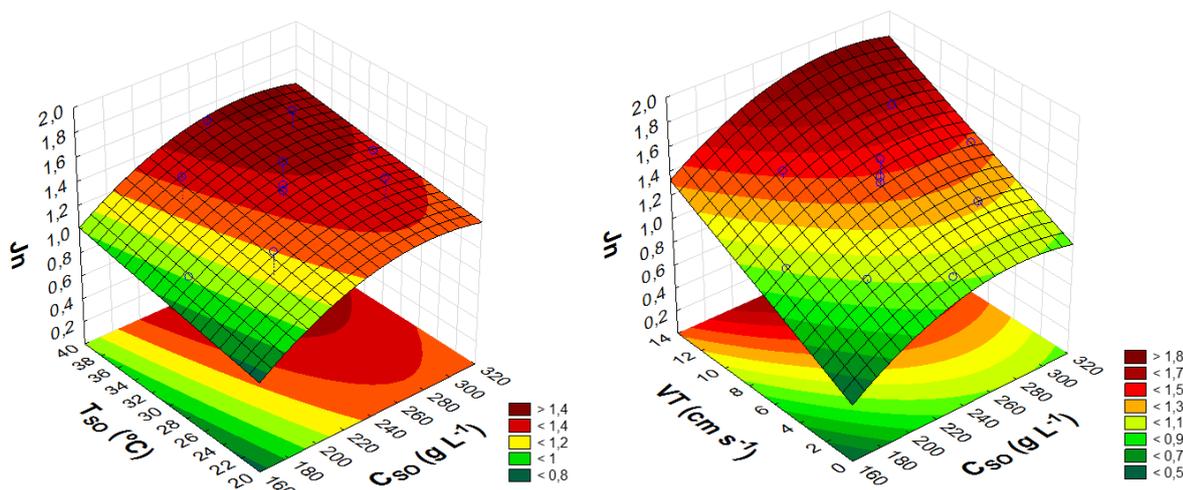
Figura 5.4. Comparação dos valores preditos e observados das variáveis de resposta.

Legenda: (a) Fluxo permeado total normalizado ($R^2 = 0,940$). (b) Fluxo inverso de soluto normalizado ($R^2 = 0,804$). (c) Fluxo de etanol ($R^2 = 0,912$).

Pode-se observar que os pontos estão bastante próximos à linha diagonal que representa a igualdade entre os valores preditos e observados. Ainda, os coeficientes de determinação (R^2) de cada variável são relativamente altos (valores próximos de um). Dessa forma, os modelos podem ser utilizados para verificar a dependência das variáveis com os parâmetros de operação e avaliados pelo método de superfície de resposta. Uma vez que os modelos consideram três variáveis independentes, as superfícies projetadas com o software Statística® 12 para as variáveis de resposta consideram dois fatores por vez, fixando o terceiro no valor médio da variável.

Na Figura 5.5 está apresentada a dependência do fluxo permeado total normalizado com os fatores controláveis.

Figura 5.5. Superfícies de resposta e linhas de contorno mostrando os efeitos da concentração e temperatura da solução osmótica, e da velocidade de escoamento tangencial sobre o fluxo permeado total normalizado.



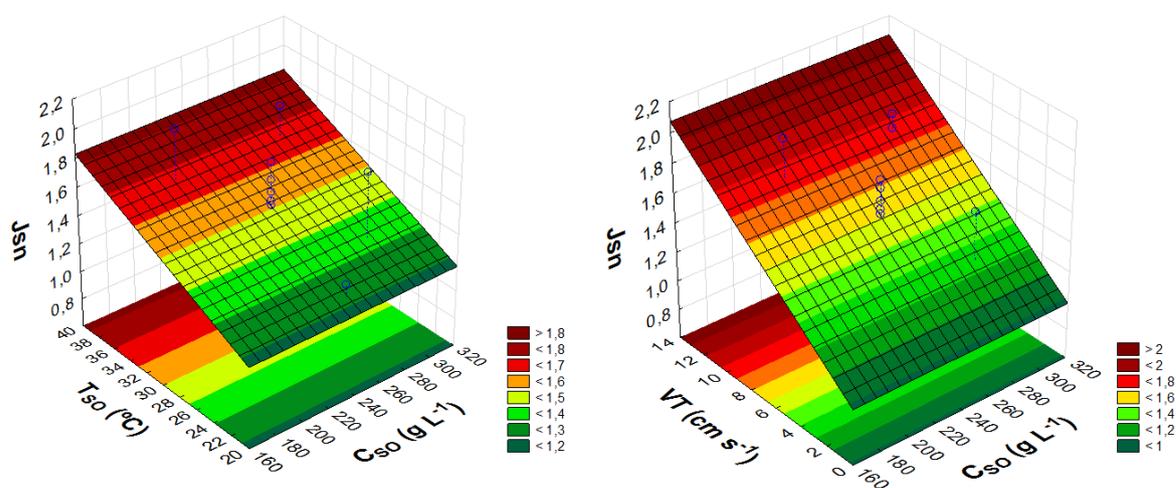
A variável independente que não aparece em cada superfície de resposta foi fixada no seu valor médio (VT em $6,7 \text{ cm s}^{-1}$ e T_{so} em $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

O fluxo permeado total normalizado é afetado pelas três variáveis controladas e um efeito quadrático pode ser observado para o parâmetro concentração, o que está em concordância com a literatura (HANCOCK; CATH, 2009a; SEPPÄLÄ et al., 2004). A não linearidade do fluxo permeado com a diferença de pressão osmótica ou a diferença de concentração entre os lados da membrana é usualmente atribuída ao fenômeno de polarização por concentração, especialmente aquele dentro da estrutura suporte da membrana, a PCI. A PCE é diretamente afetada pela velocidade de escoamento, enquanto a PCI não é diretamente afetada por este parâmetro de processo, como consequência direta disto, o fluxo permeado (água) aumenta com o aumento da velocidade devido à rápida diluição do soluto difundindo para a alimentação e devido à rápida mistura do soluto no lado osmótico. O aumento do fluxo permeado com o aumento da temperatura também é esperado, uma vez que a temperatura impacta as propriedades físico-químicas das soluções, como a viscosidade, a massa específica, a pressão osmótica e a difusividade mássica dos solutos, mas o aumento apenas da temperatura da solução osmótica tem menor efeito do que o aumento da temperatura da solução de alimentação sobre o fluxo permeado (YOU et al., 2012). Entretanto, é importante comentar que a real diferença de temperatura entre os lados da membrana é menor que as diferenças de

temperatura *bulk*, pois as camadas limites que se formam na superfície da membrana afetam tanto a transferência de massa quanto a de calor.

Na Figura 5.6 está mostrado o comportamento do fluxo inverso de soluto normalizado com a variação dos fatores controláveis.

Figura 5.6. Superfícies de resposta e linhas de contorno mostrando os efeitos da concentração e temperatura da solução osmótica, e da velocidade de escoamento tangencial sobre o fluxo inverso de soluto normalizado.

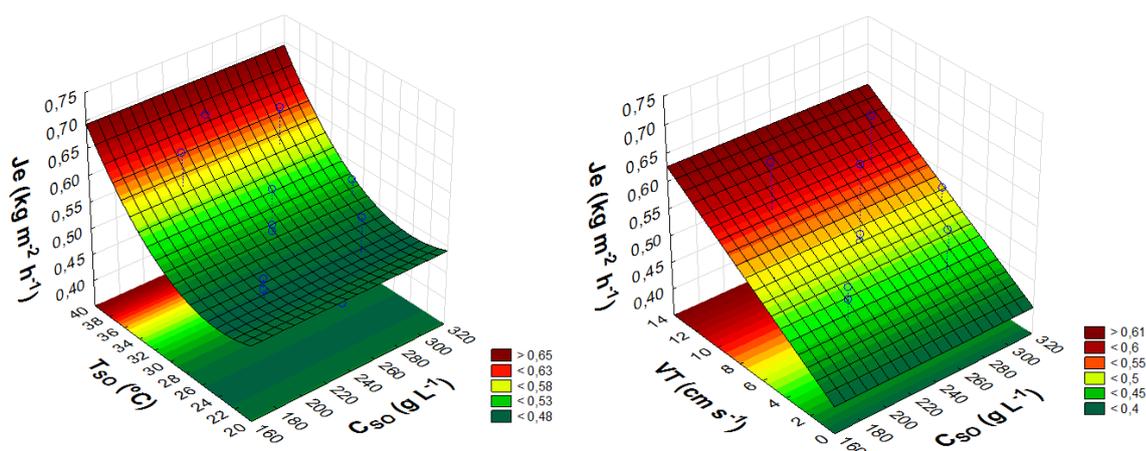


A variável independente que não aparece em cada superfície de resposta foi fixada no seu valor médio (VT em $6,7 \text{ cm s}^{-1}$ e T_{SO} em $30 \text{ }^\circ\text{C}$).

Observa-se claramente que apenas a temperatura e a velocidade de escoamento afetaram o fluxo inverso de soluto, uma vez que ambas as variáveis afetam as propriedades das soluções e das camadas limites de escoamento, como comentado anteriormente. A concentração da SO mostrou não influenciar significativamente o fluxo de soluto neste caso, apesar de ser conhecido que a diferença de concentração entre os lados da membrana é responsável pelo transporte de soluto no sentido inverso (PHILLIP; YONG; ELIMELECH, 2010; YONG; PHILLIP; ELIMELECH, 2012). As possíveis explicações para isso são a grande variabilidade do desempenho de cada amostra que, mesmo com a normalização dos dados não foi possível reduzir o erro associado, e também o erro obtido com a medição indireta da concentração de cloreto de sódio na SA. De fato, o coeficiente de determinação obtido para o modelo desta variável é relativamente baixo ($R^2 = 0,804$).

A variação do fluxo de etanol com os fatores controláveis é apresentada nas superfícies de resposta da Figura 5.7.

Figura 5.7. Superfícies de resposta e linhas de contorno mostrando os efeitos da concentração e temperatura da solução osmótica, e da velocidade de escoamento tangencial sobre o fluxo de etanol.



A variável independente que não aparece em cada superfície de resposta foi fixada no seu valor médio (VT em $6,7 \text{ cm s}^{-1}$ e T_{SO} em $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

O fluxo de etanol, da mesma forma que o fluxo inverso de soluto, foi afetado apenas pela temperatura e pela velocidade de escoamento, apesar do fluxo permeado total ser dependente da concentração da SO. Esse resultado sugere que um fluxo limitado de etanol pode ser obtido nesse processo e um aumento na concentração não causará um impacto significativo no fluxo de etanol, pelo menos dentro da faixa de concentrações e para o tipo de soluto avaliado.

A velocidade de escoamento promove no fluxo de etanol efeito bastante semelhante àquele observado para o fluxo de sal, pois o aumento da velocidade torna mais rápida a remoção do etanol, que permeia da solução de alimentação, da região próxima à superfície da membrana, mantendo o gradiente de concentração elevado entre os lados da membrana. Os efeitos da PCE causado pelo etanol também foram relatados por Zhang *et al.* (2013), que trabalharam com a desidratação de etanol usando a osmose direta.

A temperatura da SO promoveu um forte efeito sobre o fluxo de etanol e o comportamento quadrático evidencia que o aumento da diferença de temperatura entre os lados da membrana aumenta o fluxo de etanol. Ao manter a concentração e a velocidade tangencial

no valor médio, é possível notar que um aumento na temperatura da SO de 20 para 40 °C leva a um aumento de cerca de 40% no fluxo de etanol, enquanto o fluxo permeado total é aumentado em apenas 20%. É importante observar que tanto a velocidade quanto a temperatura impactam o número de Reynolds do escoamento ($Re = \rho dv/\mu$), mas a temperatura também provoca aumento no coeficiente de difusividade mássica do etanol na água. Considerando as temperaturas *bulk* de 15 °C para a SA e de 40 °C para a SO, um aumento de 100% no coeficiente de difusão mássico é esperado, de $1,1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para $2,2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (calculado a partir da equação derivada de Stokes-Einstein que relaciona o coeficiente de difusão mássico com a temperatura e a viscosidade dinâmica da solução e de valores obtidos na literatura (SMITH; STORROW, 1952)):

$$\frac{D_{T_1}}{D_{T_2}} = \frac{T_1 \mu_{T_1}}{T_2 \mu_{T_2}} \quad (5.3)$$

onde D_{T_1} e D_{T_2} correspondem às difusividades mássicas e μ_{T_1} μ_{T_2} à viscosidades dinâmicas nas temperaturas T1 e T2, respectivamente.

5.3.3 Otimização do processo de remoção de etanol para a desalcoolização de bebidas

Dependendo do objetivo do processo de remoção de etanol de soluções aquosas, a otimização das variáveis controladas pode ser conduzida de diferentes formas. Na desalcoolização de bebidas, o principal objetivo é a redução do teor de etanol do produto ao menor valor possível (em alguns países, é considerada bebida sem álcool aquela com teor de etanol abaixo de 0,5% vol.) sem alterar significativamente as características do produto. Neste caso, é importante considerar que outros componentes da bebida que não permeiam a membrana serão concentrados durante o processo de remoção de etanol, uma vez que a água está sendo removida também. Como comentado anteriormente, devido às características da membrana, o etanol também é concentrado parcialmente durante o processo. Para retornar a concentração desses outros componentes ao valor original, será necessário introduzir a água que foi removida de volta para a solução de alimentação. A adição de água na alimentação irá diluir o restante de etanol e também ajudar a diminuir a pressão osmótica da solução, o que pode contribuir para aumentar o desempenho do processo. Pode-se esperar que várias etapas de “concentração/diluição” sejam necessárias para obter concentrações baixas de etanol, caracterizando a operação do processo como modo diafiltração. Esse modo de operação já foi

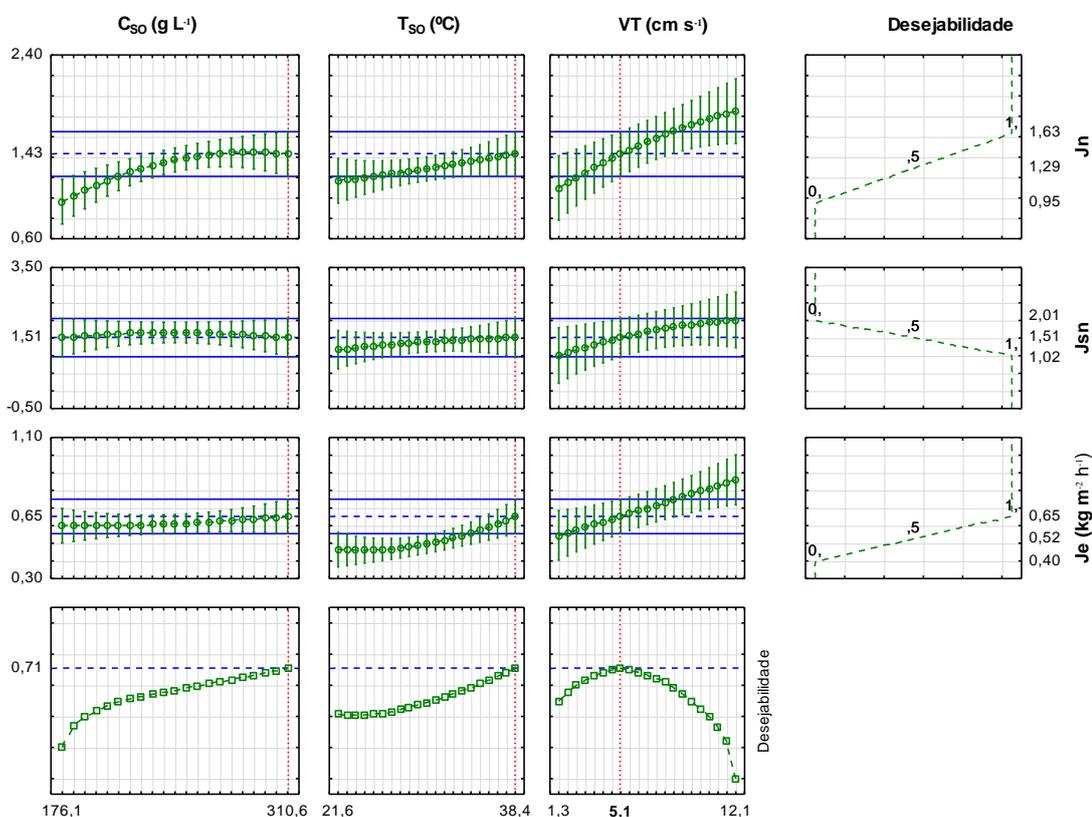
estudado para a desalcoolização de bebidas utilizando a osmose inversa (ALFA-LAVAL, 2013; CATARINO; MENDES, 2011b; CATARINO et al., 2007).

Para encontrar as condições ótimas das variáveis controladas, a função “desejabilidade” do software Statistica® foi utilizada, sendo que os critérios de otimização considerados para as variáveis de resposta foram:

- maximização do fluxo permeado total para aumentar a produtividade, usando um valor de desejabilidade igual a 1;
- minimização do fluxo inverso de soluto para que as características da alimentação não sejam alteradas, usando um valor de desejabilidade igual a 0;
- maximização do fluxo de etanol para atingir baixas concentrações finais em menor tempo, usando um valor de desejabilidade igual a 1.

Na Figura 5.8 está apresentado o diagrama da função desejabilidade obtido, na qual gráficos relacionando as três variáveis de resposta com as três variáveis de controle e a função desejabilidade são mostrados. As linhas horizontais azuis das três primeiras linhas de gráficos correspondem aos valores ótimos de cada variável de resposta baseados nos seus limites de confiança, enquanto que para a última linha de gráficos corresponde ao valor ótimo de desejabilidade encontrado (máxima desejabilidade global). As linhas vermelhas verticais correspondem ao valor ótimo de cada variável controlada obtida no ponto de máxima desejabilidade global. Os gráficos da última coluna representam os perfis de desejabilidade das respostas de acordo com os critérios de otimização adotados.

Figura 5.8. Perfis dos valores preditos e a função desejabilidade das três variáveis de resposta avaliadas.



A partir dos resultados observados na figura, o valor de máxima desejabilidade global encontrado por essa técnica de otimização foi de 0,71, no qual as condições de operação são iguais a $5,1 \text{ cm s}^{-1}$ para a velocidade de escoamento tangencial e $310,6 \text{ g L}^{-1}$ e $38,4 \text{ °C}$ para a concentração e temperatura da solução osmótica, respectivamente. É importante notar que estes valores de concentração e temperatura da solução osmótica correspondem aos valores máximos dos limites utilizados nos testes. Isso indica que o ponto ótimo da otimização não foi de fato determinado, pois um aumento da concentração e/ou da temperatura poderia resultar no aumento das variáveis de resposta. Para o agente osmótico utilizado nesse estudo, o aumento da concentração não é possível, uma vez que está próximo do limite de saturação, e se a utilização do processo for a desalcoolização de bebidas, o aumento da temperatura não é aconselhado porque pode alterar as características do produto. Nesse caso, os resultados encontrados correspondem aos valores mais adequados dentro da região experimental considerada. Nessas condições, é possível obter o maior fluxo permeado total normalizado,

igual a 1,43, o menor fluxo inverso de soluto normalizado, igual a 1,51, e o maior fluxo de etanol, igual a 0,65 kg m⁻² h⁻¹.

Conclusões

Neste trabalho foram avaliados os efeitos da temperatura e concentração da solução osmótica e da velocidade de escoamento tangencial sobre o desempenho do processo de remoção de etanol de soluções aquosas contendo 5% vol. de etanol. O fluxo permeado total foi influenciado pelos três fatores, visto que eles promovem efeito direto sobre as camadas limite próximas às superfícies da membrana e, conseqüentemente, afetam a força motriz do processo. O fluxo inverso de soluto e o fluxo de etanol mostraram ser dependentes apenas da temperatura e da velocidade tangencial de escoamento, possivelmente por causa dos efeitos relacionados à redução das camadas limite de polarização por concentração e ao aumento da difusão, quando essas variáveis controladas são aumentadas. A otimização do processo de remoção de etanol considerando os fatores estudados levou a valores de temperatura e concentração que correspondem aos valores máximos do planejamento experimental, mas estes não podem ser aumentados considerando o soluto utilizado e o processo de desalcoolização de cerveja. Uma vez que o aumento da velocidade tangencial de escoamento promove aumento das três variáveis de resposta, o valor ótimo ficou próximo ao valor médio estudado, pois não é desejável obter valores elevados de fluxo inverso de soluto. Foi observado também que a solução de alimentação é concentrada com relação ao etanol, possivelmente por causa da maior afinidade que a membrana tem pela água, e, para promover a redução do teor de etanol, a solução deve ser diluída ao volume inicial. Dessa forma, o estudo indica que é viável remover etanol de soluções aquosas diluídas utilizando a osmose direta e as condições operacionais podem ser modificadas de forma a obter melhores rendimentos.

Agradecimentos

O autor agradece à HTI por ceder gentilmente amostras de membranas de osmose direta e à bolsista de Iniciação Científica Natiéli Souza de Vargas pela ajuda no laboratório. O autor agradece também ao CNPq, à CAPES e à FAPERGS pelo apoio financeiro.

Referências

ACHILLI, A. et al. The forward osmosis membrane bioreactor: A low fouling alternative to MBR processes. **Desalination**, v. 239, n. 1-3, p. 10–21, 2009.

ACHILLI, A.; CATH, T. Y.; CHILDRESS, A. E. Selection of inorganic-based draw solutions for forward osmosis applications. **Journal of Membrane Science**, v. 364, n. 1-2, p. 233–241, 2010.

ALFA-LAVAL. **Alfa Laval beer dealcoholization system**. [s.l: s.n.]

ANASTASIO, D.; MCCUTCHEON, J. Using forward osmosis to teach mass transfer fundamentals to undergraduate chemical engineering students. **Desalination**, v. 312, n. 0, p. 10–18, 2013.

BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. 3 ed. Chichester, England: John Wiley & Sons, Ltd, 2012.

BUI, N.-N. et al. Electrospun nanofiber supported thin film composite membranes for engineered osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 385-386, p. 10–19, 2011.

CATARINO, M. et al. Alcohol Removal From Beer by Reverse Osmosis. **Separation Science and Technology**, v. 42, n. 13, p. 3011–3027, 2007.

CATARINO, M.; MENDES, A. Dealcoholizing wine by membrane separation processes. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 12, n. 3, p. 330–337, 2011.

CATH, T. Y. et al. Standard Methodology for Evaluating Membrane Performance in Osmotically Driven Membrane Processes. **Desalination**, v. 312, n. 0, p. 31–38, 2013.

CATH, T. Y.; CHILDRESS, A. E.; ELIMELECH, M. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. **Journal of Membrane Science**, v. 281, p. 70–87, 2006.

EMADZADEH, D. et al. A novel thin film composite forward osmosis membrane prepared from PSf–TiO₂ nanocomposite substrate for water desalination. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, n. 0, p. 70–80, 2014.

FIELD, R. W.; WU, J. J. Mass transfer limitations in forward osmosis: Are some potential applications overhyped? **Desalination**, v. 318, n. 0, p. 118–124, 2013.

GARCIA-CASTELLO, E. M.; MCCUTCHEON, J. R. Dewatering press liquor derived from orange production by forward osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 372, n. 1-2, p. 97–101, 2011.

HANCOCK, N. T.; CATH, T. Y. **Optimization of Forward Osmosis for Sustainable Inland Brackish Water Desalination**. 2009a.

HANCOCK, N. T.; CATH, T. Y. Solute coupled diffusion in osmotically driven membrane processes. **Environmental science & technology**, v. 43, n. 17, p. 6769–75, 2009b.

LAY, W. C. L. L. et al. Factors affecting flux performance of forward osmosis systems. **Journal of Membrane Science**, v. 394-395, n. 0, p. 151–168, 2012.

MCCUTCHEON, J. R.; ELIMELECH, M. Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 284, p. 237–247, 2006.

MCCUTCHEON, J. R.; MCGINNIS, R. L.; ELIMELECH, M. Desalination by ammonia-carbon dioxide forward osmosis: Influence of draw and feed solution concentrations on process performance. **Journal of Membrane Science**, v. 278, n. 1-2, p. 114–123, 2006.

MEHTA, G. D.; LOEB, S. Performance of permasep b-9 and b-10 membranes in various osmotic regions and at high osmotic pressures. **Journal of Membrane Science**, v. 4, p. 335–349, 1979.

NG, H. Y.; TANG, W.; WONG, W. S. Performance of forward (direct) osmosis process: membrane structure and transport phenomenon. **Environmental science & technology**, v. 40, n. 7, p. 2408–13, 2006.

PHILLIP, W. A.; YONG, J. S.; ELIMELECH, M. Reverse draw solute permeation in forward osmosis: modeling and experiments. **Environmental science & technology**, v. 44, n. 13, p. 5170–6, 2010.

QI, S. et al. Double-skinned forward osmosis membranes based on layer-by-layer assembly-FO performance and fouling behavior. **Journal of Membrane Science**, v. 405 - 406, n. 0, p. 20–29, 2012.

REN, J.; MCCUTCHEON, J. R. A new commercial thin film composite membrane for forward osmosis. **Desalination**, v. 343, p. 187–193, 2014.

SANT'ANNA, V.; MARCZAK, L. D. F.; TESSARO, I. C. Membrane concentration of liquid foods by forward osmosis: Process and quality view. **Journal of Food Engineering**, v. 111, n. 3, p. 483–489, 2012.

SEPPÄLÄ, A. et al. On the non-linearity of osmotic flow. *Experimental Thermal and Fluid Science*, v. 28, n. 4, p. 283–296, 2004.

SHAFFER, D. L. et al. Forward osmosis: Where are we now? **Desalination**, 2014.

TIRAFERRI, A. et al. Relating performance of thin-film composite forward osmosis membranes to support layer formation and structure. **Journal of Membrane Science**, v. 367, n. 1-2, p. 340–352, 2011.

XIAO, D. et al. A modeling investigation on optimizing the design of forward osmosis hollow fiber modules. **Journal of Membrane Science**, v. 392-393, n. 0, p. 76–87, 2012.

YONG, J. S.; PHILLIP, W. A.; ELIMELECH, M. Coupled reverse draw solute permeation and water flux in forward osmosis with neutral draw solutes. **Journal of Membrane Science**, v. 392-393, n. 0, p. 9–17, 2012.

YOU, S.-J. J. et al. Temperature as a factor affecting transmembrane water flux in forward osmosis: Steady-state modeling and experimental validation. **Chemical Engineering Journal**, v. 198-199, n. 0, p. 52–60, 2012.

ZHANG, X. et al. A novel ethanol dehydration process by forward osmosis. **Chemical Engineering Journal**, v. 232, p. 397–404, 2013.

Página deixada em branco intencionalmente.

CAPÍTULO 6

Influência de diferentes agentes osmóticos

A escolha de um determinado soluto para ser utilizado como agente osmótico em um processo de osmose direta pode ser altamente dependente do objetivo do processo, uma vez que as variáveis relacionadas ao desempenho são influenciadas também pelas características do soluto da solução osmótica. Este capítulo tem como objetivo responder às seguintes questões de pesquisa relacionadas à remoção de etanol de soluções aquosas:

- iii. “Qual a influência que solutos orgânicos e solutos inorgânicos têm sobre o desempenho do processo?”
- iv. “Qual seria o melhor tipo de soluto para ser utilizado na desalcoolização de cerveja?”

As questões serão respondidas com um estudo apresentado em formato de artigo científico que avalia os efeitos de solutos orgânicos e inorgânicos no desempenho do processo de remoção de etanol de soluções aquosas diluídas. Parte deste estudo fez parte do Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química, realizado por Guilherme Lopez Correa no ano de 2014, aluno co-orientado pelo autor desta tese, o qual colaborou no desenvolvimento desta etapa do trabalho.

Avaliação da influência de diferentes agentes osmóticos sobre o desempenho do processo de remoção de etanol de soluções aquosas por osmose direta

Resumo

Diversos processos industriais requerem a separação de compostos orgânicos de uma corrente aquosa e algumas técnicas de separação por membranas têm se destacado nesse objetivo. Neste trabalho, estudou-se o processo de remoção de etanol de soluções aquosas diluídas utilizando a osmose direta (OD), uma técnica com membranas atualmente utilizada para recuperação de água de fontes altamente contaminadas. Na OD, a escolha do agente osmótico tem fundamental importância no desempenho do processo e por isto, o objetivo deste estudo foi avaliar a influência de diferentes solutos (glicose, sacarose, cloreto de sódio e cloreto de magnésio) no fluxo permeado total, no fluxo inverso de soluto e no fluxo de etanol. Os resultados mostraram que a utilização de agentes inorgânicos leva a maiores fluxos devido à maior pressão osmótica gerada por eles em uma mesma concentração molar. Apesar de gerarem menor fluxo de etanol, os agentes orgânicos promoveram maior razão de etanol no permeado e apresentaram imperceptível fluxo inverso de soluto o que pode ser interessante para determinados processos industriais como o de desalcoolização de bebidas.

Palavras chave: *membranas, osmose direta, remoção de etanol, agentes osmóticos.*

6.1 Introdução

Os processos de separação por membranas representam atualmente uma alternativa competitiva às técnicas convencionais de separação como destilação e evaporação, não apenas nas áreas relacionadas com a recuperação e/ou tratamento de água, mas também naquelas que requerem a separação para remoção ou recuperação de compostos orgânicos, como na produção de biocombustíveis (GRYTA; MORAWSKI; TOMASZEWSKA, 2000; KUJAWSKA et al., 2015), na separação de azeótropos (SMITHA et al., 2004) e na desalcoolização de bebidas (BRÁNYIK et al., 2012).

A osmose direta (OD) é um processo de separação por membranas que tem sido estudado extensivamente nos últimos anos para a recuperação de água de fontes contaminadas

e tem obtido destaque frente às outras técnicas com membranas. Isto se deve ao fato de a OD não utilizar pressão hidráulica como força motriz, o que reduz os custos de operação e a propensão à incrustação das membranas (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006; MCCUTCHEON; MCGINNIS; ELIMELECH, 2006; SANT'ANNA; MARCZAK; TESSARO, 2012). As principais aplicações da técnica são a dessalinização, o tratamento de água, a concentração de sucos e o tratamento de efluentes, e não existem estudos relacionados à sua utilização na separação preferencial de compostos orgânicos.

A OD utiliza como força motriz a diferença de potencial químico, expressa em termos de diferença de pressão osmótica, entre duas soluções em contato com uma membrana semipermeável para promover a passagem de água da solução de alimentação (SA), que possui baixa pressão osmótica, para a solução osmótica (SO), que possui pressão osmótica elevada. Ainda, o gradiente de concentração de soluto existente entre os dois lados da membrana é responsável pelo transporte de soluto no sentido inverso, ou seja, da solução osmótica para a solução de alimentação (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006).

Diversos solutos podem ser utilizados no preparo da solução osmótica, sendo que o principal critério para seleção deve ser sua capacidade de fornecer elevada pressão osmótica quando em solução (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006). Outros critérios de seleção são a alta solubilidade em água, a facilidade de recuperação, zero toxicidade, ter preferencialmente baixas massa molar e viscosidade, além de não difundir facilmente através da membrana (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006; GE; LING; CHUNG, 2013).

Compostos voláteis, como misturas de amônia e dióxido de carbono, são investigados desde o início do desenvolvimento da técnica de OD para dessalinizar água e significativos avanços com relação às proporções de NH_3 e CO_2 e à adição de sais de amônio foram obtidos por McCutcheon *et al.* (2006) e McGinnis & Elimelech (2007). Compostos que apresentam valor nutricional, como glicose e frutose, são utilizados como agentes osmóticos em cantis/bolsas para tratar água do mar ou fontes não potáveis em situações emergenciais (STACHE, 1989). Soluções à base de sacarose, apesar de promoverem menor fluxo permeado devido à alta viscosidade, também têm importância por causa do fluxo inverso de sacarose praticamente desprezível. Sais inorgânicos são frequentemente utilizados como agentes osmóticos devido à facilidade de reconcentração da solução osmótica e às altas pressões osmóticas resultantes, enquanto sais orgânicos podem ser utilizados em sistemas com a

presença de microrganismos, como em biorreatores, por causa da sua biodegradabilidade (BOWDEN; ACHILLI; CHILDRESS, 2012).

Uma seleção de compostos inorgânicos foi apresentada por Achilli *et al.* (2010) e mais detalhes sobre agentes osmóticos podem ser encontrados na revisão de Ge *et al.* (2013), mas é importante salientar que em todos os casos apresentados na literatura sobre o uso da OD, o objetivo principal é recuperar água a partir de fontes contaminadas com menor esforço que as técnicas tradicionais de separação. O uso preferencial da OD na recuperação de compostos orgânicos de baixa massa molar como o etanol tem grande relevância neste contexto, uma vez que pode expandir os avanços da OD para novas aplicações. O objetivo deste trabalho é avaliar os efeitos de diferentes agentes osmóticos no processo de remoção de etanol de soluções aquosas diluídas por osmose direta utilizando uma membrana comercial.

6.2 Fundamentos teóricos

Em processos convencionais de OD, a passagem de solvente (água) da solução de alimentação para a solução osmótica pode ser descrita de maneira geral pela equação 6.1 (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006):

$$J_w = A\sigma\Delta\pi = A\sigma(\pi_{SO} - \pi_{SA}) \quad (6.1)$$

onde A é o coeficiente de permeabilidade de água da membrana ($L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$), σ é o coeficiente de reflexão da membrana e $\Delta\pi$ (bar) a diferença de pressão osmótica entre os lados da membrana, no qual π_{SO} e π_{SA} são a pressão osmótica da solução osmótica e da solução de alimentação, respectivamente.

De modo semelhante, a diferença de concentração de soluto entre os lados da membrana gera um fluxo no sentido inverso, cuja equação geral é descrita pela equação 6.2 (HANCOCK; CATH, 2009b):

$$J_s = -B\Delta C = -B(C_{SO} - C_{SA}) \quad (6.2)$$

onde B corresponde ao coeficiente de permeabilidade do soluto ($L m^{-2} h^{-1}$) e C_{SO} e C_{SA} às concentrações da solução osmótica e de alimentação ($g L^{-1}$), respectivamente.

A pressão osmótica de uma solução pode ser estimada pela equação de Morse, deduzida a partir da equação de Van't Hoff, assumindo-se solução diluída e volume molar constante, representada pela equação 6.3:

$$\pi = iCRT \quad (6.3)$$

onde i corresponde ao fator de Van't Hoff (relacionado ao grau de dissociação do soluto no meio), C é a concentração molar do soluto (mol L^{-1}), R é a constante ideal dos gases ($0,083 \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (K). Na maioria dos casos, o comportamento linear da pressão osmótica com a concentração pode ser usado para aproximar a pressão osmótica de soluções contendo até 1,5 M (CATH et al., 2013). Para uma faixa mais ampla de concentrações, pode ser utilizada a equação 6.4:

$$\pi = -\frac{RT}{V} \ln(\gamma_w x_w) \quad (6.4)$$

onde V é o volume molar (L mol^{-1}), x_w é a fração molar de água do meio e γ_w é o coeficiente de atividade de água, que pode ser predito utilizando um modelo de coeficiente de atividade de água, como o mostrado na equação 6.5 proposto por Norrish (1966) para soluções de açúcares:

$$\ln(\gamma_w) = k_s(1 - x_w)^2 \quad (6.5)$$

onde k_s corresponde à constante de Norrish, dependente da temperatura absoluta e do par soluto/solvente utilizado (2,7 para sacarose e 0,7 para glicose, a 25°C).

6.3 Experimental

6.3.1 Membrana e reagentes

A membrana empregada nesse trabalho é de triacetato de celulose (CTA), cedida pela HTI. Mais informações a respeito da membrana podem ser encontradas no Capítulo 3 deste trabalho e na literatura (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006; REN; MCCUTCHEON, 2014).

Cloreto de sódio p.a. – ACS (pureza >99%), cloreto de magnésio hexahidratado p.a. – ACS (pureza >99%), sacarose p.a. – ACS (pureza >99%) e d-glicose anidra p.a. – ACS (pureza >99%) da Synth (Labsynth Produtos para Laboratório Ltda, BR) foram adquiridos e utilizados como agentes osmóticos. Álcool etílico anidro p.a. (pureza 99,5%, Synth, BR) foi utilizado na solução de alimentação. Água destilada e deionizada a 20°C foi utilizada para preparar todas as soluções e enxaguar a unidade/membrana entre as diferentes etapas dos experimentos.

6.3.2 Unidade de OD

Os experimentos de OD foram realizados na unidade de bancada de osmose direta representada esquematicamente na Figura 3.3. A unidade é composta por um módulo em acrílico para membrana com área efetiva de 20 cm², uma bomba peristáltica de velocidade regulável Masterflex L/S (7554-80, Cole-Parmer Instrument Co., US) com dois cabeçotes de bombeamento, uma balança semianalítica (BL3200H, Shimadzu, JP), tanques para solução de alimentação e solução osmótica com controle de temperatura por banho ultratermostático (Q214M, Quimis, BR). Um agitador magnético foi utilizado para manter a solução de alimentação homogênea e um condutivímetro para acompanhar em linha a variação de condutividade elétrica da solução.

6.3.3 Procedimento experimental

Os experimentos foram divididos em etapas de condicionamento, limpeza e caracterização da membrana e de remoção de etanol, conforme fluxograma apresentado na Figura 3.3. As etapas de condicionamento, limpeza e caracterização seguiram o procedimento apresentado no Capítulo 3.

Para avaliar a influência de diferentes agentes osmóticos na remoção de etanol da solução de alimentação, foram realizados experimentos utilizando solução de alimentação contendo 5 % vol. de etanol e soluções osmóticas contendo duas concentrações (0,8 e 1,5 M) dos dois solutos inorgânicos, cloreto de sódio e cloreto de magnésio, e dos dois solutos orgânicos, glicose e sacarose. As informações de cada solução podem ser observadas na Tabela 6.1.

Tabela 6.1. Características das soluções osmóticas e de alimentação utilizadas nos experimentos de remoção de etanol.

Solução osmótica					
Experimento (sigla usada)	Agente osmótico	C (mol L ⁻¹)	π (atm) ^a	Viscosidade (cP) ^b	Volume (L)
Glicose 0,8 M (G08)	Glicose	0,8	22	1,419	2,0
Glicose 1,5 M (G15)		1,5	45	1,989	2,0
Sacarose 0,8 M (S08)	Sacarose	0,8	26	2,202	2,0
Sacarose 1,5 M (S15)		1,5	63	7,819	2,0
NaCl 0,8 M (N08)	NaCl	0,8	39	1,067	2,0
NaCl 1,5 M (N15)		1,5	73	1,158	2,0
MgCl ₂ 0,8 M (M08)	MgCl ₂	0,8	58	1,397	2,0
MgCl ₂ 1,5 M (M15)		1,5	110	1,811	2,0
Solução de alimentação					
	Soluto	C (mol L ⁻¹)	π (atm)		Volume (L)
Todos experimentos	Etanol	0,9	21	1,189	0,2

^a Calculado a partir da Equação 6.3 para os solutos inorgânicos, considerando $i = 2$ para o NaCl e $i = 3$ para o MgCl₂, e a partir da Equação 6.4 para os solutos orgânicos, considerando $k = 2,7$ para a sacarose e $k = 0,7$ para a glicose. ^b (SÖHNEL; NOVOTNY, 1985; WOLF, 1966). Temperatura igual a 20 °C.

Para todos os experimentos, o fator de concentração volumétrico, definido como a razão entre o volume inicial e o volume final da solução de alimentação, foi fixado em 1,1, tendo sido baseado *a priori* no experimento com sacarose 0,8 M no qual que foi necessário maior tempo para remover aproximadamente 25 mL de permeado.

O fluxo permeado foi calculado a partir do ganho de massa da solução osmótica dividido pela área de membrana e o tempo, enquanto o fluxo inverso de soluto foi calculado para os solutos inorgânicos (NaCl e MgCl₂, dissociáveis) a partir da variação de concentração na solução de alimentação, obtidas a partir da conversão de medidas de condutividade elétrica relacionadas com uma curva padrão específica para cada um (apresentadas no Apêndice B). Para os solutos orgânicos a variação da concentração foi verificada utilizando cromatografia líquida de alta eficiência.

6.3.4 Métodos analíticos e análise estatística

Para avaliar as concentrações de etanol, sacarose e glicose, foram recolhidas amostras da solução de alimentação no início e no final da etapa de remoção de etanol. Estas amostras foram analisadas utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). O cromatógrafo (Series 200, PerkinElmer, US) é equipado com detector de índice de refração e coluna Phenomenex Rezex RHM Monosaccharide (330 x 7,8 mm). A temperatura da coluna foi de 80 °C e a vazão da fase móvel água de 0,6 mL min⁻¹. As análises foram realizadas no mínimo em duplicata. A concentração foi obtida pela relação da área dos picos obtidos com a concentração de soluto usando curvas de calibração mostradas no Apêndice B.

Todos os experimentos foram realizados no mínimo em triplicata e os resultados de fluxo permeado total, fluxo de etanol e fluxo inverso de soluto são apresentados na forma de média ± desvio padrão. O software *Statistica* v12 (Statsoft, US) foi utilizado para analisar estatisticamente os resultados considerando um nível de significância de 95%.

6.4 Resultados e discussão

6.4.1 Caracterização das membranas

Os resultados obtidos na caracterização das membranas quanto ao fluxo permeado de água pura e ao fluxo inverso de sal, realizada antes e após a etapa de remoção de etanol, encontram-se na Tabela 6.2. Ainda, é apresentada a seletividade inversa de sal, dada como a razão entre o fluxo de água e o fluxo inverso de soluto. Esta razão caracteriza o quanto de água é produzida por mol (ou massa) de sal perdido, constituindo um parâmetro de projeto importante para o processo de osmose direta.

Tabela 6.2. Valores de fluxo permeado de água pura (J_w), fluxo inverso de sal (J_s) e seletividade inversa (J_w/J_s) determinados antes e após da etapa de remoção de etanol, para os diferentes agentes osmóticos e para as diferentes concentrações avaliadas.

Experimento	Antes da remoção de etanol			Após a remoção de etanol		
	J_w (L m ⁻² h ⁻¹)	J_s (g m ⁻² h ⁻¹)	J_w / J_s	J_w (L m ⁻² h ⁻¹)	J_s (g m ⁻² h ⁻¹)	J_w / J_s
Sacarose 0,8 M	12,5 ± 0,6 ^a	5,8 ± 2,0 ^b	2,3 ± 0,8	12,9 ± 0,7 ^a	4,9 ± 1,7 ^b	2,8 ± 0,9
Sacarose 1,5 M	11,7 ± 0,8 ^a	7,2 ± 4,0 ^b	2,0 ± 1,0	12,0 ± 0,6 ^a	7,7 ± 4,1 ^b	1,9 ± 1,1
Glicose 0,8 M	12,2 ± 1,0 ^a	6,1 ± 1,5 ^b	2,1 ± 0,6	12,4 ± 0,8 ^a	6,2 ± 1,4 ^b	2,1 ± 0,5
Glicose 1,5 M	13,4 ± 1,4 ^a	9,6 ± 4,2 ^b	1,1 ± 0,2	13,1 ± 1,4 ^a	9,2 ± 3,9 ^b	1,2 ± 0,1
NaCl 0,8 M	12,1 ± 1,6 ^a	7,1 ± 2,7 ^b	2,0 ± 1,1	11,6 ± 1,5 ^a	6,8 ± 2,9 ^b	2,0 ± 0,3
NaCl 1,5 M	12,5 ± 0,6 ^a	4,3 ± 0,6 ^b	3,0 ± 0,5	12,0 ± 0,4 ^a	3,7 ± 0,8 ^b	3,3 ± 0,8
MgCl ₂ 0,8 M	12,3 ± 1,0 ^a	5,6 ± 1,4 ^b	2,3 ± 0,8	12,2 ± 1,3 ^a	5,6 ± 1,4 ^b	2,3 ± 0,5
MgCl ₂ 1,5 M	12,4 ± 1,0 ^a	4,8 ± 1,1 ^b	2,3 ± 0,7	12,1 ± 0,2 ^a	4,9 ± 2,0 ^b	2,3 ± 0,9

^{a, b} - indicam que os fluxos na mesma linha são estatisticamente semelhantes considerando 95% de significância

Uma vez que cada corrida experimental é independente, porque foi utilizada uma amostra de membrana nova, os fluxos calculados antes da remoção de etanol puderam ser usados para calcular os fluxos médios que caracterizam a membrana de triacetato de celulose utilizada neste trabalho. Os valores médios obtidos de fluxo permeado de água (12,34 ± 1,00 L m⁻² h⁻¹) e fluxo inverso de sal (6,42 ± 2,67 g m⁻² h⁻¹) são semelhantes àqueles encontrados no Capítulo 4 deste trabalho e na literatura, de 9 a 15 L m⁻² h⁻¹ para o fluxo permeado de água e de 5 a 20 g m⁻² h⁻¹ para o fluxo inverso de soluto (CATH et al., 2013; PHILLIP; YONG; ELIMELECH, 2010). Pequenas diferenças com relação aos valores da literatura podem ser atribuídas à menor velocidade de escoamento utilizada neste trabalho, uma vez que a bomba peristáltica restringiu a vazão à metade daquela recomendada. Menores fluxos inversos de sal são esperados para menores velocidades de escoamento, principalmente por causa dos efeitos de polarização por concentração externa (HANCOCK; CATH, 2009b). É possível notar que há grande variabilidade no fluxo inverso de sal entre as amostras, com coeficiente de variação (razão entre desvio padrão e média aritmética) máximo igual a 40%. A alta variabilidade desses fluxos pode estar relacionada à pequena área de membrana utilizada nos testes, que pode não estar sendo representativa da área total de um módulo de membrana. Neste caso, seria necessário um número maior de repetições do experimento para reduzir o desvio padrão da medida. O método indireto de determinação da concentração de sal na solução de alimentação,

pela condutividade elétrica da solução, também pode ser fonte de erro. A seletividade inversa de sal média foi igual a $2,13 \pm 0,53 \text{ L g}^{-1}$, relativamente maior que a encontrada na literatura, devido ao menor fluxo inverso observado neste trabalho.

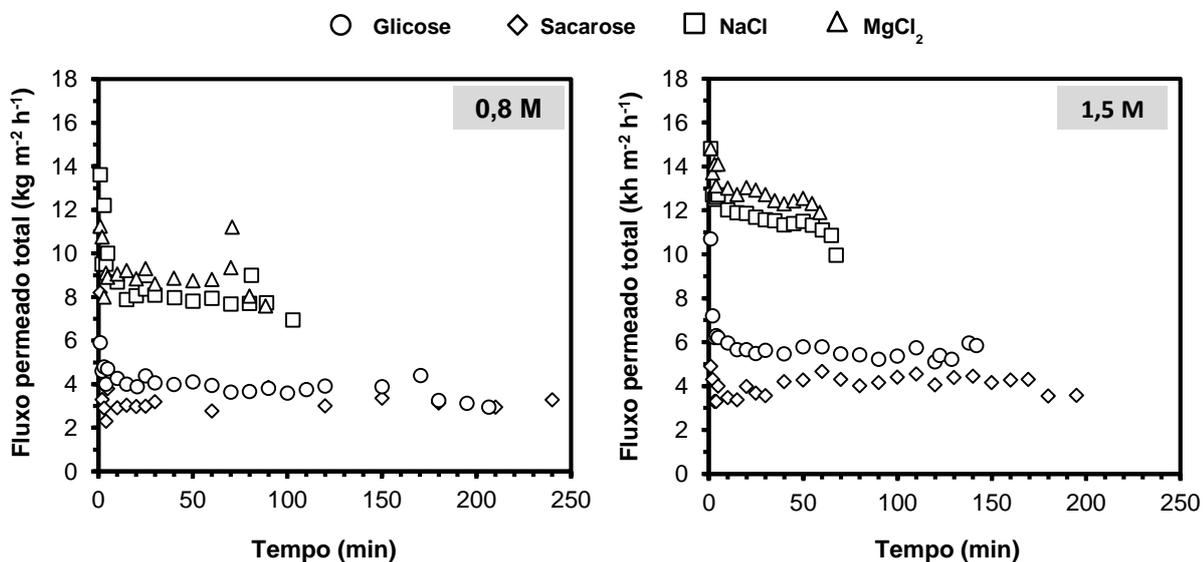
Nenhuma diferença significativa foi constatada entre os fluxos medidos antes e após a etapa de remoção de etanol, indicando que não houve alteração ou modificação significativa no desempenho das amostras de membrana devido à etapa de remoção de etanol. O resultado indica que, diferentemente do que foi observado no estudo desta tese que utilizou altas concentrações de NaCl (Capítulo 5), as baixas concentrações de soluto usadas aqui não promoveram o efeito de “desinchamento” osmótico que poderia levar a modificações nas amostras de membrana e consequentemente no seu desempenho.

6.4.2 Remoção de etanol utilizando diferentes agentes osmóticos

Fluxo permeado total

Na Figura 6.1 estão apresentados os resultados da variação do fluxo permeado total com o tempo de experimento para as duas concentrações e os diferentes agentes osmóticos utilizados. É importante ressaltar que foi estabelecido o mesmo fator de concentração volumétrico, igual a 1,1, para todos os experimentos, por esta razão os tempos de experimento são diferentes.

Figura 6.1. Fluxo permeado total versus tempo de experimento observado na etapa de remoção de etanol para diferentes agentes osmóticos para diferentes concentrações da solução osmótica iguais a 0,8 M e 1,5 M.



Observa-se que para todos os agentes osmóticos o aumento da concentração da solução osmótica aumentou o fluxo permeado total e, conseqüentemente, reduziu o tempo de experimento para alcançar o mesmo fator de concentração volumétrico. Solutos iônicos promoveram fluxo permeado total maior que os solutos orgânicos com mesma concentração molar, o que pode ser explicado pela maior pressão osmótica gerada por eles. Ainda, observa-se uma redução mais acentuada do fluxo durante o tempo de experimento, ocasionada pelo leve decréscimo da pressão osmótica efetiva entre os lados da membrana, que ocorre tanto devido à diluição da solução osmótica como ao aumento da concentração de soluto na solução de alimentação.

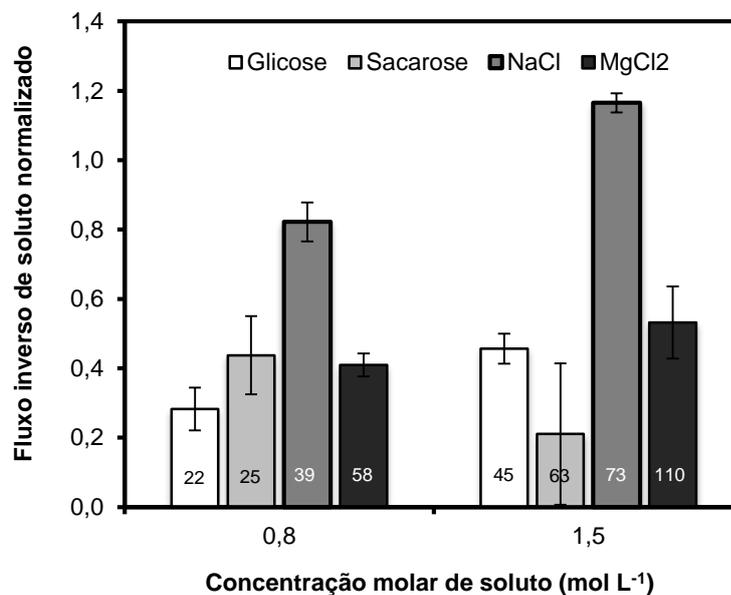
O maior fluxo permeado gerado pelo $MgCl_2$ está de acordo com o previsto pela equação de Morse (Equação 3), uma vez que tem constante de dissociação (constante de Van't Hoff) igual a três ($i = 3$), enquanto cloreto de sódio tem i igual a 2, e glicose e sacarose têm i igual a 1. A pressão osmótica calculada de cada solução osmótica pode ser observada na Tabela 6.1. Entretanto, salienta-se que os efeitos de polarização por concentração possuem impacto sobre o processo, uma vez que a diluição da solução osmótica na superfície da membrana causada pela água que permeia é característica do fenômeno de polarização por concentração interna (PCI) e é mais evidente em altas taxas de permeação (GRAY; MCCUTCHEON; ELIMELECH, 2006; XIAO et al., 2012). Além disso, solutos com maior massa molar e maior tamanho têm maior dificuldade de difundir através da camada suporte da membrana, aumentando o efeito causado pela PCI (ZHAO; ZOU, 2011b). Isso suporta o fato de que, dentro de cada classe de soluto, inorgânico e orgânico, os fluxos médios de permeado são estatisticamente semelhantes considerando 95% de confiança. A exceção ocorreu para o par sacarose-glicose, com médias estatisticamente diferentes na concentração de 1,5 M, possivelmente por causa da alta diferença de viscosidade entre as duas soluções (Tabela 6.1). O impacto causado pela viscosidade da solução osmótica na resistência à transferência de massa na camada limite na superfície da membrana e também na resistência à difusão na camada suporte da membrana foi bem evidenciado por Petrotos *et al.* (1998) que estudaram os efeitos de diferentes solutos na concentração de suco de tomate.

Fluxo inverso de soluto

Para comparar o fluxo inverso de soluto (agente osmótico da SO), foi criada uma variável normalizada, correspondente à razão entre o fluxo inverso de soluto obtido na etapa de

remoção de etanol e o fluxo inverso de sal (NaCl) obtido na etapa de caracterização anterior. Dessa forma, foi possível fazer a comparação eliminando os efeitos do alto desvio obtido entre as amostras de membrana. Na Figura 6.2 está apresentado o comportamento do fluxo inverso normalizado de soluto com a concentração da solução osmótica.

Figura 6.2. Fluxo inverso de soluto normalizado em função da concentração da solução osmótica utilizada na etapa de remoção de etanol.



Números dentro das colunas correspondem à pressão osmótica da solução osmótica.

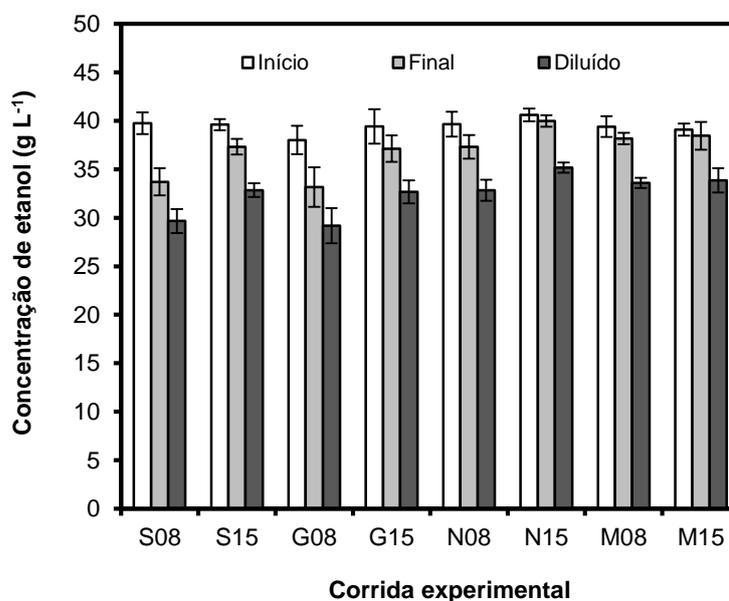
O aumento da concentração de soluto na solução osmótica eleva o seu fluxo inverso principalmente por causa do aumento do gradiente de concentração entre os dois lados da membrana. O efeito é mais aparente para os solutos inorgânicos, e o fluxo inverso de cloreto de sódio na etapa de remoção de etanol foi cerca de duas vezes maior que o de cloreto de magnésio para ambas concentrações analisadas; isso está relacionado ao menor diâmetro hidratado apresentado pelo cátion Na⁺ (350×10^{-12} m) em relação ao do Mg⁺² (800×10^{-12} m), que aumenta a sua difusão pela membrana (ACHILLI; CATH; CHILDRESS, 2010). É interessante notar que o aumento da concentração de soluto em quase duas vezes não resulta em um aumento equivalente no fluxo inverso, provavelmente devido ao efeito de diluição da camada de PCI, uma vez que a água permeando dilui o soluto na superfície da membrana em contato com a solução osmótica, reduzindo o gradiente de concentração e, conseqüentemente, o transporte no sentido inverso (MCCUTCHEON; ELIMELECH, 2006). O fluxo inverso dos solutos orgânicos é relativamente alto comparado ao fluxo dos solutos inorgânicos, resultado inesperado se

considerar que a membrana tem alta rejeição a compostos de alto volume molar como a glicose e a sacarose (FANG; BIAN; WANG, 2013). A redução da rejeição da membrana aos solutos orgânicos está provavelmente relacionada à presença do etanol na solução de alimentação, que reduz a polaridade e a constante dielétrica da solução aquosa e provoca inchamento da estrutura polimérica, modificando a permeabilidade dos solutos (LABANDA; SABATÉ; LLORENS, 2013).

Fluxo de etanol e fração de etanol no permeado

A Figura 6.3 mostra os valores de concentração de etanol da solução de alimentação no início e no final da etapa de remoção de etanol e após a diluição da solução. Os resultados mostram que os experimentos que utilizaram agentes osmóticos orgânicos em concentração mais baixa (sacarose e glicose em 0,8 M) obtiveram maior redução no teor de etanol na solução de alimentação (média de 14%) do que aqueles com concentração igual a 1,5 M (média de 5,8%).

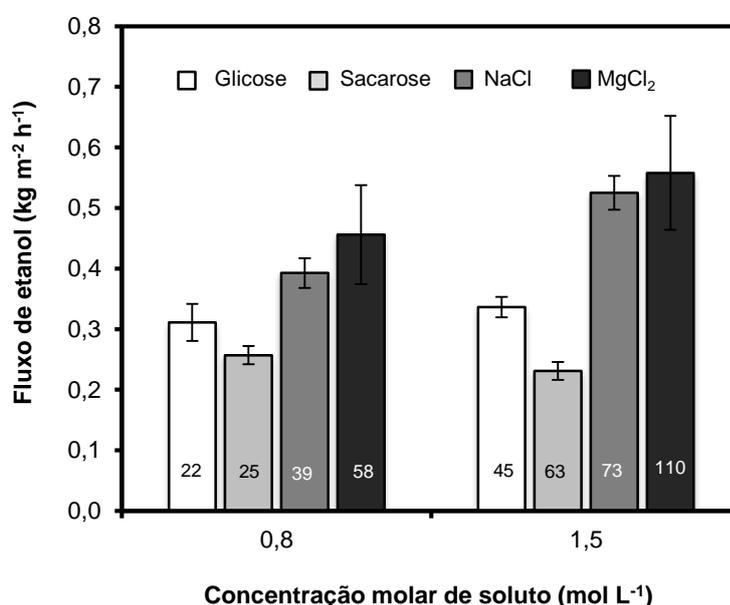
Figura 6.3. Concentração de etanol na solução de alimentação no início e final da etapa de remoção de etanol e após a diluição ao volume inicial (calculado) para os diferentes agentes osmóticos e as diferentes concentrações avaliadas.



Legenda: S – sacarose, G – glicose, N – NaCl, M – MgCl₂, 08 – 0,8 M e 15 – 1,5 M.

Fato semelhante ocorreu para os agentes inorgânicos, para os quais se obteve redução no teor de etanol da SA de 4,5% e 1,6% para as concentrações de 0,8 M e 1,5 M, respectivamente. Entretanto, a maior redução da concentração de etanol na solução de alimentação pelos agentes orgânicos não significa que eles promoveram maior fluxo de etanol como se pode observar na Figura 6.4, pois o tempo de remoção para cada agente utilizado foi diferente.

Figura 6.4. Fluxo de etanol em função da concentração de soluto na etapa de remoção de etanol, para os diferentes agentes osmóticos e as diferentes concentrações avaliadas.



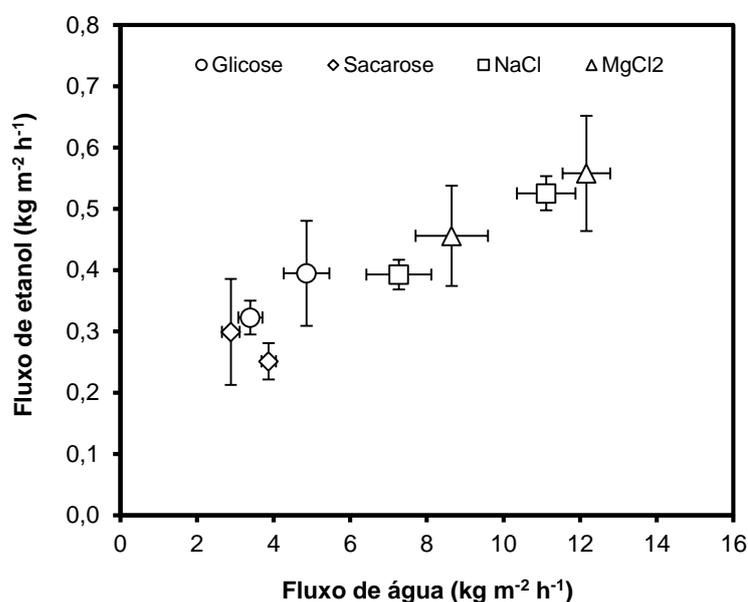
Números dentro das colunas correspondem à pressão osmótica da solução osmótica.

Aparentemente, o fluxo de etanol aumenta com o aumento da concentração de três solutos, glicose, cloreto de sódio e cloreto de magnésio, enquanto para a sacarose o fluxo reduziu em aproximadamente 10%. Porém, considerando um nível de confiança de 95%, as únicas médias significativamente diferentes são do cloreto de sódio, sugerindo que a variação no fluxo de etanol não seria significativa com o aumento da concentração de soluto de 0,8 M para 1,5 M, para os outros três agentes osmóticos.

Assim como para o fluxo permeado total, solutos inorgânicos promoveram maior fluxo de etanol que os solutos orgânicos, sugerindo que o fluxo de etanol pode ser dependente do fluxo permeado total ou do fluxo permeado de água (fluxo acoplado). A relação existente entre o fluxo de etanol e o fluxo permeado de água pode ser observada na Figura 6.5. Observa-se uma relação de proporcionalidade direta entre o fluxo de etanol e o fluxo permeado de água

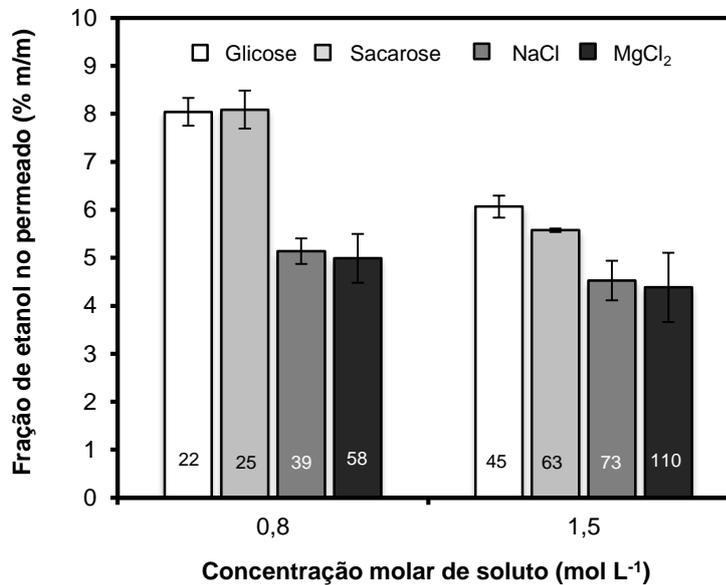
para os três solutos que promoveram aumento no fluxo de etanol. Por outro lado, para a sacarose, na qual esta relação direta não é a princípio observada, a diferença nas médias do fluxo de etanol para as duas concentrações de sacarose analisadas não é significativa, não permitindo chegar a uma conclusão definitiva com base nos experimentos realizados até o momento.

Figura 6.5. Relação entre o fluxo de etanol e o fluxo permeado de água para os diferentes agentes osmóticos e as diferentes concentrações avaliadas.



Apesar de os agentes orgânicos proporcionarem menor fluxo de etanol, a concentração mássica de etanol no permeado, dada como a razão entre o fluxo de etanol e o fluxo permeado total, foi maior para eles, e ainda maior para concentrações mais baixas, como pode ser verificado pelos resultados apresentados na Figura 6.6.

Figura 6.6. Fração de etanol no permeado para os diferentes agentes osmóticos e as diferentes concentrações avaliadas.



Números dentro das colunas correspondem à pressão osmótica da solução osmótica.

Para todos os solutos há uma maior concentração de etanol no permeado do que na própria alimentação (5,0% v/v corresponde a 4,0% m/m) e o efeito é mais expressivo em menores concentrações do agente osmótico e, principalmente, para os agentes orgânicos. Os resultados indicam que a permeação do etanol não tem relação direta com a pressão osmótica do meio (ou diferença de concentração do agente osmótico), mas pode apresentar relação com o fluxo permeado total que é dependente da diferença de pressão osmótica. Outra explicação para a maior concentração de etanol no permeado ao utilizar os agentes orgânicos é o menor fluxo permeado de água, que tem como consequência um menor efeito de diluição sobre o etanol permeando a membrana, isto é, a fração de etanol no permeado é reduzida. Um efeito semelhante é observado no processo de osmose inversa, quando o aumento da pressão transmembrana promove aumento do fluxo permeado e ocorre um aumento na retenção observada devido ao efeito de diluição.

Conclusões

A remoção de etanol de soluções aquosas utilizando a técnica de osmose direta e diferentes agentes osmóticos foi estudada. Diferentes efeitos puderam ser observados, como o maior fluxo permeado total gerado pelos solutos inorgânicos para uma mesma concentração

molar e a maior quantidade de etanol no permeado proporcionada pelos agentes orgânicos. Os diferentes resultados estão relacionados às diferenças de pressão osmótica exercida pelos agentes osmóticos, que provocam diferentes efeitos sobre o transporte de água e de etanol através da membrana. O fluxo de etanol está aparentemente mais associado ao fluxo permeado total do que à diferença de pressão osmótica, uma vez que maiores fluxos permeado mostraram a tendência de apresentar maiores fluxos de etanol, sugerindo a existência de um transporte acoplado.

Agradecimentos

O autor agradece ao engenheiro químico Guilherme López Correa pelo interesse em realizar o trabalho de conclusão de curso neste tema e aos bolsistas de Iniciação Científica Natiéli de S.Vargas e Lucas M. Gabe pela ajuda no laboratório. Agradece também à *Hydration Technologies & Innovations* (HTI) pelo fornecimento de amostras de membranas de OD e ao CNPq, à CAPES e à FAPERGS pelo apoio financeiro

Referências

- ACHILLI, A.; CATH, T. Y.; CHILDRESS, A. E. Selection of inorganic-based draw solutions for forward osmosis applications. **Journal of Membrane Science**, v. 364, n. 1-2, p. 233–241, nov. 2010.
- BOWDEN, K. S.; ACHILLI, A.; CHILDRESS, A. E. Organic ionic salt draw solutions for osmotic membrane bioreactors. **Bioresource Technology**, v. 122, p. 207–216, 2012.
- BRÁNYIK, T. et al. A review of methods of low alcohol and alcohol-free beer production. **Journal of Food Engineering**, v. 108, n. 4, p. 493–506, 2012.
- CATH, T. Y. et al. Standard Methodology for Evaluating Membrane Performance in Osmotically Driven Membrane Processes. **Desalination**, v. 312, n. 0, p. 31–38, 2013.
- CATH, T. Y.; CHILDRESS, A. E.; ELIMELECH, M. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. **Journal of Membrane Science**, v. 281, p. 70–87, 15 2006.
- FANG, Y.; BIAN, L.; WANG, X. Understanding membrane parameters of a forward osmosis membrane based on nonequilibrium thermodynamics. **Journal of Membrane Science**, v.

437, p. 72–81, 2013.

GE, Q.; LING, M.; CHUNG, T.-S. Draw solutions for forward osmosis processes: Developments, challenges, and prospects for the future. **Journal of Membrane Science**, v. 442, n. 0, p. 225–237, 2013.

GRAY, G. T.; MCCUTCHEON, J. R.; ELIMELECH, M. Internal concentration polarization in forward osmosis: role of membrane orientation. **Desalination**, v. 197, n. 1-3, p. 1–8, 2006.

GRYTA, M.; MORAWSKI, A. W.; TOMASZEWSKA, M. Ethanol production in membrane distillation bioreactor. **Catalysis Today**, v. 56, n. 1-3, p. 159–165, 2000.

HANCOCK, N. T.; CATH, T. Y. Solute coupled diffusion in osmotically driven membrane processes. **Environmental science & technology**, v. 43, n. 17, p. 6769–75, 2009.

KUJAWSKA, A. et al. Removal of volatile organic compounds from aqueous solutions applying thermally driven membrane processes. 1. Thermopervaporation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 94, p. 62–71, 2015.

LABANDA, J.; SABATÉ, J.; LLORENS, J. Permeation of organic solutes in water–ethanol mixtures with nanofiltration membranes. **Desalination**, v. 315, n. 0, p. 83–90, 15 abr. 2013.

MCCUTCHEON, J. R.; ELIMELECH, M. Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 284, p. 237–247, 2006.

MCCUTCHEON, J. R.; MCGINNIS, R. L.; ELIMELECH, M. Desalination by ammonia-carbon dioxide forward osmosis: Influence of draw and feed solution concentrations on process performance. **Journal of Membrane Science**, v. 278, n. 1-2, p. 114–123, 2006.

MCGINNIS, R. L.; ELIMELECH, M. Energy requirements of ammonia-carbon dioxide forward osmosis desalination. **Desalination**, v. 207, p. 370–382, 2007.

NORRISH, R. S. An equation for the activity coefficients and equilibrium relative humidities of water in confectionery syrups. **Journal of Food Technology**, v. 1, p. 25–39, 1966.

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

PHILLIP, W. A.; YONG, J. S.; ELIMELECH, M. Reverse draw solute permeation in forward osmosis: modeling and experiments. **Environmental science & technology**, v. 44, n. 13, p. 5170–6, 2010.

REN, J.; MCCUTCHEON, J. R. A new commercial thin film composite membrane for forward osmosis. **Desalination**, v. 343, p. 187–193, 2014.

SANT'ANNA, V.; MARCZAK, L. D. F.; TESSARO, I. C. Membrane concentration of liquid foods by forward osmosis: Process and quality view. **Journal of Food Engineering**, v. 111, n. 3, p. 483–489, 2012.

SMITHA, B. et al. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation - a review. **Journal of Membrane Science**, v. 241, n. 1, p. 1–21, 2004.

SÖHNEL, O.; NOVOTNY, P. **Densities of Aqueous Solutions of Inorganic Substances**. Elsevier, 1985.

STACHE, K. **Apparatus for transforming sea water, brackish water, polluted water or the like into a nutritious drink by means of osmosis**, 1989.

WOLF, A. V. **Aqueous solutions and body fluids: their concentrative properties and conversion tables**. Hoeber Medical Division, Harper & Row, 1966.

XIAO, D. et al. A modeling investigation on optimizing the design of forward osmosis hollow fiber modules. **Journal of Membrane Science**, v. 392-393, n. 0, p. 76–87, 2012.

ZHAO, S.; ZOU, L. Relating solution physicochemical properties to internal concentration polarization in forward osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 379, n. 1–2, p. 459–467, 2011.

Página deixada em branco intencionalmente.

CAPÍTULO 7

Influência do tipo/material da membrana de OD

Conforme verificado nos estudos anteriores, tanto as condições de operação como as características das soluções influenciam o processo de remoção de etanol de soluções aquosas. Além delas, membranas com características diferentes também podem afetar o transporte dos componentes de maneira distinta, por isso, diferentemente da comparação e caracterização com relação ao desempenho hidráulico apresentada no Capítulo 4, este capítulo pretende responder às seguintes questões de pesquisa:

- v. “Como as membranas comerciais de osmose direta se comportam ao serem utilizadas para a remoção de etanol de soluções aquosas?”
- vi. “Qual tipo de membrana seria mais apropriado para a desalcoolização de cervejas?”

As questões são respondidas em um texto apresentado em formato de artigo científico que avalia e compara os dois tipos de membranas comerciais de osmose direta (CTA e TFC) no processo de remoção de etanol de soluções aquosas. O estudo foi realizado durante o período de doutorado sanduíche no Departamento de Engenharia Química e Biomolecular da *University of Connecticut* com a orientação do professor Jeffrey R. McCutcheon.

Avaliação do desempenho de membranas comerciais de osmose direta na remoção de etanol de soluções aquosas diluídas

Resumo

Tecnologias de separação que utilizam membranas são constantemente estudadas para a remoção de etanol de soluções aquosas diluídas, aplicação que é tradicionalmente realizada empregando tecnologias térmicas que usam a temperatura para remover o etanol. Neste trabalho, a técnica de osmose direta (OD) foi estudada para a remoção de etanol de soluções aquosas utilizando membranas comerciais de triacetato de celulose (CTA) e compostas de poliamida (TFC). Soluções aquosas contendo entre 3 e 6% vol. de etanol foram utilizadas como solução de alimentação e cloreto de sódio foi usado como agente osmótico em diferentes concentrações. Os efeitos da variação da diferença de pressão osmótica entre as soluções de alimentação e osmótica foram avaliados com relação ao fluxo permeado total, ao fluxo de etanol e ao fluxo inverso de soluto. Os resultados mostraram que o fluxo permeado total e o fluxo inverso de soluto aumentam com o aumento da diferença de pressão osmótica, enquanto que o fluxo de etanol permanece praticamente constante. Ambas as membranas apresentaram fluxos permeado total parecidos, mas a CTA apresentou fluxos de etanol maiores e fluxos inverso de soluto menores que a TFC. Testes adicionais usando osmose inversa (OI) foram realizados para comparar e suportar os resultados obtidos nos testes com osmose direta.

Palavras chave: etanol, triacetato de celulose, *thin-film composite*, desempenho de membranas.

7.1 Introdução

A separação de compostos orgânicos de soluções relativamente diluídas é uma necessidade para diversos processos industriais, como no tratamento de correntes de processo e efluentes (ARENSEN; KERTES; KING, 1990; BUSETTI et al., 2006; DE OLIVEIRA SAMPA et al., 2004), na separação de misturas azeotrópicas (LEI et al., 2002), e na separação de etanol de caldos fermentados ou bebidas alcoólicas (CATARINO; MENDES, 2011b; FORNARI et al., 2009; GRYTA, 2001; LEWANDOWICZ et al., 2011; NGUYEN et al., 2011).

No caso específico da remoção de etanol de caldos fermentados, as técnicas comumente utilizadas podem ser classificadas em térmicas ou com membranas, dependendo do princípio de separação. As tecnologias térmicas, como a destilação extrativa (ERRICO; RONG, 2012; LLANO-RESTREPO; AGUILAR-ARIAS, 2003), a retificação a vácuo (BRÁNYIK et al., 2012), e a evaporação (ARENSEN; KERTES; KING, 1990; RUIZ; GOMIS; BOTELLA, 1987), são métodos relativamente caros e de alto consumo energético. Ainda, as altas temperaturas utilizadas e os altos tempos de residência podem ser prejudiciais para as características dos produtos (PRIEST; STEWART, 2006). Alguns processos de separação por membranas têm sido investigados como alternativas para a remoção de etanol das soluções aquosas diluídas, apresentando significativas vantagens sobre as técnicas tradicionais térmicas, como o menor impacto térmico no produto e o menor consumo energético. As técnicas com membranas sendo estudadas para a separação do álcool incluem a pervaporação (BRÜSCHKE, 1990; CHO; HWANG, 1991; HICKEY; JURICIC; SLATER, 1992; LE; WANG; CHUNG, 2011), a destilação por membranas (GRYTA; MORAWSKI; TOMASZEWSKA, 2000; GRYTA, 2001; LEWANDOWICZ et al., 2011), a diálise (MOONEN; NIEFIND, 1982; PETKOVSKA; LESKOSEK; NEDOVIC, 1997b), a osmose inversa (CATARINO et al., 2007; PILIPOVIK; RIVEROL, 2005), a nanofiltração (LABANDA et al., 2009) e a destilação osmótica (VARAVUTH; JIRARATANANON; ATCHARIYAWUT, 2009).

Os diferentes processos com membranas possuem distintos meios de promover a separação do álcool das soluções aquosas. Na pervaporação, por exemplo, emprega-se uma membrana densa hidrofóbica que permeia preferencialmente o etanol, tendo como força motriz a diferença de pressão de vapor dos componentes da solução (VERHOEF et al., 2008). A diálise é baseada na difusão seletiva de um componente devido ao gradiente de concentração entre a solução de alimentação e uma solução dialisante (extratora) que estão em contato com uma membrana semipermeável (MULDER, 1996). Em processos que utilizam a pressão hidráulica como força motriz, como a osmose inversa e a nanofiltração, a água e os componentes de baixa massa molar passam através de uma membrana hidrofílica, enquanto o etanol é parcialmente retido e os outros componentes maiores são totalmente retidos. O modo de operação conhecido como diafiltração é geralmente utilizado para diluir a alimentação e reduzir a concentração de etanol enquanto ele permeia através da membrana. Esses processos são propensos a um gasto energético relativamente elevado e a altas taxas de incrustação devido às altas pressões

aplicadas (CATARINO; MENDES, 2011b; CATARINO et al., 2006; PILIPOVIK; RIVEROL, 2005).

A osmose direta (OD) tem ganhado atenção nos últimos anos por ser uma tecnologia utilizada para tratar soluções contendo várias substâncias biológicas, inorgânicas e orgânicas, e por ter apresentado bom desempenho na dessalinização da água do mar, no tratamento de efluentes e na concentração de alimentos líquidos (ANASTASIO; R. MCCUTCHEON, 2013; CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006; SANT'ANNA; MARCZAK; TESSARO, 2012). A OD é movida pelo gradiente de potencial químico expresso em termos da diferença de pressão osmótica entre duas soluções separadas por uma membrana semipermeável: a solução de alimentação (SA), de elevado potencial químico de água, e a solução osmótica (SO), de baixo potencial químico de água. O gradiente de pressão osmótica resultante é responsável pelo transporte de água da solução de alimentação para a solução osmótica (MCCUTCHEON; MCGINNIS; ELIMELECH, 2005). De maneira semelhante, o gradiente de concentração dos diferentes solutos presentes nas soluções é responsável pelo seu transporte através da membrana no sentido do lado de maior concentração para o lado de menor concentração.

As membranas tipicamente utilizadas na osmose direta são baseadas em materiais como acetatos de celulose e poliamidas aromáticas, com química e morfologia bastante semelhantes às presentes nas membranas de osmose inversa e nanofiltração. Entretanto, quando comparada com essas técnicas que usam pressão como força motriz, a OD apresenta uma série de vantagens, como a menor pressão de operação, menor propensão à incrustação, e custos relativamente menores. Ainda, acredita-se que o uso da diferença de pressão osmótica para promover o transporte da água pode ser interessante para auxiliar no transporte do etanol, de maneira semelhante ao que ocorre nos processos que usam a diafiltração para purificar solutos/soluções (ZHAO et al., 2013). Estas características fazem da OD uma alternativa promissora para a separação de etanol de soluções aquosas diluídas que contêm uma variedade de espécies químicas.

Neste trabalho, os mecanismos de transporte relacionados à remoção de etanol de soluções aquosas por osmose direta foram explorados usando duas membranas comerciais de materiais diferentes. Foram avaliados os efeitos da variação de diferença de pressão osmótica no fluxo permeado total, no fluxo de etanol e no fluxo inverso de soluto. A hipótese levantada neste trabalho é de que o fluxo de etanol seria aumentado com o aumento do fluxo permeado

devido ao acoplamento entre água e etanol. Também foram realizados testes no modo osmose inversa, com soluções contendo as mesmas concentrações de etanol para suportar os resultados obtidos na OD.

7.2 Experimental

7.2.1 Membranas e reagentes

Dois tipos diferentes de membranas comerciais de osmose direta foram cedidas pela HTI e utilizadas neste trabalho: a membrana de triacetato de celulose, que foi a primeira lançada no mercado e tem sido a mais estudada em diversas aplicações (ALSVIK; HÄGG, 2013; ANASTASIO; R. MCCUTCHEON, 2013; CATH et al., 2013; PARIDA; NG, 2012; REN; MCCUTCHEON, 2014; TIRAFERRI et al., 2013b; ZOU et al., 2013); e a de poliamida aromática do tipo TFC, que foi lançada comercialmente em 2012 e tem, portanto, apenas alguns artigos que apresentam e discutem as suas características (HTI, 2012; REN; MCCUTCHEON, 2014).

Todos reagentes químicos utilizados nos experimentos são de grau analítico. Etanol (absoluto, anidro, Pharmco-Aaper, US) e cloreto de sódio (>99,9%, Fisher Scientific, US) foram utilizados para preparar as soluções de alimentação e osmótica, respectivamente. Água deionizada foi utilizada para preparar todas as soluções a 20 °C e realizar o enxágue da unidade e das membranas entre as etapas dos experimentos.

7.2.2 Experimentos no modo osmose inversa

A unidade de osmose inversa (Figura 3.1) foi utilizada para determinar o fluxo permeado total, o fluxo de etanol e a rejeição das membranas ao etanol em várias diferenças de pressão hidráulica usando soluções aquosas contendo 3,0, 4,5 e 6,0% vol. de etanol. Inicialmente, água deionizada foi usada para equalizar a temperatura do sistema em 15 °C e compactar as membranas com um aumento gradual da pressão hidráulica até 31 bar, com velocidade tangencial de escoamento de 0,22 m s⁻¹. O fluxo de água pura foi determinado em três pressões hidráulicas. A seguir, etanol puro foi adicionado ao tanque de alimentação para obter a concentração desejada e, após um tempo de equalização, o fluxo permeado total foi determinado como a massa de permeado coletada em um tempo fixo dividido pela área de membrana. A média dos fluxos de três amostras de membranas foi utilizada para obter o fluxo

permeado total. Tanto o permeado quanto o concentrado retornaram para o tanque de alimentação e amostras foram coletadas para analisar a concentração de etanol. A concentração de etanol no permeado foi usada para calcular o fluxo de etanol, e a rejeição da membrana para o etanol foi obtida de forma semelhante à rejeição salina.

7.2.3 Experimentos no modo osmose direta

A unidade de osmose direta utilizada neste estudo pode ser representada pela Figura 3.2, com a diferença de ter duas bombas de engrenagens com cabeçote em aço inoxidável (75211-20 Cole-Parmer, US) no lugar de uma única bomba peristáltica para bombear as soluções. O restante dos equipamentos possui a mesma função. Mais detalhes podem ser obtidos em trabalhos anteriores (ANASTASIO; R. MCCUTCHEON, 2013; REN; MCCUTCHEON, 2014).

Nos testes, a temperatura e a velocidade de escoamento tangencial foram fixadas em 15 °C e 0,22 m s⁻¹ (vazão igual a 1 L min⁻¹), respectivamente. Os testes foram realizados no modo de operação cocorrente, com a camada seletiva da membrana em contato com a solução de alimentação e sem espaçadores nos canais de escoamento.

Três experimentos foram realizados para cada membrana, usando três diferentes concentrações de etanol na solução de alimentação (3,0, 4,5 e 6,0% vol.). Cada experimento foi dividido em cinco etapas sequenciais, como detalhado na Tabela 7.1. No primeiro passo, o fluxo de água pura e o fluxo inverso de sal foram avaliados utilizando água deionizada como alimentação e cloreto de sódio como agente osmótico. Após, os fluxos permeado total, de etanol, e inverso de soluto (NaCl da SO) foram avaliados nas etapas 2 a 5, adicionando etanol puro no tanque de alimentação para obter a concentração desejada (3,0, 4,5 ou 6,0% vol.) na etapa 2 e solução estoque 5 M de cloreto de sódio ao tanque de solução osmótica no início das etapas 3, 4 e 5 para manter a concentração de sal no valor ajustado em cada passo, assumindo uma diferença de pressão osmótica *bulk* fixa ($\Delta\pi = 15, 25, 35$ e 45 bar), calculada de acordo com a equação 7.1:

$$\Delta\pi = \pi_{SO} - \pi_{SA} = (i_{SO}C_{SO} - i_{SA}C_{SA})RT \quad (7.1)$$

onde π é a pressão osmótica (bar), i é a constante de dissociação iônica (considerada igual a 2 para o cloreto de sódio e igual a 1 para o etanol), R é a constante de gases ideais (0,083 L bar K⁻¹

$^1 \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura (K), C é a concentração molar de soluto (mol L^{-1}) e os índices SA e SO correspondem às soluções de alimentação e osmótica, respectivamente.

Tabela 7.1. Condições experimentais utilizadas nos testes de osmose direta.

Experimento	Passo	Fluxos calculados	$\Delta\pi$ (bar)	Solução de alimentação			Solução osmótica	
				Composição	Concentração de etanol (g L^{-1})	π_{SA} (bar)	Concentração de NaCl (g L^{-1})	π_{SO} (bar)
CTA 3,0 e TFC 3,0	1	Fluxo de água pura e fluxo inverso de sal	28	Água deionizada	0	0	33,6	28
	2		15		23,7	12	33,6	27
	3	Fluxo permeado total, fluxo de etanol e fluxo inverso de soluto	25	Mistura água/etanol 3,0% vol. (2,4% m/m)	23,7	12	45,9	37
	4		35		23,7	12	58,3	47
	5		45		23,7	12	70,6	57
CTA 4,5 e TFC 4,5	1	Fluxo de água pura e fluxo inverso de sal	34	Água deionizada	0	0	41,1	34
	2		15		35,5	18	41,1	33
	3	Fluxo permeado total, fluxo de etanol e fluxo inverso de soluto	25	Mistura água/etanol 4,5% vol. (3,5% m/m)	35,5	18	53,4	43
	4		35		35,5	18	65,9	53
	5		45		35,5	18	78,1	63
CTA 6,0 e TFC 6,0	1	Fluxo de água pura e fluxo inverso de sal	40	Água deionizada	0	0	48,6	40
	2		15		47,3	24	48,6	39
	3	Fluxo permeado total, fluxo de etanol e fluxo inverso de soluto	25	Mistura água/etanol 6,0% vol. (4,8% m/m)	47,3	24	60,9	49
	4		35		47,3	24	73,3	59
	5		45		47,3	24	85,6	69

As concentrações das soluções de alimentação e osmótica foram consideradas constantes ao longo dos experimentos, uma vez que os volumes de solução utilizados eram elevados (2000 mL para ambos os tanques) comparados com os baixos fluxos obtidos. Ainda, o tempo de cada passo foi fixado em 50 min, nos quais foi possível obter o estado pseudo-estacionário sem reduzir significativamente a concentração de etanol na SA ou diluir substancialmente a SO. O ganho de massa da SO e a condutividade elétrica da SA foram observados para calcular o fluxo permeado total e o fluxo inverso de soluto, respectivamente.

Amostras de ambas as soluções foram coletadas no final de cada passo para determinar a concentração de etanol. Cada experimento foi realizado no mínimo três vezes.

7.2.4 Análise da concentração de etanol

A concentração de etanol foi avaliada usando espectrofotometria UV-Vis (Genesis 10S, Fisher Scientific, US). O método foi adaptado da literatura (GIBSON; BLOTNER, 1938; SUMBHATE et al., 2012) e é baseado na formação de íons cromato de coloração verde resultantes da oxidação do etanol com dicromato na presença de ácido sulfúrico. A cor resultante tem absorvância de luz característica no comprimento de onda de 600 nm. Dicromato de potássio (>99,0%, Alfa-Aesar, US) e ácido sulfúrico (95-98%, Sigma Aldrich, US) foram utilizados para preparar soluções de 0,1 M e 4 M, respectivamente. A reação entre a solução de ácido sulfúrico, de dicromato de potássio e a amostra foi conduzida dentro de tubos de vidro de centrífuga, que foram selados com *Parafilm*® (Pechiney Plastic Packaging Company, US), agitados e colocados em estufa a 50 ± 2 °C. Após 30 min de reação, os tubos foram rapidamente esfriados em água corrente e a absorvância da solução foi medida. Amostras dos experimentos de OI (alimentação e permeado) e de OD (alimentação e osmótica) foram analisados em duplicatas e a absorvância foi relacionada com a concentração de etanol usando curvas de calibração. As 1curvas obtidas são fornecidas no Apêndice C deste trabalho.

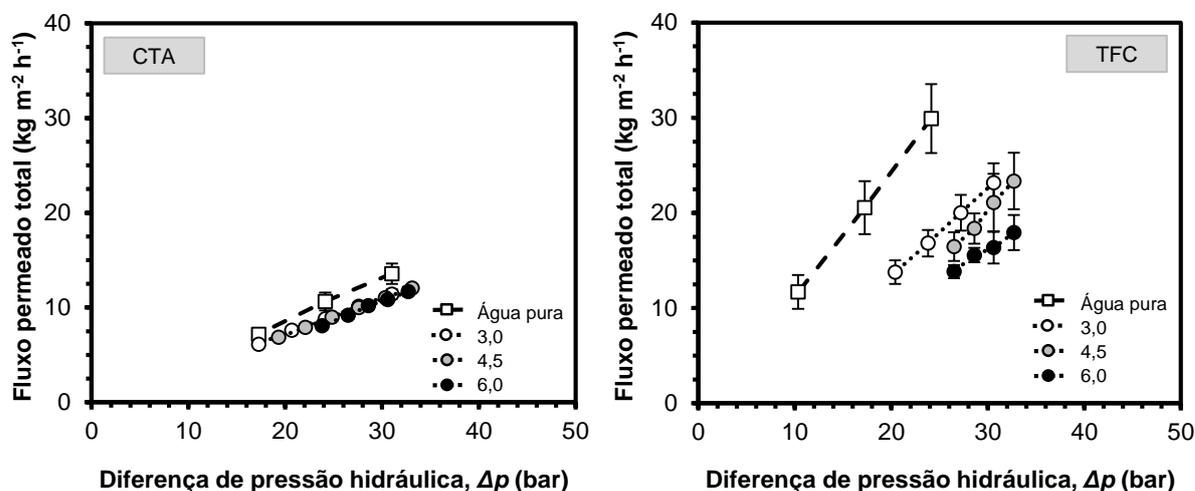
7.3 Resultados e discussão

7.3.1 Remoção de etanol usando osmose inversa

Efeito da diferença de pressão hidráulica no fluxo permeado total e no fluxo de etanol

O aumento da diferença de pressão hidráulica promoveu um efeito substancial no fluxo permeado total, como pode ser observado na Figura 7.1.

Figura 7.1. Efeito da diferença de pressão hidráulica no fluxo permeado para as membranas comerciais de osmose direta de CTA e TFC.



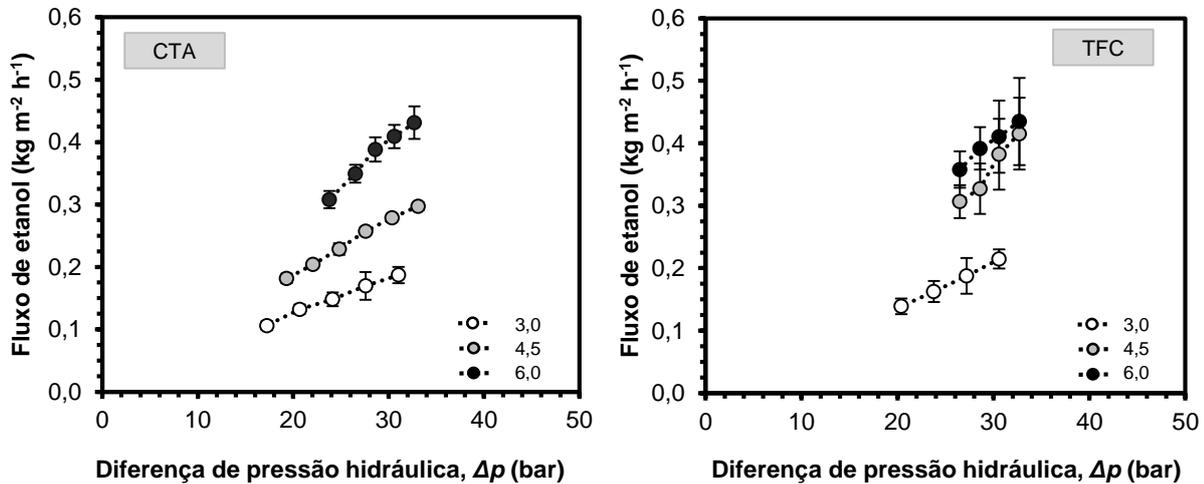
Os testes foram realizados a 20 °C e 0,22 m s⁻¹ usando água deionizada e soluções aquosas contendo 3,0, 4,5 e 6,0% vol. de etanol como solução de alimentação.

O aumento da força motriz do processo aumenta o fluxo para as duas membranas. Esse resultado podia ser antecipado pela diferença entre a permeabilidade de água entre as membranas CTA e TFC, mostradas no Capítulo 4 (Figura 4.7), é aparente aqui observando-se a diferença na inclinação dos dados apresentados na Figura 7.1.

Para a membrana de CTA, a adição de etanol à solução de alimentação promoveu redução de aproximadamente 15% no fluxo permeado em relação àquele com água pura. Entretanto, nenhuma diferença no fluxo permeado foi observada para as diferentes concentrações de etanol. A membrana TFC teve redução de 40% no fluxo permeado com a adição de etanol e o aumento da concentração de etanol na SA resultou em fluxos ainda menores. Esse decréscimo do fluxo permeado total é atribuído à redução da força motriz efetiva do processo, uma vez que a presença de etanol aumenta a pressão osmótica (reduz o potencial químico de água) da solução de alimentação (CHOUDHURY; GHOSH; GUHA, 1985). Entretanto, uma vez que o etanol também permeia a membrana (Figura 7.2), a pressão osmótica causada por ele tem menor impacto.

O impacto da diferença de pressão hidráulica no fluxo de etanol é mostrado na Figura 7.2.

Figura 7.2. Efeito da diferença de pressão hidráulica no fluxo de etanol para as membranas comerciais de osmose direta de CTA e de TFC, para soluções de alimentação contendo diferentes teores de etanol.



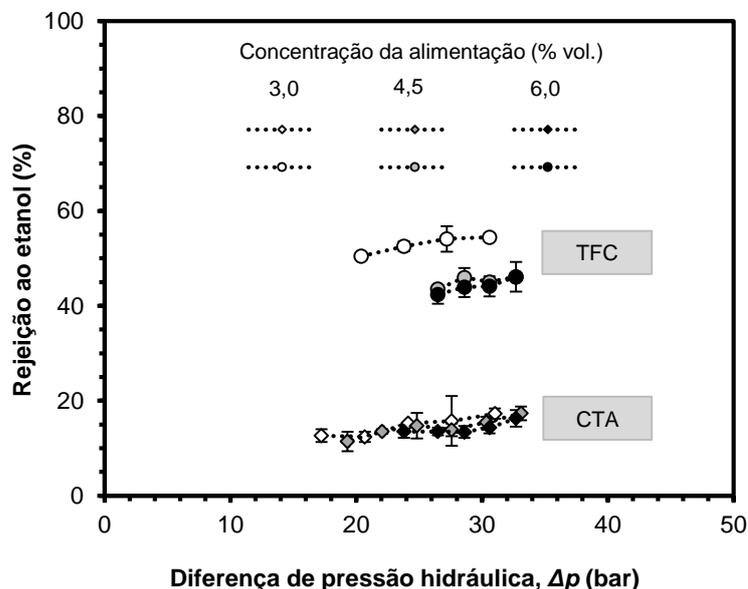
Os testes foram realizados a 20 °C e 0,22 m s⁻¹ usando soluções aquosas contendo 3,0, 4,5 e 6,0% vol. de etanol como solução de alimentação.

Com comportamento semelhante ao fluxo permeado total, o aumento da força motriz levou ao aumento do fluxo de etanol. Esse resultado está de acordo com a dependência do potencial químico com a pressão: com concentração e temperatura fixas, o potencial químico do etanol aumenta com o aumento da pressão de alimentação. Ao mesmo tempo, com a pressão e temperatura fixas, o aumento da concentração de etanol também leva ao aumento do potencial químico de etanol, aumentando sua permeação através da membrana devido ao aumento da diferença de potencial entre os lados da membrana.

Efeito da diferença de pressão hidráulica na rejeição das membranas ao etanol

Para as duas membranas, tanto o fluxo permeado total quanto o fluxo de etanol estão diretamente relacionados com a sua rejeição ao etanol. Na Figura 7.3 está mostrada a rejeição das membranas ao etanol para a faixa de pressões hidráulicas aplicada.

Figura 7.3. Rejeição ao etanol das membranas comerciais de osmose direta de CTA de TFC, para soluções de alimentação contendo diferentes teores de etanol.



Os testes foram realizados a 20 °C e 0,22 m s⁻¹ usando soluções aquosas contendo 3,0, 4,5 e 6,0% vol. de etanol como solução de alimentação.

O leve aumento da rejeição com o aumento da pressão hidráulica indica que a rejeição ao etanol é afetada, apesar de ligeiramente, pela diferença de pressão hidráulica dentro da faixa testada. Como já observado por outros pesquisadores (CATARINO et al., 2007; LOPEZ et al., 2002), o aumento da pressão hidráulica leva ao aumento, além do potencial químico do soluto, do transporte de solutos para a superfície da membrana, levando ao aumento da sua permeação. Os fluxos de etanol são aumentados com o acréscimo de pressão, mas o fluxo de água aumenta ainda mais, por isso a rejeição observada aumenta (efeito de diluição). O mesmo comportamento foi relatado na literatura para a permeação de etanol usando faixas mais amplas de pressão (CATARINO et al., 2007; LOPEZ et al., 2002).

Processos de separação por membranas para a remoção de etanol de soluções aquosas devem ser projetados para facilitar a permeação do etanol, i.e., membranas com baixa rejeição ao etanol são requeridas. A membrana de CTA apresentou rejeição muito mais baixa ao etanol (cerca de 15%) do que a TFC (cerca de 45%). Outros autores também observaram menor rejeição ao etanol para membranas de acetato de celulose em comparação com membranas de poliamida (CATARINO et al., 2007; LOPEZ et al., 2002). O menor caráter hidrofílico da CTA, observado nas medidas de ângulo de contato do Capítulo 4, pode fazer com que o etanol permeie mais facilmente, mas efeitos de inchamento, plastificação e até mesmo a degradação

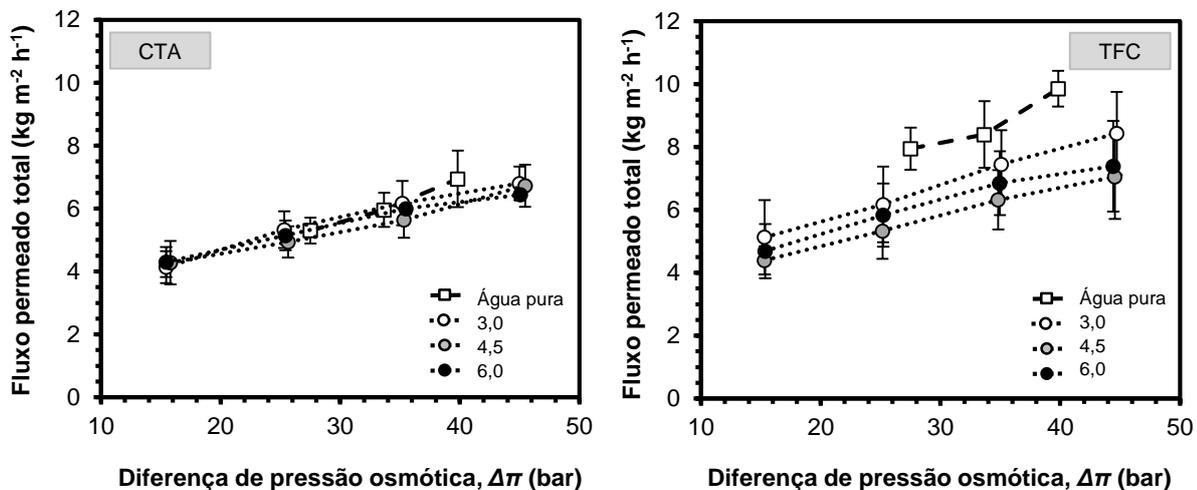
do triacetato de celulose causados pelo permeante orgânico também podem ser responsáveis pela baixa rejeição (WANG; ZHANG; DINIZ DA COSTA, 2014).

7.3.2 Remoção de etanol usando osmose direta

Efeito da diferença de pressão osmótica no fluxo permeado total

Para avaliar os efeitos da diferença de pressão osmótica no fluxo permeado total, a concentração de cloreto de sódio na solução osmótica foi ajustada de acordo com a concentração de etanol na alimentação a fim de gerar 15, 25, 35 e 45 bar de diferença de pressão osmótica *bulk* em todos os testes. Na Figura 7.4 está ilustrado o efeito da diferença de pressão osmótica no fluxo permeado total para as duas membranas e as três concentrações avaliadas.

Figura 7.4. Efeito da diferença de pressão osmótica no fluxo permeado total para as membranas comerciais de osmose direta de CTA e de TFC, para soluções de alimentação contendo diferentes teores de etanol.



Os testes foram realizados a 20 °C e 0,22 m s⁻¹ usando água deionizada e soluções aquosas contendo 3,0, 4,5 e 6,0% vol. de etanol como solução de alimentação e cloreto de sódio como agente osmótico.

Pesquisadores têm observado uma relação logarítmica entre o fluxo de água e a diferença de concentração entre os lados da membrana, quando uma faixa ampla de concentrações da solução osmótica é utilizada nos experimentos de OD, esse comportamento geralmente é atribuído aos efeitos de polarização por concentração (SEPPÄLÄ et al., 2004; TANG et al., 2010; TIRAFERRI et al., 2013b). Essa relação não linear não foi observada nos dados apresentados na Figura 7.5, possivelmente devido à estreita faixa de concentrações estudada. A membrana TFC apresentou fluxo permeado total maior (média de 12%) que a

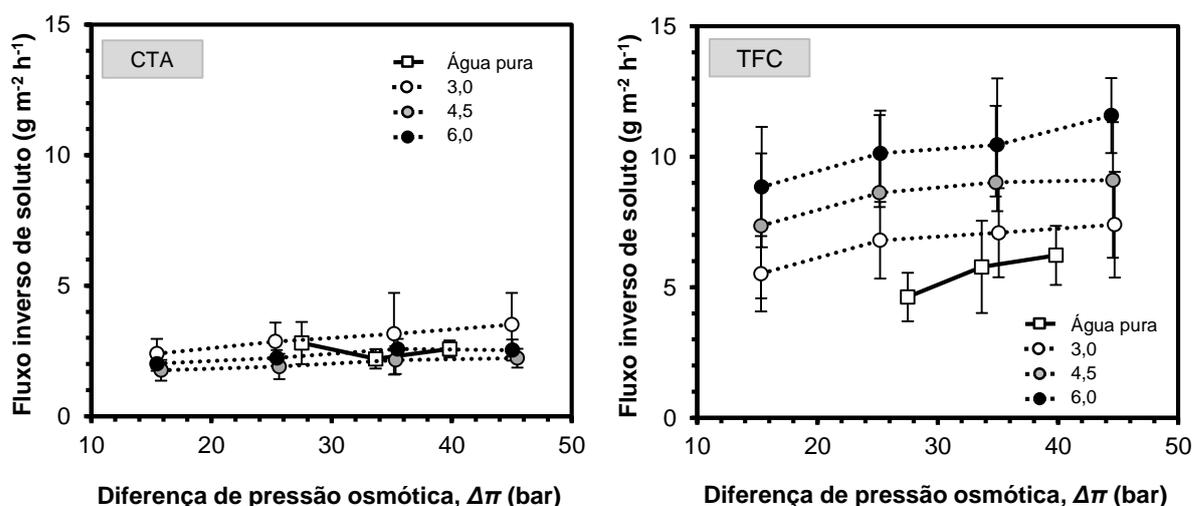
membrana de CTA, apesar da sua maior permeância hidráulica e maiores fluxos de água pura. A maior rejeição ao etanol apresentada pela TFC pode ser a razão para este comportamento, porque mais etanol é bloqueado pela membrana, aumentando a pressão osmótica na sua superfície e resultando em fluxos permeados menores. Ainda, é possível observar que a adição de etanol na SA promoveu maior queda nos fluxos para a TFC em comparação com a CTA.

Ambas as membranas exibiram aumento de aproximadamente 50% no fluxo permeado total quando a diferença de pressão osmótica *bulk* foi aumentada de 15 para 45 bar, resultado da redução do potencial químico de água da SO que tem como consequência o aumento da força motriz do processo. As diferentes concentrações de etanol não mostraram efeitos relevantes no fluxo permeado total.

Efeito da diferença de pressão osmótica no fluxo inverso de soluto

Na OD, especialmente em aplicações relacionadas a bebidas, o fluxo inverso de soluto deve ser considerado cuidadosamente, uma vez que pode impactar negativamente na qualidade do produto final (HANCOCK; CATH, 2009b; ZHAO et al., 2012b). O efeito da diferença de pressão osmótica no fluxo inverso de soluto para as duas membranas é apresentado na Figura 7.5.

Figura 7.5. Efeito da diferença de pressão osmótica no fluxo inverso de soluto para as membranas comerciais de osmose direta de CTA e de TFC, para soluções de alimentação contendo diferentes teores de etanol.



Os testes foram realizados a 20 °C e 0,22 m s⁻¹ usando água deionizada e soluções aquosas contendo 3,0, 4,5 e 6,0% vol. de etanol como solução de alimentação e cloreto de sódio como agente osmótico.

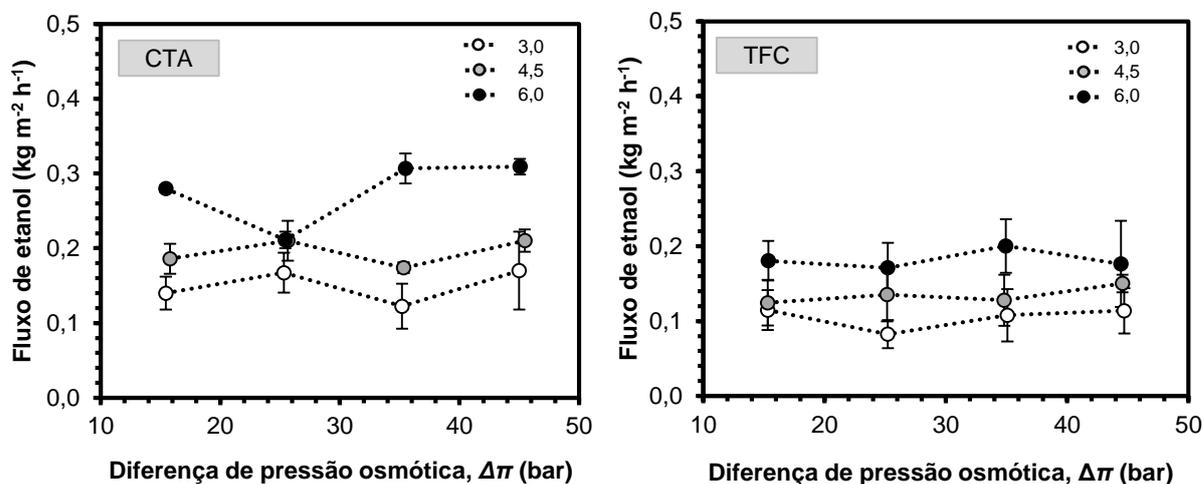
Uma ligeira tendência de aumento pode ser observada para o fluxo inverso de soluto quando a concentração da SO é aumentada. De modo geral, a membrana TFC exibiu um fluxo de sal 3,5 vezes maior que a CTA, em acordo com o seu maior coeficiente de permeabilidade de sal medido nos experimentos de OI.

As diferentes concentrações de etanol testadas pareceram não promover impacto no fluxo inverso de soluto para a membrana CTA, enquanto que para a TFC o efeito foi maior, tendo aumento no fluxo inverso de soluto com o aumento da concentração de etanol na SA. Uma das causas pode ter sido a maior concentração de cloreto de sódio na SO usada para obter a mesma diferença de pressão osmótica nas concentrações maiores de etanol, e que não mostrou diferença para a CTA por causa da sua maior rejeição salina. Além disso, alguns estudos identificaram que álcoois podem impactar a seletividade das membranas de TFC causando inchamento da camada de poliamida ou extraindo a amina não reagida e outros subprodutos da reação de formação da camada seletiva. Esses dois efeitos enfraquecem as interações entre as cadeias poliméricas e as tornam mais flexíveis, podendo resultar em aumento na permeabilidade de água e de sal. Entretanto, é importante notar que apesar do aumento no fluxo inverso de soluto, um aumento mensurável no fluxo permeado devido ao aumento da concentração de etanol na SA não foi observado nos resultados mostrados anteriormente (Figura 7.4). Uma possível explicação para isso é que o fluxo inverso de soluto é três ordens de magnitude menor que o fluxo de água, o que torna qualquer pequena variação de sal no tanque de SA facilmente detectável. Ren & McCutcheon (2014) compararam os fluxos de água e os fluxos inverso de sal de membranas de TFC previamente embebidas em água e em solução contendo 50% m/m de álcool isopropílico por 5 min. Eles observaram um aumento de 55% no fluxo inverso de sal, enquanto o fluxo de água permaneceu inalterado.

Efeito da diferença de pressão osmótica no fluxo de etanol e na fração de etanol no permeado

Os efeitos da diferença de pressão osmótica no fluxo de etanol para as membranas de OD e as três concentrações avaliadas são ilustrados na Figura 7.6.

Figura 7.6. Efeito da diferença de pressão osmótica no fluxo de etanol para as membranas comerciais de osmose direta de CTA e de TFC, para soluções de alimentação contendo diferentes teores de etanol.



Os testes foram realizados a 20 °C e 0,22 m s⁻¹ usando soluções aquosas contendo 3,0, 4,5 e 6,0% vol. de etanol como solução de alimentação e cloreto de sódio como agente osmótico.

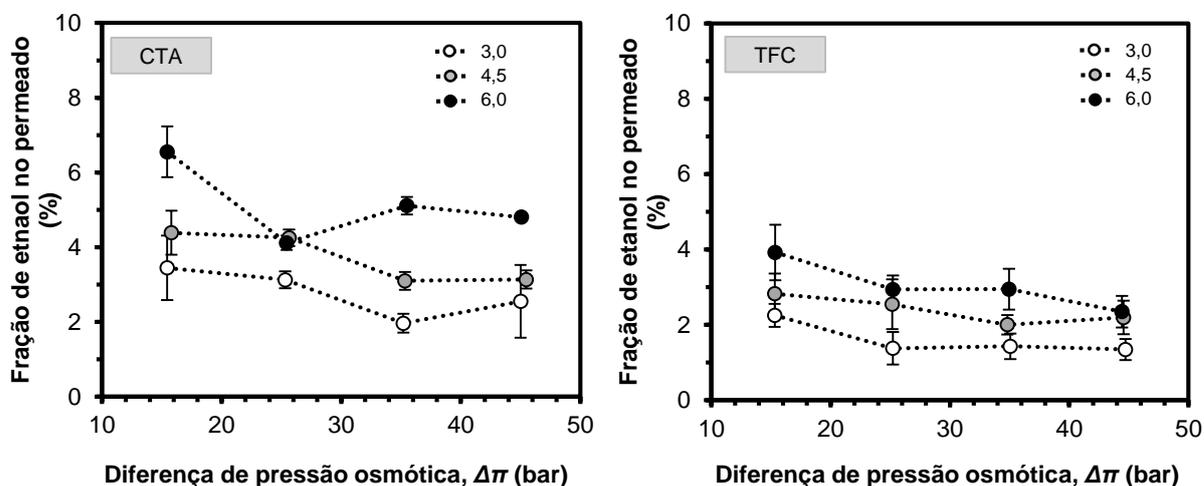
A Figura 7.6 mostra que o fluxo de etanol não foi afetado pela diferença de pressão osmótica dentro da faixa avaliada nesse estudo. A interpretação deste resultado indica que o transporte de etanol foi movido apenas pelo gradiente de concentração e não pela diferença de pressão osmótica, que estaria impactando apenas o transporte de água. Esse transporte difusivo foi observado por Leskosek *et al.* (1997) e Petkovska *et al.* (1997) em membranas de diálise ao serem aplicadas na desalcoolização de cerveja. O transporte de soluto/solvente através da membrana é geralmente afetado pelo tamanho e forma do soluto, pela interação entre o solvente e/ou soluto com o material da membrana, e por efeitos de acoplamento entre o soluto e o solvente (SCHMIDT; LUTZE, 2013). A independência do fluxo de etanol com a pressão osmótica e o fluxo permeado total reflete a falta de acoplamento entre o etanol e a água nesse transporte, pelo menos dentro das condições experimentais investigadas. Nota-se também, que o fluxo de etanol da TFC é cerca de 1,5 vezes menor que o da CTA por causa da sua maior rejeição ao componente orgânico.

Apesar de um efeito relevante no fluxo de etanol não ter sido observado ao aumentar a diferença de pressão osmótica, o processo de remoção de etanol ainda pode ser beneficiado com o maior fluxo de água obtido. Como comentado anteriormente, etapas de concentração/diluição são necessárias para reduzir a concentração de etanol da alimentação. Quanto maior o fator de concentração volumétrico obtido, menor o número de etapas requeridas para alcançar um

determinado teor de etanol na solução de alimentação (CHERYAN, 1998; PAULEN et al., 2011), o que pode representar uma redução no volume de água utilizado e no tempo de processamento. Ainda, o aumento da concentração de etanol por causa da rejeição da membrana poderia fazer com que o fluxo de etanol permanecesse constante ou até mesmo fosse aumentado ao longo do tempo de cada etapa de concentração, o que significaria um avanço para a osmose direta em comparação com o processo de diálise convencional, no qual o fluxo de etanol é constantemente diminuído.

A fração de etanol no permeado, definida como a razão entre o fluxo de etanol e o fluxo permeado total (razão mássica), pode ser utilizada para suportar as proposições anteriores relacionadas à inexistência de transporte acoplado. Como se observa na Figura 7.7, a fração de etanol no permeado decresce com o aumento da diferença de pressão osmótica. Isso ocorre porque o aumento da pressão osmótica impacta apenas o transporte da água (potencial químico de água), enquanto que a força motriz do transporte de etanol é fixada na diferença de concentração de etanol entre as duas soluções. O aumento do fluxo de água diluiu em 34% o etanol permeando para a membrana TFC e em 27% para a CTA. Parte desse transporte preferencial de água também pode ser atribuída à natureza hidrofílica desses dois polímeros. Resultados similares foram observados em outros trabalhos relacionados à desidratação do etanol usando pervaporação e membranas hidrofílicas, como poli(vinil álcool) (KANG et al., 1990; SVANG-ARIYASKUL et al., 2006), acetato de celulose (KAEWKANNETRA et al., 2011) e poliamida (LEE et al., 1999).

Figura 7.7. Efeito da diferença de pressão osmótica na fração de etanol no permeado para as membranas comerciais de osmose direta de CTA e de TFC, para soluções de alimentação contendo diferentes teores de etanol.



Os testes foram realizados a 20 °C e 0,22 m s⁻¹ usando soluções aquosas contendo 3,0, 4,5 e 6,0% vol. de etanol como solução de alimentação e cloreto de sódio como agente osmótico.

É interessante notar que as concentrações de etanol no permeado são iguais ou excedem aquelas na solução de alimentação para a membrana CTA. Por exemplo, no experimento utilizando SA contendo 6,0% vol. de etanol (correspondente a 4,8% m/m), apresentou 6,6% m/m no permeado no primeiro passo, reduzindo para 4,8% m/m no último passo. Para a membrana TFC, as concentrações de etanol no permeado são menores que na alimentação, principalmente por causa da maior rejeição ao etanol, associada a maior hidrofobicidade. Maiores concentrações de etanol levaram a maiores frações de etanol no permeado, o que é consistente considerando o aumento do gradiente de concentração entre os lados da membrana.

Conclusões

Este estudo avaliou os efeitos da diferença de pressão osmótica no processo de remoção de etanol de soluções aquosas diluídas usando a osmose direta e comparou o desempenho de duas membranas comerciais com características diferentes. Os resultados mostraram que, no modo OD e na faixa avaliada, o fluxo de etanol é governado principalmente pela sua diferença de concentração entre os lados da membrana. Diferentemente da OI, na qual o aumento da pressão hidráulica aumenta o potencial químico de etanol e conseqüentemente o fluxo de etanol através da membrana, no modo OD, o aumento da diferença de pressão osmótica pelo aumento da concentração de sal na SO não afeta o potencial químico de etanol, mas afeta a diferença de

potencial químico da água. O aumento da concentração de etanol promoveu incremento no fluxo de etanol, mostrando que a diferença de potencial químico de etanol é o que promove seu transporte através da membrana. A membrana CTA exibiu menores rejeições ao etanol e menores fluxos inverso de soluto, o que é de interesse para um processo como a desalcoolização de bebidas. Dentro do conhecimento dos autores, este é o primeiro estudo a examinar a remoção de etanol de soluções aquosas usando a osmose direta, o que representa uma ótima oportunidade para promover avanços na tecnologia e desenvolver novas aplicações.

Agradecimentos

O autor agradece ao professor Jeffrey R. McCutcheon por ter permitido a realização do doutorado sanduíche em seu grupo de pesquisa na *University of Connecticut* e ao pesquisador Mustafa Al-Furaiji por ter dedicado seu tempo mostrando a Universidade e o laboratório. Parte dos suprimentos e equipamentos foi financiada pelo *National Science Foundation* (CBET #1160098, US). Agradece também ao Dr. Beaudry da HTI por ceder gentilmente amostras de membranas e ao CNPq, CAPES e FAPERGS pelo apoio financeiro.

Referências

- ALSVIK, I.; HÄGG, M.-B. Pressure Retarded Osmosis and Forward Osmosis Membranes: Materials and Methods. **Polymers**, v. 5, n. 1, p. 303–327, 21 mar. 2013.
- ANASTASIO, D.; MCCUTCHEON, J. Using forward osmosis to teach mass transfer fundamentals to undergraduate chemical engineering students. **Desalination**, v. 312, n. 0, p. 10–18, 2013.
- ARENSEN, D. R.; KERTES, A. S.; KING, C. J. Extraction of ethanol from aqueous solution with phenolic extractants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 29, n. 4, p. 607–613, 1990.
- BRÁNYIK, T. et al. A review of methods of low alcohol and alcohol-free beer production. **Journal of Food Engineering**, v. 108, n. 4, p. 493–506, 2012.
- BRÜSCHKE, H. E. A. E. A. Removal of ethanol from aqueous streams by pervaporation. **Desalination**, v. 77, n. 0, p. 323–330, 1990.
- BUSETTI, F. et al. Determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous and

- solid samples from an Italian wastewater treatment plant. **Journal of Chromatography A**, v. 1102, n. 1–2, p. 104–115, 2006.
- CATARINO, M. et al. Beer dealcoholization by reverse osmosis. **Desalination**, v. 200, p. 397–399, 2006.
- CATARINO, M. et al. Alcohol Removal From Beer by Reverse Osmosis. **Separation Science and Technology**, v. 42, n. 13, p. 3011–3027, 2007.
- CATARINO, M.; MENDES, A. Dealcoholizing wine by membrane separation processes. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 12, n. 3, p. 330–337, 2011.
- CATH, T. Y. et al. Standard Methodology for Evaluating Membrane Performance in Osmotically Driven Membrane Processes. **Desalination**, v. 312, n. 0, p. 31–38, 2013.
- CATH, T. Y.; CHILDRESS, A. E.; ELIMELECH, M. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. **Journal of Membrane Science**, v. 281, p. 70–87, 2006.
- CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. 2 ed. CRC Press, 1998.
- CHO, C.-W. W.; HWANG, S.-T. T. Continuous membrane fermentor separator for ethanol fermentation. **Journal of Membrane Science**, v. 57, n. 1, p. 21–42, 1991.
- CHOU DHURY, J. P.; GHOSH, P.; GUHA, B. K. Separation of ethanol from ethanol-water mixture by reverse osmosis. **Biotechnology and bioengineering**, v. 27, p. 1081–1084, 1985.
- DE OLIVEIRA SAMPA, M. H. et al. Treatment of industrial effluents using electron beam accelerator and adsorption with activated carbon: a comparative study. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 71, n. 1–2, p. 459–462, 2004.
- ERRICO, M.; RONG, B.-G. New distillation sequences for bioethanol production by extractive distillation. Em: **22nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering**. Elsevier, 2012. 737–741.
- FORNARI, T. et al. Phase equilibria for the removal of ethanol from alcoholic beverages using supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 50, n. 2, p. 91–96, 2009.
- GIBSON, J. G.; BLOTNER, H. The determination of ethyl alcohol in blood and urine with the photoelectric colorimeter. **Journal of Biological Chemistry**, v. 126, p. 551–559, 1938.
- GRYTA, M. The fermentation process integrated with membrane distillation. **Separation and**

Purification Technology, v. 24, n. 1-2, p. 283–296, 2001.

GRYTA, M.; MORAWSKI, A. W.; TOMASZEWSKA, M. Ethanol production in membrane distillation bioreactor. **Catalysis Today**, v. 56, n. 1-3, p. 159–165, 2000.

HANCOCK, N. T.; CATH, T. Y. Solute coupled diffusion in osmotically driven membrane processes. **Environmental science & technology**, v. 43, n. 17, p. 6769–75, 2009.

HICKEY, P. J.; JURICIC, F. P.; SLATER, C. S. The Effect of Process Parameters on the Pervaporation of Alcohols through Organophilic Membranes. **Separation Science and Technology**, v. 27, n. 7, p. 843–861, 1992.

HTI. HTI starts producing thin-film composite FO membrane. **Membrane Technology**, v. 2012, n. 7, p. 5–6, 2012.

KAEWKANNETRA, P. et al. Separation of ethanol from ethanol-water mixture and fermented sweet sorghum juice using pervaporation membrane reactor. **Desalination**, v. 271, n. 1-3, p. 88–91, 2011.

KANG, Y. K. et al. Pervaporation of water-ethanol mixtures through crosslinked and surface-modified poly(vinyl alcohol) membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 51, p. 215–226, 1990.

LABANDA, J. et al. Membrane separation technology for the reduction of alcoholic degree of a white model wine. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, n. 8, p. 1390–1395, 2009.

LE, N. L.; WANG, Y.; CHUNG, T.-S. Pebax/POSS mixed matrix membranes for ethanol recovery from aqueous solutions via pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 379, n. 1-2, p. 174–183, 2011.

LEE, K.-R. et al. Preparation of aromatic polyamide membrane for alcohol dehydration by pervaporation. **European Polymer Journal**, v. 35, p. 861–866, 1999.

LEI, Z. et al. Influence of salt added to solvent on extractive distillation. **Chemical Engineering Journal**, v. 87, n. 2, p. 149–156, 2002.

LESKOŠEK, I.; NEDOVIC', V.; PETKOVSKA, M. Effect of convective mass transfer on beer diafiltration. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 103, n. 5, p. 279–282, 1997.

LEWANDOWICZ, G. G. et al. Application of membrane distillation for ethanol recovery during fuel ethanol production. **Journal of Membrane Science**, v. 375, n. 1-2, p. 212–219,

2011.

LLANO-RESTREPO, M.; AGUILAR-ARIAS, J. Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol. **Computers & Chemical Engineering**, v. 27, n. 4, p. 527–549, 2003.

LOPEZ, M. et al. Production of Low Alcohol Content Apple Cider by Reverse Osmosis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 25, p. 6600–6606, 2002.

MCCUTCHEON, J. R.; MCGINNIS, R. L.; ELIMELECH, M. A novel ammonia—carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process. **Desalination**, v. 174, n. 1, p. 1–11, 2005.

MOONEN, H.; NIEFIND, H. J. Alcohol reduction in beer by means of dialysis. **Desalination**, v. 41, n. 3, p. 327–335, 1982.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Dordrecht, Holanda: Kluwer Academic Publishers, 1996.

NGUYEN, V. D. et al. Vacuum fermentation integrated with separation process for ethanol production. **Biochemical Engineering Journal**, v. 55, n. 3, p. 208–214, 2011.

PARIDA, V.; NG, H. Y. Forward osmosis organic fouling: Effects of organic loading, calcium and membrane orientation. **Desalination**, 2012.

PAULEN, R. et al. Process optimization of diafiltration with time-dependent water adding for albumin production. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, n. 8, p. 815–821, 2011.

PETKOVSKA, M.; LESKOSEK, I.; NEDOVIC, V. Analysis of Mass Transfer in Beer Diafiltration with Cellulose-Based and Polysulfone Membranes. **Food and Bioproducts Processing**, v. 75, n. 4, p. 247–252, 1997.

PILIPOVIK, M. V.; RIVEROL, C. Assessing dealcoholization systems based on reverse osmosis. **Journal of Food Engineering**, v. 69, n. 4, p. 437–441, 2005.

PRIEST, F. G.; STEWART, G. G. (EDS.). **Handbook of Brewing**. 2a ed. Boca Raton: CRC Press Inc., 2006.

REN, J.; MCCUTCHEON, J. R. A new commercial thin film composite membrane for forward osmosis. **Desalination**, v. 343, p. 187–193, 2014.

RUIZ, F.; GOMIS, V.; BOTELLA, R. F. Extraction of ethanol from aqueous solution. 1. Solvent less volatile than ethanol: 2-ethylhexanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, n. 4, p. 696–699, 1987.

SANT'ANNA, V.; MARCZAK, L. D. F.; TESSARO, I. C. Membrane concentration of liquid foods by forward osmosis: Process and quality view. **Journal of Food Engineering**, v. 111, n. 3, p. 483–489, 2012.

SCHMIDT, P.; LUTZE, P. Characterisation of organic solvent nanofiltration membranes in multi-component mixtures: Phenomena-based modelling and membrane modelling maps. **Journal of Membrane Science**, v. 445, p. 183–199, 2013.

SEPPÄLÄ, A. et al. On the non-linearity of osmotic flow. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 28, n. 4, p. 283–296, mar. 2004.

SUMBHATE, S. et al. Colorimetric Method for the Estimation of Ethanol in Alcoholic-Drinks. **Journal of Analytical Techniques** 1, v. 1, p. 1–6, 2012.

SVANG-ARIYASKUL, A. et al. Blended chitosan and polyvinyl alcohol membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol. **Journal of Membrane Science**, v. 280, n. 1-2, p. 815–823, 2006.

TANG, C. Y. et al. Coupled effects of internal concentration polarization and fouling on flux behavior of forward osmosis membranes during humic acid filtration. **Journal of Membrane Science**, v. 354, n. 1-2, p. 123–133, 2010.

TIRAFERRI, A. et al. A Method for the Simultaneous Determination of Transport and Structural Parameters of Forward Osmosis Membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 444, p. 523–538, 2013.

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

VERHOEF, A. et al. Performance of a nanofiltration membrane for removal of ethanol from aqueous solutions by pervaporation. **Separation and Purification Technology**, v. 60, n. 1, p. 54–63, 2008.

WANG, D. K.; ZHANG, X.; DINIZ DA COSTA, J. C. Claisen-type degradation mechanism

of cellulose triacetate membranes in ethanol-water mixtures. **Journal of Membrane Science**, v. 454, p. 119–125, 2014.

ZHAO, S. et al. Recent developments in forward osmosis: Opportunities and challenges. **Journal of Membrane Science**, v. 396, p. 1–21, 2012.

ZOU, S. et al. Direct microscopic observation of forward osmosis membrane fouling by microalgae: Critical flux and the role of operational conditions. **Journal of Membrane Science**, v. 436, n. 0, p. 174–185, 2013.

Página deixada em branco intencionalmente.

CAPÍTULO 8

Influência da variação do pH da solução osmótica

As características físico-químicas das soluções em contato com a membrana têm influência sobre os processos de separação, sendo uma delas o pH. É provável que diferentes valores de pH tenham diferentes impactos sobre a transferência dos solutos em um processo de osmose direta. Este capítulo tem o objetivo de responder às seguintes questões de pesquisa:

- vii. “Como o pH da solução osmótica influencia o transporte dos solutos em um processo de remoção de etanol de soluções aquosas por osmose direta?”
- viii. “Existe um pH ótimo para a ser utilizado na desalcoolização de cerveja?”

As questões serão respondidas com um estudo apresentado em formato de artigo científico que avalia os efeitos de diferentes valores de pH da solução osmótica no desempenho do processo de remoção de etanol de soluções aquosas diluídas. Parte deste estudo fez parte do Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química realizado por Bruno Souza de Souza no ano de 2015, que foi coorientado pelo autor desta tese, o qual colaborou no desenvolvimento desta etapa do trabalho.

Avaliação da influência da variação de pH da solução osmótica em um processo de remoção de etanol de soluções aquosas por osmose direta

Resumo

Neste trabalho foi avaliada a influência da variação de pH sobre o processo de remoção de etanol de soluções aquosas diluídas utilizando a osmose direta (OD). Experimentos foram realizados com soluções aquosas contendo 5% vol. de etanol tamponadas em pH 4,5 como solução de alimentação, e soluções aquosas contendo cloreto de sódio 1 M tamponadas na faixa de pH 3,0, a 7,5 como solução osmótica. As variáveis observadas nos experimentos foram o fluxo permeado total, o fluxo inverso de soluto e o fluxo de etanol, além de verificar possíveis alterações nas características das membranas usando a técnica de FTIR para analisar a estrutura química das membranas. Os resultados indicaram que o fluxo permeado total e o fluxo de etanol não sofreram alterações relevantes para os diferentes valores de pH estudados, enquanto o fluxo inverso de soluto observado nos experimentos com pH tamponado foi maior que aquele observado no experimento controle. Ainda, não foi possível observar modificações relevantes na estrutura química das membranas pela análise de FTIR.

Palavras chave: *membranas, osmose direta, remoção de etanol, efeito do pH.*

8.1 Introdução

A técnica de osmose direta vem ganhando atenção dos pesquisadores nos últimos anos e vem sendo estudada em várias aplicações relacionadas à recuperação/extração de água (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006; ZHAO et al., 2012b). As vantagens da técnica em comparação com outras que utilizam membranas a torna uma alternativa bastante promissora para a remoção/extração de etanol de soluções aquosas, como caldos fermentados de biorreatores e bebidas alcoólicas. A utilização da diferença de pressão osmótica como força motriz é um dos principais diferenciais, uma vez que permite alta recuperação da alimentação com menor tendência à incrustação e maior facilidade de limpeza das membranas, pois o soluto depositado não fica compactado na superfície da membrana (LEE et al., 2010; MI; ELIMELECH, 2010a). Mesmo assim, diversos estudos têm demonstrado que a deposição de soluto na superfície de membranas de OD pode ocorrer com mais frequência em condições específicas, como ao realizar o processo com a camada seletiva da membrana em contato com

a solução osmótica (TANG et al., 2010), ou ao utilizar soluções de alimentação com elevada complexidade de composição, pois a interação soluto/soluto e soluto/membrana poderá ser intensificada (MI; ELIMELECH, 2008).

De modo semelhante a outros processos de separação com membranas, diversos fatores relacionados às condições hidrodinâmicas de escoamento, às características das soluções e às características das membranas têm influência sobre a deposição de solutos sobre a membrana operando em osmose direta (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006; LAY et al., 2010, 2012; SANT'ANNA; MARCZAK; TESSARO, 2012). Entre esses fatores, o pH das soluções em contato com a membrana tem sido pouco investigado. O pH das correntes aquosas em contato com as membranas tem grande relevância no desempenho dos processos de separação, uma vez que interfere diretamente na seletividade e na permeabilidade (BAKER, 2012; CUI; MURALIDHARA, 2010). Além das membranas poliméricas terem faixas de pH de trabalho limitadas, muitas vezes consideradas estreitas para determinadas aplicações, as alterações no pH podem levar à diminuição da solubilidade de solutos que podem precipitar sobre a membrana formando incrustações (LI et al., 2008; NATH, 2008).

Dong e colaboradores (2015) estudaram a remoção de matéria orgânica de soluções aquosas tratadas por coagulação com compostos férricos em diferentes valores de pH usando ultrafiltração *dead-end*; eles observaram que valores de pH ácido tiveram menor redução do fluxo ao longo do tempo do que valores de pH neutro ou básico. A melhor eficiência do pH ácido foi associada à formação de uma camada de torta menos compactada na superfície da membrana, uma vez que os flocos formados teriam maior tamanho e estariam mais dispersos no meio (DONG et al., 2015). Carpintero-Tepole e colaboradores (2014) estudaram os efeitos do pH na microfiltração de dispersões concentradas de proteína de leite e mostraram que, além da alta influência nas propriedades das proteínas, o pH determinou o comportamento do fluxo. Ao elevar o valor de pH do neutro para 9,0, o valor do fluxo permeado foi dobrado porque tanto a superfície da membrana como as micelas tem natureza negativa nesse valor de pH, promovendo repulsão entre proteína-membrana e conseqüentemente reduzindo os efeitos da incrustação (CARPINTERO-TEPOLE et al., 2014). Overington, Wong e Harrison (2011) avaliaram a influência do pH da alimentação na pervaporação de compostos aromáticos de misturas modelo contendo ácidos, ésteres e cetonas. A permeação de ácidos depende diretamente do pH por causa da sua forma dissociada no meio, uma vez que compostos na forma não dissociada são mais permeáveis através de membranas de pervaporação

elastoméricas, que são apolares. Assim, em valores baixos de pH, uma maior proporção de ácidos permeia a membrana. Ainda, a maior permeação de ácidos em valores de pH menores poderia limitar a permeação de ésteres e cetonas pois haveria maior competição entre os permeantes na etapa de sorção na membrana (OVERINGTON; WONG; HARRISON, 2011).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é avaliar os efeitos do pH no desempenho do processo de remoção de etanol de soluções aquosas por osmose direta utilizando uma membrana comercial de triacetato de celulose. Os efeitos são avaliados em termos das variáveis fluxo permeado total, fluxo inverso de soluto e fluxo de etanol. Além disso, análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foram realizadas para verificar possíveis modificações na estrutura química da membrana.

8.2 Experimental

8.2.1 Membranas e reagentes

A membrana utilizada nesse estudo foi a de triacetato de celulose da HTI. Informações a respeito da membrana podem ser encontradas no Capítulo 3 deste trabalho e na literatura (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006; REN; MCCUTCHEON, 2014).

Todos os reagentes utilizados nos experimentos são grau analítico. Cloreto de sódio (>99,5%, Synth, BR) e álcool etílico (>99,8%, Synth, BR) foram utilizados no preparo das soluções osmótica e de alimentação, respectivamente. Para o tamponamento das soluções, foi utilizado ácido cítrico anidro (Vetec, BR), citrato de sódio (Synth, BR), ácido clorídrico (37%, FMaia, BR) e TRIS (2-Amino-2-hidroxi-metil-propano-1,3-diol, grau ultrapuro, USB, US) Água destilada e deionizada a 20 °C foi utilizada para preparar todas as soluções e enxaguar a unidade/membrana entre as diferentes etapas experimentais.

8.2.2 Procedimento experimental

A unidade de bancada de osmose direta utilizada neste estudo pode ser representada pela Figura 3.2, na qual uma bomba peristáltica Masterflex L/S (77200-60, Cole-Palmer, US) com dois cabeçotes de bombeamento foi utilizada.

O mesmo procedimento padrão de condicionamento, limpeza e caracterização da membrana dos outros estudos foi adotado (Figura 3.3), sendo que a velocidade tangencial de

escoamento foi fixada em 25 cm s^{-1} na etapa de caracterização por causa da maior faixa de vazão possibilitada pela bomba utilizada na unidade de OD usada nesse estudo.

Para avaliar a influência do pH sobre o processo de remoção de etanol de soluções aquosas, as soluções osmóticas foram tamponadas em diferentes valores de pH (3,0, 4,5, 6,0 e 7,5). A solução de alimentação foi tamponada em pH 4,5, valor típico de cervejas comerciais estilo *pilsen*. Ainda, para efeito de comparação, um experimento controle, sem tamponar as soluções, foi realizado. Em todos os experimentos, foram usados como solução de alimentação e osmótica, 200 mL de solução contendo 5% vol. de etanol e 2000 mL de soluções contendo 1 M de cloreto de sódio, respectivamente.

Para tamponar a solução osmótica nos valores de pH 3,0, 4,5, e 6,0 e a solução de alimentação em pH 4,5 utilizou-se o sistema tampão ácido cítrico/citrato de sódio por ele apresentar três valores de pKa ($pK_{a1} = 3,09$, $pK_{a2} = 4,75$ e $pK_{a3} = 6,39$) (DAWSON et al., 1986). Para a solução osmótica com pH 7,5, utilizou-se sistema tampão ácido clorídrico/TRIS ($pK_2 = 8,12$) (ROLAND, 2015). A concentração dos sistemas tampão foi fixada em 0,1 M e quantidade de base conjugada foi calculada a partir da equação de Henderson-Hasselback, representada a seguir pela equação 8.1:

$$pH = pK_a + \log \frac{A^-}{HA} \quad (8.1)$$

onde pK_a é a constante de acidez do ácido utilizado, A^- é a concentração da base conjugada e HA é a concentração do ácido.

A quantidade de ácido adicionada foi ajustada por titulação da solução até atingir o pH desejado. Informações detalhadas de cada solução podem ser observadas na Tabela 8.1.

Tabela 8.1. Características das soluções osmóticas e de alimentação utilizadas na etapa de remoção de etanol.

Experimento	Soluto / Concentração	Base conjugada / Concentração (g L ⁻¹) ^a	Ácido / Concentração (g L ⁻¹) ^b	pH
Solução osmótica				
pH 3,0	NaCl / 1 M	Citrato de sódio / 13,2	Ácido cítrico / 13,5	3,0
pH 4,5	NaCl / 1 M	Citrato de sódio / 10,6	Ácido cítrico / 2,4	4,5
pH 6,0	NaCl / 1 M	Citrato de sódio / 8,5	Ácido cítrico / 0,5	6,0
pH 7,5	NaCl / 1 M	TRIS / 12,1	Ácido clorídrico / 3,4	7,5
controle	NaCl / 1 M	-	-	~6,5
Solução de alimentação				
pH 3,0, 4,5, 6,0 e 7,5	Etanol / 5% vol.	Citrato de sódio / 10,6	Ácido cítrico / 12,5	4,5
controle	Etanol / 5% vol.	-	-	~6,5

^a Calculado a partir de Henderson-Hasselback (Equação 8.1). ^b Por titulação com solução 1 M para o ácido cítrico e 0,1 M para o ácido clorídrico.

Todos os experimentos foram conduzidos por 180 minutos, nos quais foram monitorados o ganho de massa da solução osmótica e a variação da condutividade elétrica da solução de alimentação para calcular o fluxo permeado total e o fluxo inverso de soluto. Curvas de calibração específicas, mostradas no Apêndice D desse trabalho, foram criadas para relacionar a condutividade elétrica das soluções tamponadas com a concentração de NaCl. O fluxo de etanol foi calculado a partir das concentrações inicial e final da solução de alimentação, obtidas por cromatografia líquida de alta eficiência. Ainda, o valor de pH de ambas soluções foi verificado usando um medidor de pH (DM-20/célula combinada DME-CV1, Digimed, BR).

8.2.3 Método de análise da concentração de etanol

Amostras da solução de alimentação foram recolhidas no início e no final da etapa de remoção de etanol e armazenadas em geladeira. Antes da análise, elas foram diluídas (fator de diluição igual a 5), filtradas e colocadas em banho de ultrassom. Após, foram analisadas utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (Series 200, PerkinElmer, US), equipado com detector de índice de refração e coluna Phenomenex Rezex RHM Monosaccharide (330 x 7,8 mm). A temperatura da coluna foi de 80 °C e a vazão da fase móvel, água MilliQ®, de 0,6 mL min⁻¹. O tempo da corrida foi fixado em 30 minutos, suficiente para

eluição completa do etanol em aproximadamente 25 minutos. As análises foram realizadas no mínimo em duplicata.

8.2.4 Caracterização da estrutura química das membranas

Para verificar possíveis alterações nas características das membranas que possam ter ocorrido devido aos diferentes valores de pH utilizados nos experimentos, as amostras de membranas foram caracterizadas quanto à estrutura química usando espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com amostragem por refletância total atenuada (FTIR-ATR). O espectrofotômetro utilizado foi o IR Affinity 1 (Shimadzu Corp. JP), e os espectros obtidos na faixa de 600 a 4000 cm^{-1} usando 30 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} . Nenhum preparo adicional foi realizado nas amostras, após os experimentos elas foram removidas da unidade e secaram apenas em contato com o ar ambiente. Foram feitas análises das superfícies dos dois lados das membranas utilizadas em cada experimento para comparação.

8.3 Resultados e discussão

8.3.1 Caracterização das membranas

Na Tabela 8.2 estão apresentados os resultados obtidos nas etapas de caracterização das membranas quanto ao fluxo permeado de água pura, fluxo inverso de sal e seletividade inversa de sal, realizadas antes e após a etapa de remoção de etanol.

Tabela 8.2. Valores de fluxo permeado de água pura, fluxo inverso de sal e seletividade inversa determinados antes e após a etapa de remoção de etanol.

Experimento	Antes da remoção de etanol			Após a remoção de etanol		
	J_w ($\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	J_s ($\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	J_w / J_s (L g^{-1})	J_w ($\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	J_s ($\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	J_w / J_s (L g^{-1})
pH 3,0	$10,1 \pm 0,6$	$8,8 \pm 4,4$	$1,5 \pm 1,0$	$9,4 \pm 0,7$	$10,1 \pm 4,5$	$1,1 \pm 0,5$
pH 4,5	$11,8 \pm 2,3$	$8,3 \pm 1,0$	$1,5 \pm 0,4$	$10,1 \pm 2,1$	$10,0 \pm 0,5$	$1,0 \pm 0,2$
pH 6,0	$12,6 \pm 0,5$	$7,7 \pm 1,8$	$1,7 \pm 0,4$	$12,8 \pm 1,1$	$8,6 \pm 3,4$	$1,6 \pm 0,6$
pH 7,5	$12,1 \pm 0,7$	$6,2 \pm 1,0$	$2,0 \pm 0,2$	$12,6 \pm 0,5$	$6,9 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,1$
controle	$11,1 \pm 0,8$	$8,8 \pm 4,1$	$1,4 \pm 0,6$	$11,0 \pm 0,8$	$9,3 \pm 5,1$	$1,4 \pm 0,7$

Condições de operação: água deionizada como solução de alimentação, NaCl 1 M como solução osmótica, velocidade de escoamento e temperatura iguais a 25 cm s^{-1} e 20 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

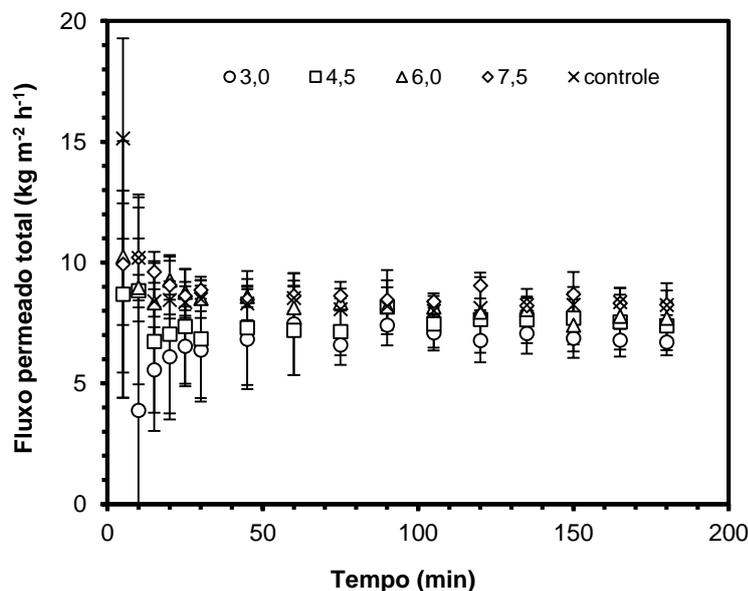
Os valores médios de fluxo permeado de água e fluxo inverso de sal antes da remoção de etanol, iguais a $11,6 \pm 1,3 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e $8,0 \pm 2,6 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, estão de acordo com os valores encontrados nos outros estudos deste trabalho. Entretanto, alguns experimentos apresentaram maior desvio padrão, chegando a coeficiente de variação (CV) igual a 20% para o fluxo permeado das membranas do experimento “pH 4,5” e igual a 50% para o fluxo inverso de sal das membranas do experimento “controle”. Isso se deve ao fato de que para este estudo, devido a reduzida quantidade de amostras disponível, não foram descartadas amostras que apresentaram desempenho muito diferente. A seletividade inversa de sal média foi igual a $1,6 \pm 0,2 \text{ L g}^{-1}$ próxima a valores encontrados anteriormente e apresentados na literatura. Não houve diferença significativa entre os fluxos medidos antes e após a etapa de remoção de etanol, indicando que não houve alteração ou modificação relevante no desempenho das amostras de membrana.

8.3.2 Remoção de etanol

Fluxo permeado total

Os resultados da variação do fluxo permeado total com o tempo de experimento para os diferentes valores de pH da solução osmótica estudados são mostrados na Figura 8.1.

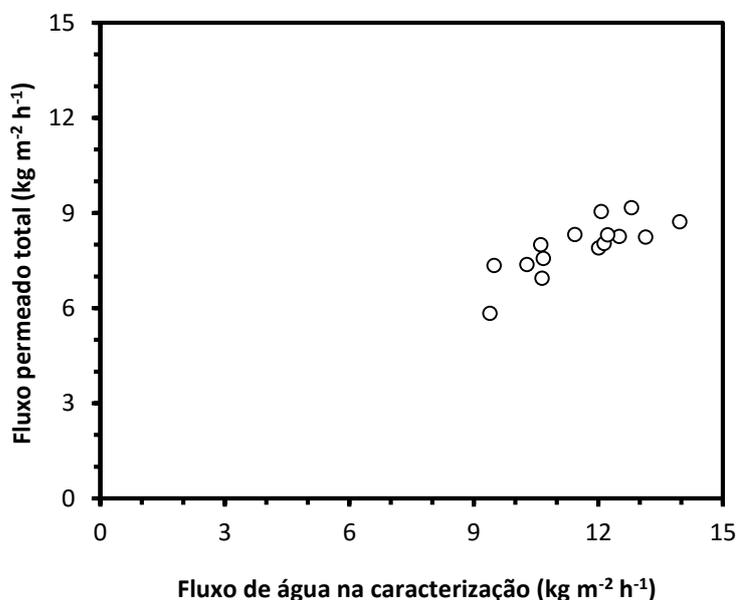
Figura 8.1. Fluxo permeado total versus tempo de experimento observado na etapa de remoção de etanol para diferentes valores de pH da solução osmótica e o experimento controle.



Observa-se que o fluxo permeado total de todos os experimentos apresentou variação semelhante ao longo dos 180 minutos, com maior flutuação no início e estabilizando após cerca de 25 minutos. Uma vez que não se observa redução relevante no fluxo permeado total ao longo do tempo, entende-se que não ocorreu diluição significativa da solução osmótica e a diferença de pressão osmótica entre as duas soluções permaneceu constante nos 180 minutos de experimento. De fato, a diluição da SO ficou abaixo de 3,5% para todos os casos (FCV igual a 1,35).

A variável fluxo permeado total foi normalizada ($J_n = J/J_w$) para fazer a comparação das médias entre os diferentes valores de pH, devido à grande variação no fluxo permeado de água na etapa de caracterização da membrana. O gráfico da Figura 8.2 confirma que existe relação direta do fluxo permeado total com o fluxo permeado de água obtido na etapa de caracterização antes da etapa de remoção de etanol, ou seja, uma amostra de membrana com alto fluxo de água comparado às outras duas da triplicata terá possivelmente um fluxo permeado total mais alto na etapa de remoção de etanol.

Figura 8.2. Relação entre o fluxo permeado total da etapa de remoção de etanol e o fluxo permeado de água da etapa de caracterização.



Uma comparação múltipla das médias de fluxo permeado total normalizado dos experimentos foi realizada com o Teste de Tukey e considerando um nível de significância de 95%. Os resultados estão apresentados na Tabela 8.3.

Tabela 8.3. Comparação das médias do fluxo permeado total dos experimentos.

Experimento	Média do fluxo permeado total normalizado
pH 3,0	$0,71 \pm 0,06$ ^{a, b}
pH 4,5	$0,63 \pm 0,02$ ^a
pH 6,0	$0,65 \pm 0,02$ ^{a, b}
pH 7,5	$0,71 \pm 0,03$ ^{a, b}
controle	$0,74 \pm 0,03$ ^b

a, b – letras iguais significam médias significativamente iguais

Nota-se que as únicas médias de fluxo permeado total normalizado estatisticamente diferentes são aquelas dos experimentos controle e pH 4,5. Além disso, os maiores valores de fluxo permeado normalizado foram obtidos nos valores limites de pH (o pH do experimento controle ficou em aproximadamente 6,5). Considerando que a membrana CTA tem faixa de pH de trabalho recomendada de 4 a 8, pode-se inferir que algum tipo de alteração na membrana e conseqüentemente no transporte de água e etanol tenha sido provocado ao utilizar soluções osmóticas com pH muito próximo ou fora da faixa ideal da membrana. É conhecido que membranas baseadas em acetato/triacetato de celulose podem sofrer alterações na sua estrutura quando em meio ácidos, uma vez que elas contêm grupos éster que hidrolisam facilmente (VOS; JR; RILEY, 1966).

Entretanto, é necessário salientar que ao preparar as soluções osmóticas não foi considerado o aumento da pressão osmótica devido ao sistema tampão e, por isso, os experimentos apresentaram uma pequena diferença na diferença de pressão osmótica *bulk*. Na Tabela 8.4 estão apresentadas as pressões osmóticas das soluções usadas em cada experimento, calculadas a partir da Equação 7.1 e considerando as seguintes constantes de dissociação: $i = 2$ para cloreto de sódio, $i = 1$ para etanol, $i = 4$ para citrato de sódio, $i = 1$ para ácido cítrico, $i = 2$ para ácido cítrico e $i = 1$ para o TRIS.

Tabela 8.4. Valores de pressão osmótica bulk das soluções osmótica e de alimentação.

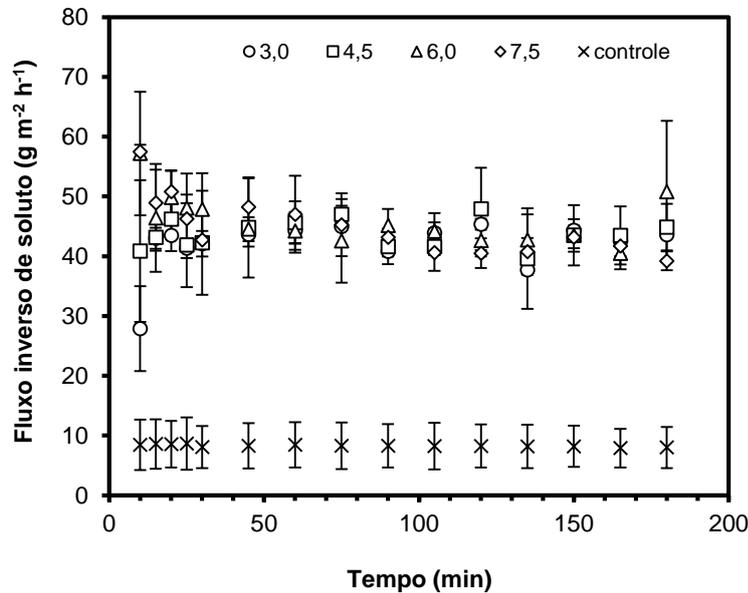
Experimento	π_{SO} (bar)	π_{SA} (bar)	$\Delta\pi$
pH 3,0	55	24	30
pH 4,5	52	24	28
pH 6,0	52	24	27
pH 7,5	56	24	31
controle	49	21	28

Para os valores de pH 3,0 e 7,5 a maior diferença de pressão calculada corresponde ao maior valor de fluxo permeado total obtido, mas para o experimento controle essa relação não é obedecida. Uma possível explicação pode estar relacionada ao fato do experimento controle ter menor quantidade de solutos nas soluções de alimentação e osmótica, o que pode fazer com que exista menor competição pelo transporte através da membrana permitindo maior permeação de água e etanol.

Fluxo inverso de soluto

A variação do fluxo inverso de soluto com o tempo de experimento é mostrada na Figura 8.3 e se observa que existe uma pequena flutuação nos valores de fluxo inverso de soluto no início, atingindo o estado pseudo-estacionário depois de cerca de 25 minutos e estabilizando para todos os experimentos.

Figura 8.3. Fluxo inverso de soluto versus tempo de experimento observado na etapa de remoção de etanol para diferentes valores de pH da solução osmótica e o experimento controle.

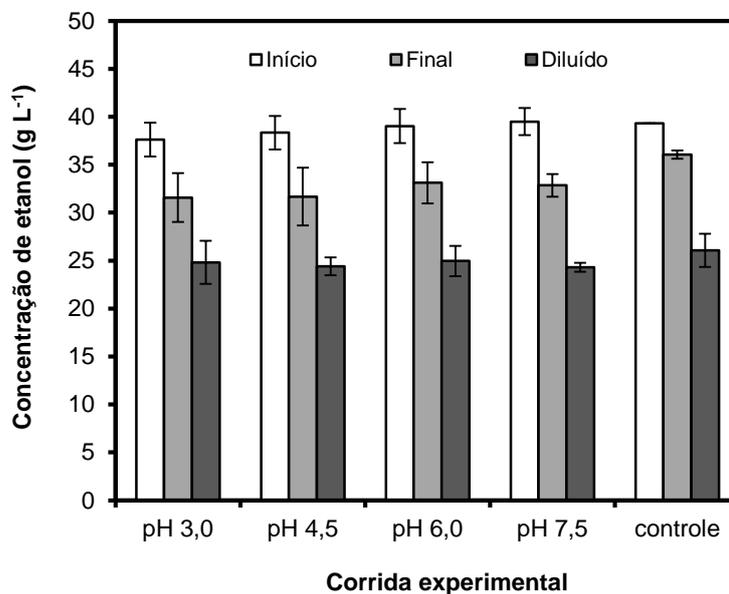


Ainda, é possível observar que os testes com pH tamponado apresentaram fluxos inversos de soluto quase seis vezes maiores que o teste controle. O principal motivo para esta diferença considerável pode estar relacionado à maior concentração de solutos nas soluções tamponadas. Apesar de ter sido considerada a presença dos solutos do sistema tampão na solução de alimentação ao usar uma curva de calibração apropriada para relacionar o valor de condutividade elétrica (Apêndice D), a concentração desses solutos ao longo do processo devido à perda de água e de etanol não foi medida e descontada. Porém, mesmo com a concentração de solutos na alimentação, não é possível notar redução no fluxo inverso de soluto ao longo do tempo devido à redução da diferença de pressão osmótica, o que indica que o aumento dessa concentração pode não ter sido relevante ao longo da etapa.

Fluxo de etanol

A concentração de etanol na solução de alimentação no início e no final da etapa de remoção de etanol pode ser verificada na Figura 8.4. Também é possível verificar a concentração de etanol ao considerar a diluição para o volume inicial de 200 mL.

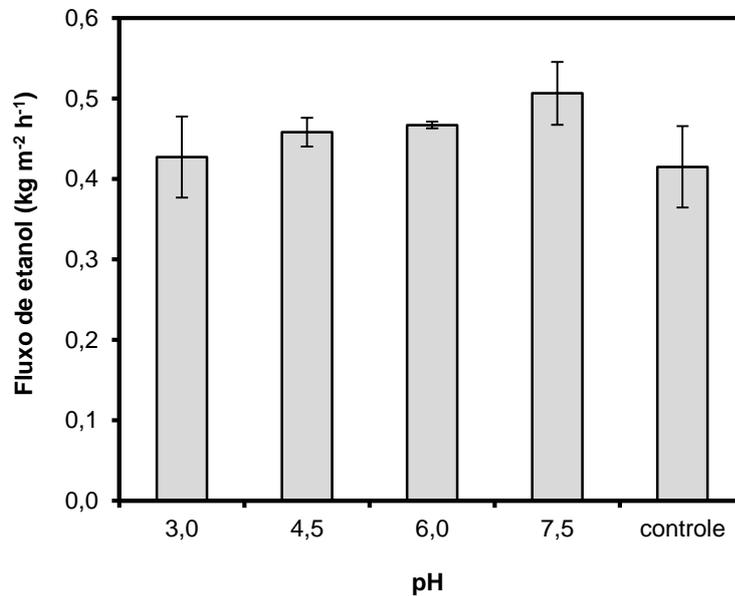
Figura 8.4. Concentração de etanol na solução de alimentação no início e no final da etapa de remoção de etanol e após a diluição ao volume inicial (calculado).



Pela análise dos resultados mostrados na figura observa-se que os experimentos com pH tamponado levaram a maior remoção do teor de etanol (média de 16%) do que o experimento controle (média de 11%). Apesar da semelhança existente com os resultados mostrados nos Capítulos 5 e 6, nos quais foi observado que uma maior remoção de água pode levar a menor remoção do etanol, a diferença nos fluxos permeados não foi relevante para suportar esse resultado. Nesse estudo, o fluxo de etanol do experimento controle foi levemente inferior que os experimentos com soluções tamponadas (mostrado na Figura 8.5), mas a variação não é considerada significativa devido ao alto desvio padrão obtido.

Os resultados indicam que a diferença de pH entre as soluções não provocou alterações relevantes no fluxo de etanol, e este seria dependente apenas da diferença de potencial químico do etanol entre os dois lados da membrana.

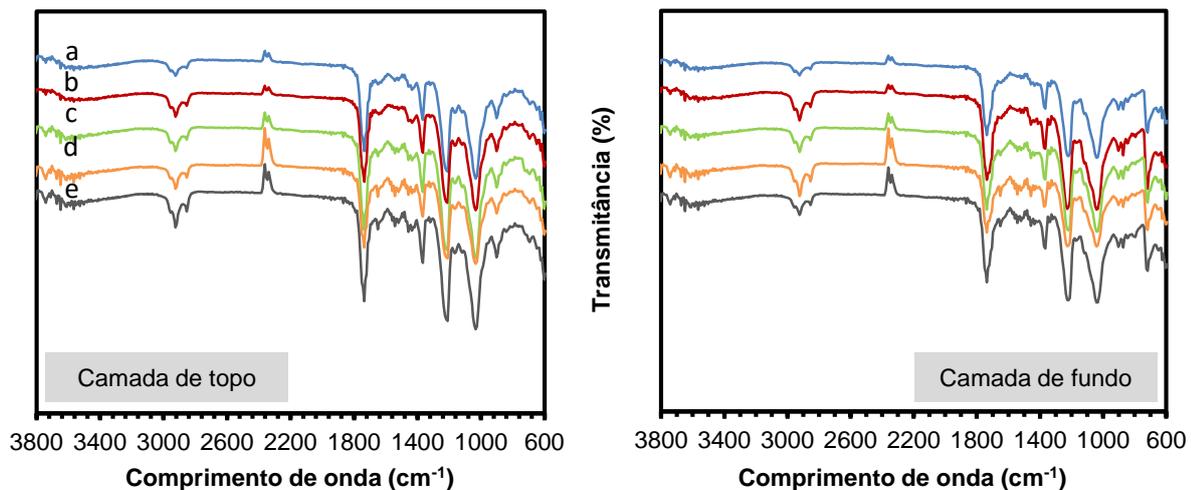
Figura 8.5. Fluxo de etanol em função do pH da solução osmótica obtido na etapa de remoção de etanol.



8.3.3 Análise da estrutura química da membrana por FTIR-ATR

Na Figura 8.6 está apresentado o espectrograma de FTIR-ATR obtido para as superfícies de topo e fundo das membranas antes e após os experimentos com soluções aquosas de etanol, em diferentes pHs.

Figura 8.6. Espectrograma de FTIR-ATR das superfícies de topo e de fundo das amostras de membranas de CTA.



Legenda: (a) pH 3,0, (b) pH 4,5, (c) pH 6,0, (d) pH 7,5, e (e) controle.

Observa-se que ambas as superfícies apresentam sinais nos mesmos comprimentos de onda para todas as amostras de membranas analisadas, com pequena diferença quanto à intensidade. Os principais sinais são iguais aos observados no estudo de caracterização das membranas (Capítulo 4). Na camada de topo o sinal próximo a 1730 cm^{-1} corresponde ao estiramento das ligações -C=O , próximo a 1360 cm^{-1} corresponde ao grupamento -CH_3 , em 1200 cm^{-1} ocorre o estiramento do grupo -C-C-O , enquanto na região próxima a 1000 cm^{-1} estão os sinais relacionados ao estiramento das ligações -C-O . O sinal próximo de 2300 cm^{-1} , com sentido contrário ao normal, ocorreu devido à interferência do CO_2 presente no ambiente. Os sinais observados na região de 3000 cm^{-1} podem estar relacionados com estiramentos -C-H em compostos alifáticos da malha suporte da membrana e não foram detectados na caracterização das membranas (KIJCHAVENGKUL; AURAS; RUBINO, 2008).

Na camada de fundo observam-se os mesmos sinais da camada de topo, mais um sinal em 710 cm^{-1} que pode estar associado a grupos -CH_2 ou grupamentos substituintes ao benzeno provenientes do poliéster da malha suporte (KIJCHAVENGKUL; AURAS; RUBINO, 2008).

A comparação dos espectrogramas obtidos para as diferentes amostras de membranas não mostrou alteração relevante na intensidade dos sinais, ou a presença de algum sinal específico que pudesse indicar alterações na estrutura química das membranas, devido à utilização de valores de pH diferentes durante o processo, mesmo nos casos em que o pH empregado esteve no limite recomendado para o uso da membrana.

Conclusões

Esse trabalho teve o objetivo de avaliar possíveis alterações que diferentes valores de pH promovem no processo de remoção de etanol de soluções aquosas. Foi observado que o fluxo permeado total e o fluxo de etanol não têm alteração relevante para os diferentes valores de pH estudados. Aparentemente, o transporte de etanol depende apenas da sua diferença de concentração entre os lados da membrana, não sendo influenciado pela presença de outros solutos usados no tamponamento das soluções. O fluxo inverso de soluto observado nos experimentos com pH tamponado foi maior que aquele observado no experimento controle, o que está possivelmente relacionado à maior concentração de solutos nas duas soluções. As análises da estrutura química das membranas por FTIR comprovou a não existência de

alterações relevantes devido ao processo de remoção de etanol, dentro da faixa de condições experimentais estudada.

Agradecimentos

O autor agradece ao engenheiro químico Bruno Souza de Souza pelo interesse em realizar o trabalho de conclusão de curso neste tema e ao bolsista de Iniciação Científica Lucas M. Gabe pela ajuda no laboratório. Agradece ainda ao Laboratório de Cerâmica (Prof^a. Annelise Alves) da UFRGS pelas análises de FTIR e ao CNPq, à CAPES e à FAPERGS pelo apoio financeiro.

Referências

BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. 3 ed. Chichester, Inglaterra: John Wiley & Sons, Ltd, 2012.

CARPINTERO-TEPOLE, V. et al. Microfiltration of concentrated milk protein dispersions: The role of pH and minerals on the performance of silicon nitride microsieves. **LWT - Food Science and Technology**, v. 59, n. 2, p. 827–833, 2014.

CATH, T. Y.; CHILDRESS, A. E.; ELIMELECH, M. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. **Journal of Membrane Science**, v. 281, p. 70–87, 15 set. 2006.

CUI, Z. F.; MURALIDHARA, H. S. (EDS.). **Membrane Technology - A practical guide to membrane technology and applications in food and bioprocessing**. 2010.

DAWSON, R. M. C. et al. **Data for Biochemical Research**. Oxford, UK: Oxford Science Publications, 1986.

DONG, H. et al. Effect of pH on floc properties and membrane fouling in coagulation – Ultrafiltration process with ferric chloride and polyferric chloride. **Chemosphere**, v. 130, n. 0, p. 90–97, 2015.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Measuring gel content of aromatic polyesters using FTIR spectrophotometry and DSC. **Polymer Testing**, v. 27, p. 55–60, 2008.

LAY, W. C. L. et al. Fouling propensity of forward osmosis: Investigation of the slower flux decline phenomenon. **Water Science and Technology**, v. 61, n. 4, p. 927–936, 2010.

LAY, W. C. L. L. et al. Factors affecting flux performance of forward osmosis systems. **Journal of Membrane Science**, v. 394-395, n. 0, p. 151–168, 2012.

LEE, S. et al. Comparison of fouling behavior in forward osmosis (FO) and reverse osmosis (RO). **Journal of Membrane Science**, v. 365, n. 1-2, p. 34–39, 2010.

LI, N. N. et al. **Advanced Membrane Technology and Applications**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2008.

MI, B.; ELIMELECH, M. Chemical and physical aspects of organic fouling of forward osmosis membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 320, n. 1–2, p. 292–302, 2008.

MI, B.; ELIMELECH, M. Organic fouling of forward osmosis membranes: Fouling reversibility and cleaning without chemical reagents. **Journal of Membrane Science**, v. 348, n. 1-2, p. 337–345, 2010.

NATH, K. **Membrane Separation Processes**. New Delhi - India: Prentice-Hall of India Private Limited, 2008.

OVERINGTON, A. R.; WONG, M.; HARRISON, J. A. Effect of feed pH and non-volatile dairy components on flavour concentration by pervaporation. **Journal of Food Engineering**, v. 107, n. 1, p. 60–70, 2011.

REN, J.; MCCUTCHEON, J. R. A new commercial thin film composite membrane for forward osmosis. **Desalination**, v. 343, p. 187–193, 2014.

ROLAND, J. **Henderson-Hasselbalch Calculator for Tris Buffers**. Disponível em: <<http://www.cytographica.com/lab/HHTris.html>>. Acesso em: 1 jan. 2015.

SANT'ANNA, V.; MARCZAK, L. D. F.; TESSARO, I. C. Membrane concentration of liquid foods by forward osmosis: Process and quality view. **Journal of Food Engineering**, v. 111, n. 3, p. 483–489, 2012.

TANG, C. Y. et al. Coupled effects of internal concentration polarization and fouling on flux behavior of forward osmosis membranes during humic acid filtration. **Journal of Membrane Science**, v. 354, n. 1-2, p. 123–133, 2010.

VOS, K. D.; JR, F. O. B.; RILEY, R. L. Kinetic study of the hydrolysis of cellulose acetate in the pH range of 2–10. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 10, n. 5, p. 825–832, 1966.

ZHAO, S. et al. Recent developments in forward osmosis: Opportunities and challenges. **Journal of Membrane Science**, v. 396, p. 1–21, 2012.

CAPÍTULO 9

Desalcoolização de cerveja

Após a obtenção de importantes resultados nos estudos relacionados à remoção de álcool de soluções aquosas, este capítulo tem o objetivo de utilizar essas informações em um processo de desalcoolização de cerveja. No estudo a ser apresentado, uma cerveja comercial com álcool foi desalcoolizada usando a técnica de osmose direta operando no modo diafiltração. Assim, pretende-se responder às seguintes questões de pesquisa:

- i. “Quantas etapas de diafiltração são necessárias para a desalcoolização de uma cerveja tradicional?”
- ii. “Quais as características de uma cerveja sem álcool obtida pela técnica de osmose direta?”

Desalcoolização de cerveja por osmose direta

Resumo

Os processos de desalcoolização de cerveja que utilizam membranas possuem como principal vantagem a operação em baixas temperaturas quando comparados a outros processos térmicos de remoção do etanol, eliminando o impacto térmico sobre o produto que afeta suas características organolépticas. Este trabalho investiga o uso da tecnologia de osmose direta para a desalcoolização de uma cerveja comercial contendo 5% vol. de etanol. Para a redução do teor de álcool da alimentação, foi utilizado o modo de operação conhecido como diafiltração, no qual etapas de concentração e diluição são realizadas para aumentar a extração do etanol e diluir a sua concentração. Os resultados comprovaram a obtenção de cerveja não alcoólica, mas a comparação das características da cerveja desalcoolizada com a cerveja alcoólica demonstrou que o processo promoveu alterações significativas principalmente na turbidez, na condutividade elétrica da solução e também no perfil de aromas do produto. Ainda, a realização de um experimento controle possibilitou verificar que grande parte dos aromas foi perdida para o ambiente.

Palavras chave: *processos de separação por membranas, remoção de etanol, diafiltração, perfil de aromas.*

9.1 Introdução

A demanda por cervejas sem álcool tem aumentado nos últimos anos por diversos motivos, como o aumento no número de pessoas convertidas para religiões que banem o consumo de álcool, a maior preocupação com a saúde e as leis mais rígidas quanto ao ato de dirigir sob efeitos de álcool (BOUCKLEY, 2014; CATARINO; MENDES, 2011a). No Brasil, as cervejas sem álcool conquistam o espaço de outras bebidas e também das cervejas tradicionais alcoólicas, incentivando as indústrias a fabricar diversas marcas em versões não alcoólicas.

A quantidade de álcool que uma cerveja não alcoólica pode variar de acordo com a legislação de cada país, mas na maioria dos casos, 0,5% vol. é o máximo permitido por lei para a bebida ser considerada sem álcool (BRIGGS et al., 2004). Entre os métodos de remoção do etanol de uma cerveja tradicional alcoólica para produzir uma cerveja sem álcool, estão as

tecnologias com membranas, que possuem como principal vantagem a operação em baixas temperaturas e por isso promovem menor impacto térmico no produto (BRÁNYIK et al., 2012; MONTANARI et al., 2009; PILIPOVIK; RIVEROL, 2005). Entretanto, autores que estudaram técnicas como a diálise e a osmose inversa constataram perda considerável de compostos de baixa massa molar como álcoois, aldeídos e ésteres da cerveja devido à baixa seletividade das membranas para esses compostos (BRÁNYIK et al., 2012; CATARINO et al., 2007; ZUFALL; WACKERBAUER, 2000). Além disso, o baixo fluxo de etanol obtido na diálise e as altas pressões utilizadas na osmose inversa, que podem levar à incrustação (*fouling*) das membranas, diminuem o desempenho do processo e aumentam o gasto energético das unidades de desalcoolização (AMBROSI; CARDOZO; TESSARO, 2014).

Recentemente, a técnica de osmose direta tem obtido atenção considerável para a aplicação em processos de recuperação/extração de água de fontes altamente impuras, uma vez que não é necessária a aplicação de pressões hidráulicas elevadas (SHAFFER et al., 2014). A diferença de pressão osmótica entre duas soluções em contato com os dois lados de uma membrana semipermeável é a força motriz do processo, a qual é responsável pelo transporte de água da solução menos concentrada para a mais concentrada, o que reduz a tendência de incrustação sobre a membrana (MCCUTCHEON; MCGINNIS; ELIMELECH, 2005). Dessa forma, a osmose direta é de interesse na desalcoolização de cervejas, uma vez que a diferença de pressão osmótica pode ser utilizada para controlar o transporte de água da solução de alimentação para a solução osmótica, enquanto o etanol é transportado devido principalmente à sua diferença de concentração entre os lados da membrana. Ao longo do processo, outros componentes que não passam pela membrana (e até mesmo parte do etanol dependendo da seletividade da membrana) são concentrados na alimentação, e por isso, esta deve ser diluída ao volume inicial para retornar à concentração original dos componentes e reduzir a concentração de etanol. Essa diluição é conhecida como diafiltração, um modo de operação utilizado também para desalcoolizar cerveja pelo processo de osmose inversa (CATARINO et al., 2007; GIRARD et al., 1991).

Neste trabalho é avaliado o uso da osmose direta para a desalcoolização de uma cerveja tradicional alcoólica usando uma membrana de osmose direta comercial de triacetato de celulose e cloreto de magnésio como agente osmótico. O objetivo do trabalho é verificar o número de etapas de diafiltração necessárias para a desalcoolização e as características da cerveja desalcoolizada, com relação às propriedades físico-químicas que foram comparadas à

cerveja com álcool. Além disso, o perfil de aromas da cerveja antes e após a desalcoolização foi determinado.

9.2 Fundamentos teóricos

9.2.1 Diafiltração

A diafiltração descontínua é um modo de operação, geralmente utilizado em técnicas que utilizam membranas para purificar a solução de alimentação de um componente indesejado ou para aumentar a recuperação de um micro soluto na corrente de permeado. Alguns exemplo de processos que utilizam a diafiltração são a separação e purificação de componentes de soro de queijo por ultrafiltração (BALDASSO; BARROS; TESSARO, 2011), a concentração de xaropes por nanofiltração (ZHAO et al., 2012a), e a desalcoolização de cerveja por osmose inversa (CATARINO et al., 2007).

Quando o processo utiliza etapas com a mesma redução de volume da solução de alimentação (mesmo fator de concentração volumétrico, FCV) e a rejeição da membrana permanece constante, a concentração de um dado soluto no retido final (C_R) pode ser calculada através da equação 9.1 (CHERYAN, 1998):

$$C_R = C_0(FCV)^{1+n(R-1)} \quad (9.1)$$

onde C_0 corresponde à concentração do soluto no início do processo, FCV ao fator de concentração volumétrico, calculado pela razão entre o volume inicial da alimentação e o volume final retido ($FCV = V_i / V_f$), n ao número de estágios, e R à rejeição média do soluto pela membrana.

9.2.2 Compostos de aroma

Diversos compostos químicos provenientes da matéria-prima ou das etapas de produção fazem parte da cerveja, seja ela com ou sem álcool. Além disso, diferentes rotas de produção das cervejas sem álcool podem levar a produtos com características distintas. Considerando a capacidade olfativa do ser humano, os componentes de aroma podem ser facilmente detectados e comparados informalmente, mas devido à elevada quantidade de compostos, a identificação e quantificação somente é possível usando técnicas analíticas. De acordo com Parker (2012) mais de 1000 compostos já foram identificados, sendo a fermentação uma das etapas mais complexa e que mais contribui para a formação de compostos de aroma, principalmente álcoois e ésteres. Os compostos de aroma podem ser classificados em diversas categorias, como álcoois,

ácidos, ésteres, aldeídos, éteres, cetonas, entre outros, e apesar da concentração da maioria desses compostos ser baixa, até mesmo para a detecção por técnicas de análise atuais, eles contribuem para a complexidade da cerveja (HUGHES; BAXTER, 2001). Alguns componentes possuem características específicas detectáveis pelo ser humano, como o etil etanoato (etil acetato), que confere aroma frutado, adocicado e de solvente, o 3-metilbutil etanoato (acetato de isopentilo), que confere aroma de bananas e de solvente, o 3-metil 1-butanol (isoamil álcool) e o 2-metil 1-butanol (álcool amílico) que conferem aroma alcoólico e de bananas, a 2,3-butanona (diacetil), que confere aroma amanteigado, além de uma série de compostos terpênicos, hidrocarbonetos, aldeídos, ésteres, ácidos e álcoois provenientes dos lúpulos que conferem aromas herbáceos e lupulados (BUIATTI, 2009; HUGHES; BAXTER, 2001).

Nos últimos anos, a técnica de cromatografia gasosa (GC) acoplada ao espectrômetro de massas (MS) e a amostragem do tipo micro extração em fase sólida (SPME) do headspace (HS) tem sido utilizada para a determinação de compostos aromáticos de cervejas. A SPME é uma técnica de amostragem bastante sensível, pois possibilita a extração de compostos voláteis da fase gasosa de uma amostra ao utilizar uma fibra recoberta com material absorvente/adsorvente inserida no headspace (espaço vazio sem amostra líquida dentro de um vial), reduzindo os efeitos de outros componentes da matriz sobre a cromatografia (ARTHUR; PAWLISZYN, 1990). Compostos de diversas classes podem ser identificados e quantificados, entre eles os ácidos, álcoois, aldeídos, aromáticos, ésteres, éteres, hidrocarbonetos, cetonas, terpenos e compostos fenólicos (PINHO; FERREIRA; SANTOS, 2006; PIZARRO et al., 2012; RIU-AUMATELL et al., 2014; RODRIGUES; CALDEIRA; CÂMARA, 2008).

9.3 Experimental

9.3.1 Membrana e reagentes

A membrana de osmose direta utilizada nesse estudo é de triacetato de celulose da HTI, cujas informações podem ser encontradas no estudo de caracterização das membranas (Capítulo 4) e na literatura (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006; REN; MCCUTCHEON, 2014).

Cloreto de sódio (>99,0%, Synth, BR), cloreto de magnésio hexahidratado (>99,0%, Synth, BR), ácido cítrico anidro (Vetec, BR) e citrato de sódio (Synth, BR) foram utilizados para preparar as soluções osmóticas. Para a desalcoolização, foi utilizada uma cerveja

embarrilada comercial contendo 5% vol. de álcool, que foi mantida refrigerada a 5 °C. Água destilada e deionizada a 20 °C foi utilizada para preparar soluções e enxaguar a unidade/membrana entre as etapas dos experimentos.

9.3.2 Procedimento experimental

A unidade de bancada de osmose direta utilizada nesse estudo é representada pela Figura 3.2, com uma bomba peristáltica Masterflex L/S (77200-60, Cole-Palmer, US) com dois cabeçotes de bombeamento. Para evitar a perda de compostos de aroma da cerveja para o ambiente durante a desalcoolização, uma tampa foi adaptada no tanque de alimentação.

Ao todo foram realizados cinco experimentos. Quatro deles foram divididos em etapas de condicionamento, enxágue, caracterização da membrana e desalcoolização da cerveja comercial, conforme fluxograma apresentado na Figura 3.3. As etapas de condicionamento, enxágue e caracterização das amostras de membranas seguiram o mesmo procedimento explicado anteriormente, com a diferença que uma das amostras de membrana foi removida do módulo após a etapa de desalcoolização sem enxaguar, com o objetivo de caracterizá-la por FTIR e de verificar possíveis alterações ou a presença de componentes da cerveja depositados na sua superfície durante o processo de desalcoolização. O quinto experimento consistiu em um experimento controle para verificar a perda de aromas para o ambiente durante ao tempo de experimento, sem realizar a desalcoolização de fato.

Para a etapa de desalcoolização, no dia anterior ao experimento, 250 mL da cerveja comercial foram lentamente extraídos do barril pressurizado e colocados em um frasco com tampa. O frasco foi mantido refrigerado a 5 °C em geladeira com a tampa semiaberta para a saída espontânea do dióxido de carbono da cerveja sem promover perda expressiva de aromas (MARTINS et al., 2015). A remoção antecipada do CO₂ foi realizada para evitar maiores perdas de aroma durante o experimento, uma vez que o gás arrastaria os componentes da solução para o ambiente. A solução osmótica foi preparada contendo 1,5 M de cloreto de magnésio hexahidratado, escolhido por fornecer maior diferença de pressão osmótica e menor fluxo inverso no estudo do Capítulo XX e tamponada em pH 4,5 com citrato de sódio e ácido cítrico. Solução estoque de cloreto de magnésio 4 M tamponada em pH 4,5 também foi preparada. No dia do experimento, o frasco contendo cerveja foi vagarosamente mexido em movimentos circulares para remover a pequena quantidade restante do gás e colocado fechado em banho a 20 °C. A desalcoolização iniciou com 200 mL de cerveja no lado da alimentação e 2000 mL de

solução osmótica. A temperatura e a velocidade de escoamento de ambas as soluções, escoando em modo cocorrente sobre a membrana, foram fixadas em 15 °C e 25 cm s⁻¹, respectivamente.

O processo de desalcoolização ocorreu em modo diafiltração descontínua, intercalando etapas de concentração, nas quais o volume da alimentação foi reduzido para 150 mL (fator de concentração volumétrico igual a 1,33), e diluição, nas quais o volume da alimentação foi retornado ao valor inicial adicionando 50 g de água deionizada na temperatura de 15 °C. Para manter a pressão osmótica da solução osmótica constante ao longo de todo o experimento, solução estoque de cloreto de magnésio foi adicionada ao tanque de solução osmótica para retornar a concentração a 1,5 M. O aumento da concentração de etanol na solução osmótica não tem efeito relevante na pressão osmótica da solução, uma vez que o volume da solução é elevado (10 vezes maior que o da solução de alimentação), por isso não foi considerado. O número de etapas necessários para reduzir a concentração de etanol dos 5,0% vol. iniciais para 0,5% vol. foi estimado a partir da Equação 9.1 considerando a rejeição da membrana CTA ao etanol constante e igual a 15% e concentração de etanol no retido final igual a 0,5% vol.. Este procedimento foi adotado para garantir que a concentração de etanol da cerveja, após a diluição do retido ao volume inicial de 200 mL, ficasse abaixo do máximo teor de etanol permitido pela legislação brasileira para cervejas sem álcool.

Durante a desalcoolização foram monitorados o ganho de massa da solução osmótica e a condutividade elétrica da solução de alimentação, com estes dados foi possível calcular os fluxos mássicos de permeado e inverso de soluto, respectivamente. Entretanto, para o segundo caso, apenas a diferença entre a condutividade elétrica inicial de cada passo (após a diluição para retornar ao volume inicial) foi considerada, uma vez que durante o processo ocorre aumento da condutividade elétrica também devido à presença e concentração de outros componentes da cerveja, não sendo necessariamente o cloreto de magnésio proveniente da solução osmótica.

O experimento controle foi realizado nas mesmas condições de temperatura, velocidade de escoamento e tempo de operação dos experimentos de desalcoolização, sendo a única diferença, o uso de cerveja também no tanque de solução osmótica.

Amostras de cerveja foram coletadas após todos os experimentos. Aquelas dos três primeiros experimentos de desalcoolização foram colocadas em frascos plásticos tipo *Falcon*, vedadas com filme (Parafilm®) e congeladas em ultra freezer a -40 °C para evitar perda de

compostos aromáticos até a realização da análise por cromatografia gasosa (etapas de seleção da fibra e de otimização das condições de extração). As amostras do quarto experimento de desalcoolização e do experimento controle foram colocadas em frascos de vidro âmbar hermeticamente fechados, vedados com filme e colocadas em geladeira com temperatura próxima a 0 °C, visto que essas amostras foram analisadas logo após os experimentos (máximo de 48 h). Os frascos foram abertos apenas no momento das análises de cromatografia gasosa (após as condições de análise terem sido otimizadas). Amostras de cerveja antes da desalcoolização também foram coletadas para posterior análise.

9.3.3 Determinação das propriedades físico-químicas

As características físico-químicas das soluções de alimentação (antes e após a desalcoolização) foram verificadas pelo valor de pH usando um medidor de pH (DM-20/célula combinada DME-CV1, Digimed, BR), pelo valor de condutividade elétrica usando um condutivímetro digital (Digimed DM3/célula DMC-010M, Digimed, BR), pela turbidez usando um turbidímetro Hanna HI 93414 (Hanna Instruments, AU) e pela cor usando um espectrômetro UV/Vis T80 (PG Instruments Ltd., GB).

A concentração de etanol foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) usando um cromatógrafo Agilent 1260 *Infinity* (Agilent, EUA), equipado com detector de índice de refração e coluna Phenomenex Rezex RHM Monosaccharide (330 × 7,8 mm). A temperatura da coluna foi fixada em 80 °C e a vazão da fase móvel, água MilliQ®, mantida em 0,6 mL min⁻¹. O tempo da corrida foi estabelecido igual a 30 minutos, suficiente para eluição completa do etanol em aproximadamente 25 minutos. As análises foram realizadas em duplicata.

9.3.4 Determinação de aromas

O perfil de aromas das amostras de cerveja foi determinado por cromatografia gasosa com espectroscopia de massa (GC-MS) pela técnica de micro extração em fase sólida (SPME). As etapas necessárias para essa determinação são: a seleção da fibra, a seleção das condições ótimas de extração e a análise qualitativa dos aromas.

Preparo das amostras

Na etapa de seleção das fibras e na otimização das condições de extração foram utilizadas amostras de cerveja coletadas no final dos três primeiros experimentos de

desalcoolização. No dia das análises, os frascos foram descongelados em geladeira e misturados em proporções iguais. Após a otimização das condições de extração, as amostras recolhidas na etapa de desalcoolização (antes e após) do quarto experimento e do experimento controle foram utilizadas para comparação.

Condições cromatográficas

As análises foram realizadas em um cromatógrafo gasoso modelo GC-2010 acoplado a um espectrômetro de massas modelo GCMS-QP201S, ambos da Shimadzu (Shimadzu, JP). Hélio foi usado como gás de arraste na vazão de 1 mL min^{-1} e os componentes foram separados em uma coluna apolar Phenomenex ZB-5 de $60 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \text{ }\mu\text{m}$. Para a cromatografia, a injeção foi realizada manualmente, no modo *splitless*, com temperatura de $250 \text{ }^\circ\text{C}$. As principais condições do método foram adaptadas da literatura (ANDRÉS-IGLESIAS et al., 2015; PINHO; FERREIRA; SANTOS, 2006). A temperatura do forno foi fixada inicialmente em $35 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 min, depois foi elevada à taxa de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $260 \text{ }^\circ\text{C}$, na qual ficou por mais 5 min, resultando em uma corrida de 55 minutos. O detector de massas operou com energia de ionização de 70 eV, temperatura da fonte de íons de $200 \text{ }^\circ\text{C}$, razão massa carga (m/z) de 35 a 350 e voltagem do detector de 1,58 eV. Os dados foram processados no software GCMSolution v2.61 (Shimadzu, JP) com biblioteca NIST v.07 (NIST Standard Reference Database, EUA). Após o processamento dos dados, estes foram filtrados deixando apenas os compostos com pelo menos 70% de similaridade entre o pico observado e a biblioteca e no mínimo um valor de relação intensidade sinal/ruído igual a 3.

Seleção da fibra

As fibras testadas na extração dos compostos voláteis presentes nas amostras foram adquiridas da Supelco (Sigma-Aldrich, CA): DVB/Car/PDMS ($50/30 \text{ }\mu\text{m}$) (divinilbenzeno/carboxeno/poli(dimetilsiloxano)) e DVB/PDMS ($65 \text{ }\mu\text{m}$). Ainda, foram utilizadas duas fibras modificadas em laboratório, PDMS-DVB/Car/PDMS e PDMS-DVB/PDMS (GIONFRIDDO; SOUZA-SILVA; PAWLISZYN, 2015; SOUZA-SILVA; PAWLISZYN, 2012, 2015). As fibras foram previamente condicionadas na temperatura de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos antes da extração.

As amostras foram preparadas em um vial de 10 mL, nos quais foram adicionados 1,5 g de NaCl, 5 g da amostra de cerveja desalcoolizada (mistura de frações iguais de três

experimentos de desalcoolização), 25 μL de etanol e 5 μL de solução contendo padrões internos representativos das principais classes de compostos a serem analisados e que não estão presentes na cerveja utilizada (3-octanol, 2-octanona, fenil etanoato, α -metil-,(S)-Benzeno metanol, metil nonanoato e 4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-,(E)-3-Buten-2-ona). A amostra foi agitada em *Vortex* e levada para incubação em um bloco de aquecimento por 15 min a 35 °C. Após, a fibra foi colocada em contato com o *headspace* do vial por um tempo de extração fixado em 60 min. Três injeções com amostras diferentes foram realizadas. O desempenho das fibras foi avaliado com relação ao número de compostos extraídos, à área total dos picos e às áreas relativas aos padrões internos, obtidas para as seguintes classes de compostos: ácidos, álcoois, aldeídos, aromáticos, ésteres, éteres, hidrocarbonetos, cetonas e terpenóides.

Otimização das condições de extração

Após a seleção da fibra, as condições de extração foram otimizadas usando um planejamento composto central (PCC) com três fatores – tempo de extração, temperatura de extração e concentração de cloreto de sódio – de dois níveis e dois pontos axiais cada. O planejamento foi dividido em três blocos para possibilitar a realização das corridas em três dias, uma vez que a sensibilidade do espectrômetro de massa pode variar de um dia para outro. Assim, cada bloco teve duas repetições no ponto central para calcular o erro puro, totalizando 20 corridas analíticas. A Tabela 9.1 mostra o planejamento adotado.

Tabela 9.1. Planejamento composto central para otimização das condições de extração para determinação do perfil de aromas nas amostras.

Corrida #	Bloco	Tempo de extração (min)	Temperatura da amostra (°C)	% NaCl
1	1	26	38	8,0
2	1	26	53	23,0
3	1	49	38	23,0
4	1	49	53	8,0
5C	1	38	45	15,0
6C	1	38	45	15,0
7	2	26	38	23,0
8	2	26	53	8,0
9	2	49	38	8,0
10	2	49	53	23,0
11C	2	38	45	15,0
12C	2	38	45	15,0
13	3	19	45	15,0
14	3	57	45	15,0
15	3	38	33	15,0
16	3	38	57	15,0
17	3	38	45	2,8
18	3	38	45	27,2
19C	3	38	45	15,0
20C	3	38	45	15,0

A quantidade de amostra, de etanol puro e de padrão interno adicionados ao vial foram as mesmas da etapa de seleção da fibra. Os resultados foram analisados usando o software Statistica® v12 (Dell Inc., US), no qual foram observados os fatores significativos que influenciaram cada grupo de composto extraído e o total de compostos. O ponto ótimo das condições de extração foi determinado usando a função “desejabilidade” do software, que tem como característica a escolha de valores entre 0 e 1 para as variáveis de resposta, sendo que 0 representa um valor indesejado e 1 representa um valor altamente desejado. Escolheu-se como ponto ótimo aquele cujas condições levaram à maior soma da área de todos os compostos

obtidos. Após, foram realizadas mais cinco injeções de amostras preparadas com as condições do ponto ótimo, para verificar a reprodutibilidade do método pelo desvio padrão relativo de alguns compostos selecionados.

Análise das amostras dos experimentos

Após a otimização das condições de extração, as amostras provenientes dos experimentos – antes e após a etapa de desalcoolização e experimento controle – foram analisadas em triplicata.

9.3.5 Análise de FTIR

Para avaliar se houve alguma alteração na estrutura química da membrana após a etapa de desalcoolização ou a deposição de algum material na superfície da membrana, foi realizada a análise de espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-ATR) em uma das amostras. O equipamento utilizado foi o Affinity 1 (Shimadzu Corp. JP), e os espectros obtidos na faixa de 600 a 4000 cm^{-1} usando 30 varreduras com resolução de 16 cm^{-1} . Após os experimentos, não foi realizado nenhum preparo adicional nas amostras, apenas a secagem em contato com o ar ambiente ($\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Foram feitas análises das superfícies dos dois lados da membrana para comparação.

9.4 Resultados e discussão

9.4.1 Desempenho hidráulico das membranas antes da desalcoolização

Na caracterização das membranas quanto ao desempenho hidráulico antes da etapa de desalcoolização, o fluxo permeado de água e o fluxo inverso de sal obtidos foram iguais a $12,1 \pm 0,4\text{ L m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ e $6,5 \pm 0,9\text{ g m}^{-2}\text{ h}^{-1}$, respectivamente, para a média das três amostras de membranas. Esses valores estão de acordo com aqueles apresentados na Seção 4.3.3 do capítulo de caracterização das membranas e nos outros estudos deste trabalho.

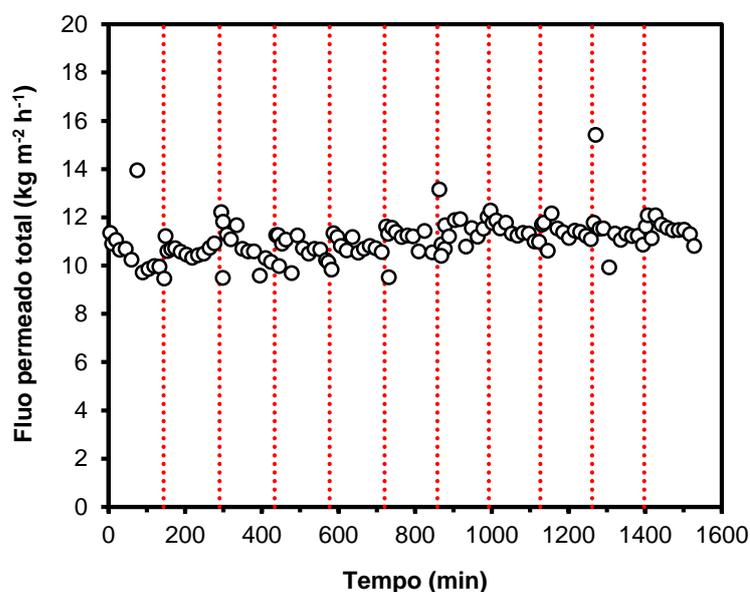
9.4.2 Desempenho na desalcoolização

Fluxo permeado total e fluxo inverso de soluto

De acordo com a Equação 9.1, considerando a redução do teor alcoólico da cerveja dos 5,0% vol. iniciais para 0,5% vol., rejeição da membrana ao etanol igual a 15% e FCV igual a 1,33, seriam necessários 10,6 estágios de diafiltração. Dessa forma, ao todo foram realizados

11 estágios, mais a diluição final. Cada etapa levou cerca de 2,3 h para remover 50 mL da solução de alimentação, totalizando 25,3 h de desalcoolização. Na Figura 9.1 estão apresentados os resultados da variação do fluxo permeado total ao longo do tempo, com as etapas de diafiltração, representadas pelas linhas pontilhadas verticais.

Figura 9.1. Fluxo permeado total durante a etapa de desalcoolização de cerveja comercial usando osmose direta.



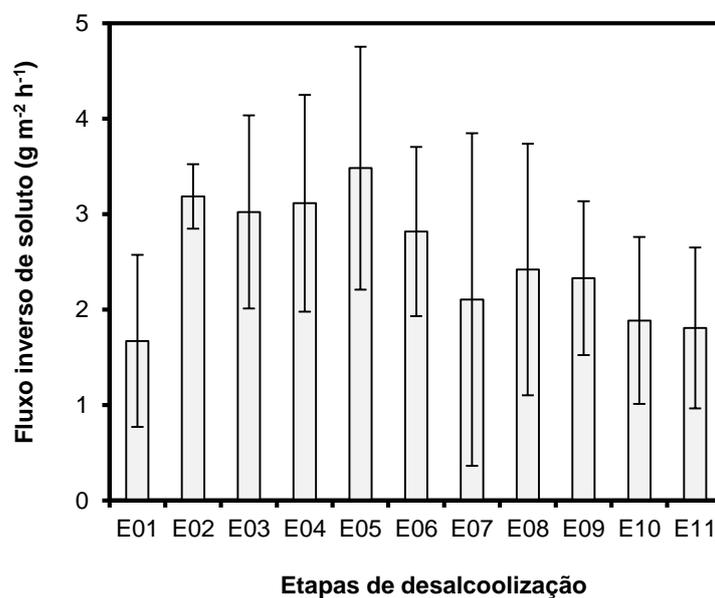
Os pontos correspondem à média de três experimentos realizados com amostras de membranas diferentes. As linhas verticais pontilhadas indicam o fim/início de cada etapa de concentração.

A partir da análise desses dados, é possível notar que a maioria das etapas de concentração apresentou leve redução no fluxo permeado ao longo do tempo (em média 7% de redução), provavelmente relacionada à diluição da solução osmótica (2,5% de diluição) e ao aumento da concentração de solutos da solução de alimentação que promovem a redução na diferença de pressão osmótica. Entretanto, considerando o processo de desalcoolização completo, obteve-se um aumento médio de 11% no fluxo permeado total. Uma explicação para este comportamento do fluxo é o aumento da força motriz do processo entre as etapas de diafiltração, isto é, o aumento da diferença de pressão osmótica entre a solução de alimentação e a osmótica devido à constante remoção do etanol e sua diluição; esses dois efeitos combinados reduzem a pressão osmótica da alimentação.

O fluxo permeado total médio obtido foi igual a $11,00 \pm 0,44 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, ligeiramente inferior aquele obtido nos experimentos com solução aquosa / MgCl_2 1,5 M apresentados no

estudo da influência de diferentes agentes osmóticos (igual a $12,72 \pm 0,64 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Vale ressaltar que, apesar de se utilizar uma velocidade de escoamento maior na desalcoolização da cerveja, a maior viscosidade desta – entre 1,8 mPa s à temperatura ambiente e 3,0 mPa s a 0 °C (VAN DER SMAN et al., 2012) – em comparação com a viscosidade da solução aquosa contendo 5% vol. de etanol (1,4 mPa s a 15 °C), associada à maior complexidade da composição da cerveja, que limita a transferência de massa, são parâmetros responsáveis pela redução do fluxo permeado. Diversos autores observaram o efeito de redução do fluxo permeado devido ao aumento da viscosidade da solução de alimentação e ao aumento da concentração de solutos, que podem apresentar uma maior propensão à incrustação da membrana, sendo esse último fator o menos crítico do processo (GARCIA-CASTELLO; MCCUTCHEON; ELIMELECH, 2009; GARCIA-CASTELLO; MCCUTCHEON, 2011; PETROTOS; QUANTICK; PETROPAKIS, 1999, 1998).

O comportamento do fluxo inverso de soluto durante o processo (Figura 9.2) foi semelhante àquele observado nos outros estudos apresentados nesse trabalho, exibindo alta variabilidade provavelmente devido à variabilidade das amostras de membrana e ao método indireto utilizado para determinar a concentração de sal na solução de alimentação, isto é, através de medidas de condutividade elétrica (a curva de calibração obtida para a solução de cerveja com MgCl_2 é apresentada no Apêndice E).

Figura 9.2. Fluxo inverso de soluto médio para cada etapa da desalcoolização.

Legenda: E01 a E11 correspondem às etapas 1 a 11 do experimento. Valores correspondem à média dos três experimentos realizados.

Com base nos dados apresentados na figura, é possível notar uma tendência de aumento do fluxo inverso de soluto no início do processo, possivelmente devido à maior diferença de concentração entre a cerveja e a solução osmótica, enquanto que no final, o fluxo é reduzido devido à diminuição dessa diferença de concentração, uma vez que uma maior quantidade de $MgCl_2$ está presente na alimentação. É importante salientar que o transporte de soluto no sentido inverso afeta as características da alimentação, como será visto na próxima seção.

Características da alimentação

As principais características da cerveja antes e após a desalcoolização são mostradas na Tabela 9.2.

Tabela 9.2. Características da cerveja antes e após o processo de desalcoolização.

Propriedade	Antes	Após
pH	4,50 ± 0,05	4,57 ± 0,07
Condutividade elétrica (mS cm ⁻¹ a 25 °C)	1,740 ± 0,019	2,511 ± 0,428
Turbidez (NTU)	4,7	12,7
Cor (EBC)	7,4	6,9
Concentração de etanol (%vol.)	5,16 ± 0,23	0,50 ± 0,03

O pH da cerveja manteve-se praticamente inalterado durante o tempo de experimento, e, após a última diluição do concentrado, ficou igual a 4,57, semelhante ao da cerveja tradicional antes da desalcoolização. Uma vez que a cerveja é composta por uma infinidade de compostos, entre eles sais e ácidos fracos, ela funciona como um sistema tampão, impedindo alterações do pH (PREEDY, 2009; PRIEST; STEWART, 2006). O aumento da condutividade elétrica da cerveja após a desalcoolização está diretamente associado ao cloreto de magnésio proveniente da solução osmótica. Considerando a condutividade elétrica média igual a 2,511 mS cm⁻¹, a concentração de cloreto de magnésio na cerveja é igual a 0,75 g L⁻¹, o que significa aproximadamente 0,192 g L⁻¹ de Mg⁺². Esse valor é de duas a quatro vezes maior que a concentração de magnésio geralmente encontrada em cervejas (50 a 90 mg L⁻¹, (PREEDY, 2009)) e pode afetar o sabor da cerveja desalcoolizada.

A turbidez da cerveja aumentou consideravelmente após a desalcoolização, sendo um fator desfavorável para o processo, uma vez que este parâmetro é geralmente associado à qualidade da cerveja pelo consumidor, que deseja produtos altamente límpidos e sem material em suspensão ou depositados (LIGUORI et al., 2015). O aumento da turbidez da cerveja está geralmente associado à formação de complexos proteína/polifenóis, devido à redução da temperatura (PREEDY, 2009). Entretanto, neste estudo, o aumento da turbidez pode estar associado ao aumento da força iônica do meio, visto que o aumento da concentração de magnésio pode afetar a solubilidade de proteínas (MAGDASSI, 1996), e/ou à atividade enzimática ou microbiológica devido ao longo tempo de experimento (BAMFORTH, 2008).

A cor da cerveja desalcoolizada sofreu leve redução no comprimento de onda de 430 nm, relacionado à cor amarelada. Apesar dessa variação ser quase imperceptível dentro da

escala EBC de cores das cervejas (BAMFORTH, 2008), é provável que a adição de água à cerveja tenha provocado essa alteração.

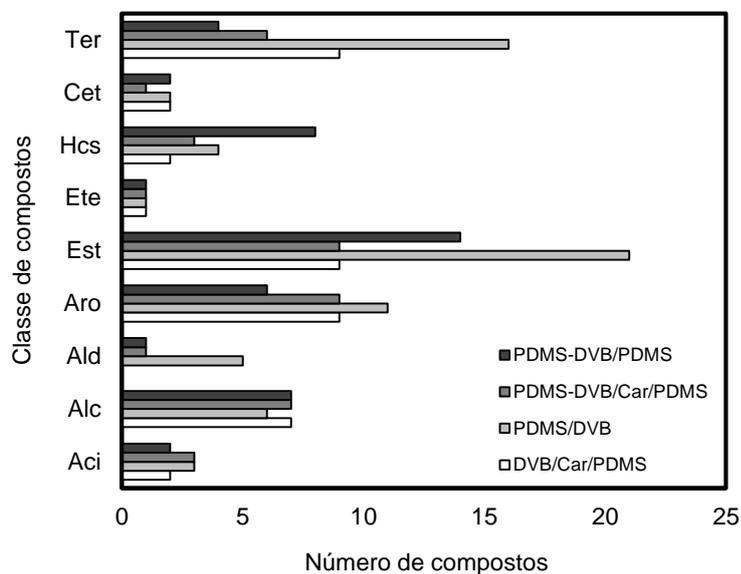
O teor alcoólico da cerveja desalcoolizada atingiu o valor desejado de 0,5% vol., indicando que as 11 etapas de diluição foram suficientes para reduzir o teor alcoólico da cerveja partindo de 5% vol. e com fator de concentração volumétrico igual a 1,33.

9.4.3 Perfil de aromas da cerveja

Seleção das fibras

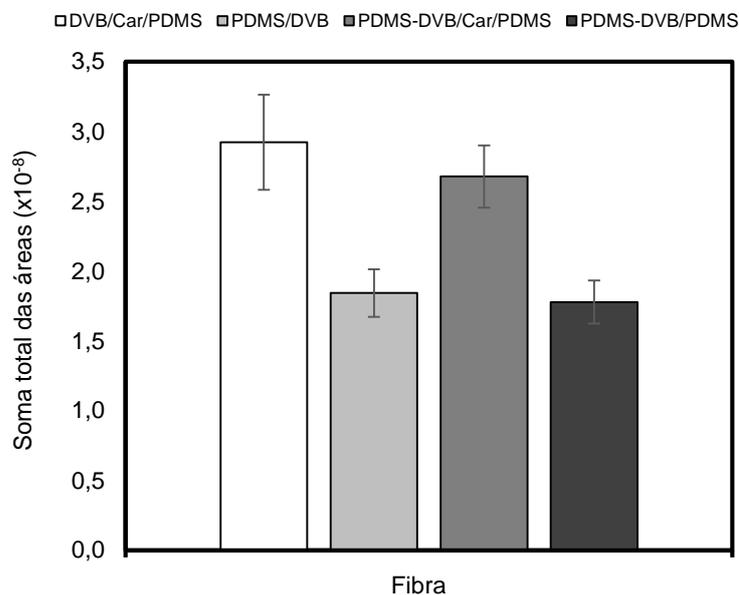
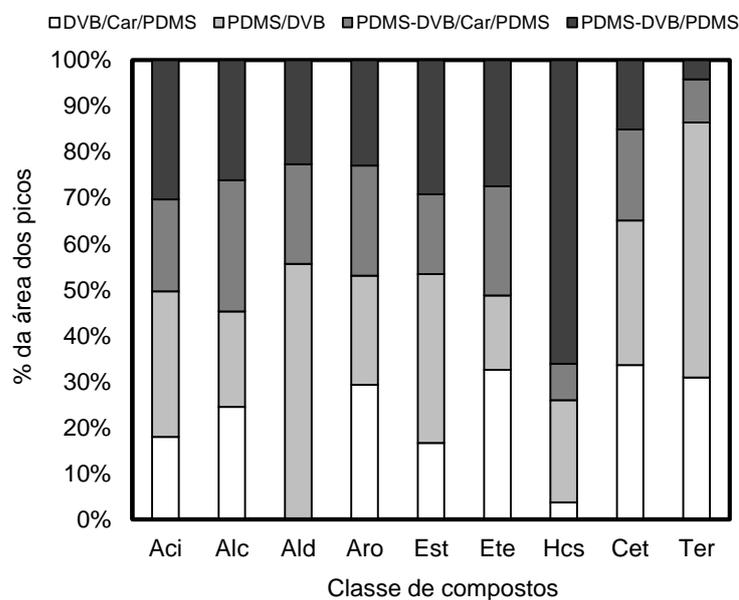
O tipo de recobrimento da fibra utilizado na extração tem influência significativa na determinação qualitativa e quantitativa dos compostos voláteis, e o desempenho de cada material está associado as suas características e à classe/tipo de compostos a ser analisada (PINHO; FERREIRA; SANTOS, 2006). Vários estudos relacionados à detecção de aromas de cerveja têm utilizado a fibra com a combinação do DVB e do CAR com o PDMS para a detecção de faixas amplas de compostos (DA SILVA et al., 2015; RIU-AUMATELL et al., 2014). Entretanto, neste trabalho, a fibra que apresentou a maior quantidade de compostos extraídos foi a PDMS/DVB, como pode ser observado na Figura 9.3, que apresenta o número de compostos extraídos por diferentes tipos de fibras para as diferentes classes.

Figura 9.3. Número de compostos divididos em classes identificados para cada fibra do SPME.



Legenda: Ter – terpenóides, Cet – cetonas, Hcs – hidrocarbonetos, Ete – éteres, Est – ésteres, Aro – aromáticos, Ald – aldeídos, Alc – álcoois e Aci – ácidos.

A quantidade total de compostos extraídos foi igual a 40, 41 e 45 para as fibras PDMS-DVB/CAR/PDMS, DVB/CAR/PDMS e PDMS-DVB/PDMS, respectivamente, enquanto com a fibra PDMS/DVB foram extraídos 69 analitos. Apesar de não ter sido a fibra que obteve a maior soma total de áreas, como se pode observar na Figura 9.4, a PDMS/DVB apresentou a melhor distribuição de área entre as diferentes classes de compostos, conforme dados apresentados na Figura 9.5.

Figura 9.4. Soma total das áreas dos picos para cada fibra do SPME.**Figura 9.5.** Percentual sobre o total da área dos picos divididos por classes para cada fibra do SPME.

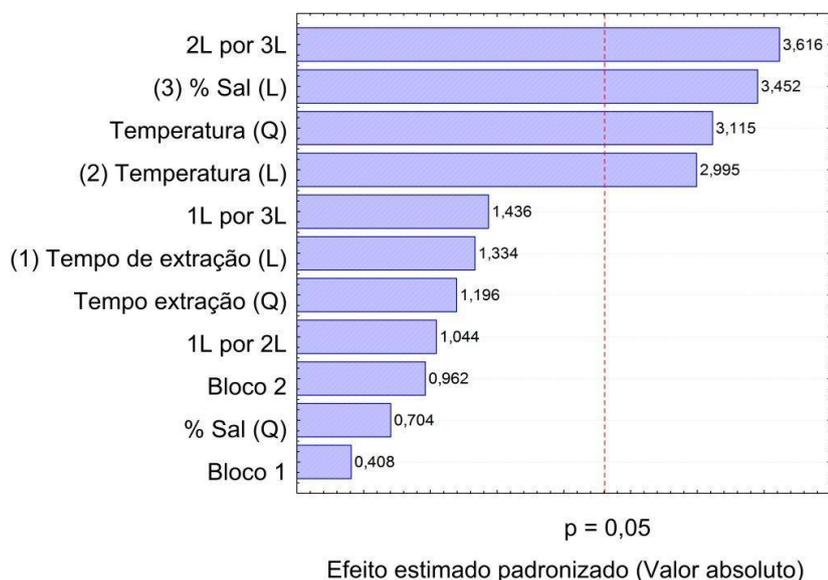
Legenda: Ter – terpenóides, Cet – cetonas, Hcs – hidrocarbonetos, Ete – éteres, Est – ésteres, Aro – aromáticos, Ald – aldeídos, Alc – álcoois e Aci – ácidos.

Considerando os resultados obtidos nessa etapa, a fibra escolhida para continuar o trabalho foi a DVB/PDMS, que apresentou também o maior número de terpenóides e ésteres extraídos, compostos provenientes dos lúpulos e da etapa de fermentação.

Otimização das condições de extração

Após a escolha da fibra, o processo de extração foi otimizado de acordo com o planejamento experimental PCC apresentado na Tabela 9.1. Para obter alta sensibilidade e detectar o maior número de compostos, a otimização foi realizada com relação à soma total das áreas relativas dos compostos (área do pico de cada composto pela área de seu respectivo padrão interno – 2-octanona para ácidos, aldeídos, hidrocarbonetos, cetonas, éteres e outros, feniletanoato para acetatos, 3-octanol para álcoois e aldeídos, α -metil-,(S)-Benzeno metanol para aromáticos, metil nonanoato para ésteres e 4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-,(E)-3-Buten-2-ona para terpenóides). A significância dos três fatores avaliados (tempo e temperatura de extração e concentração de sal) e do fator “bloco” pode ser observada no gráfico de Pareto apresentado na Figura 9.6.

Figura 9.6. Gráfico de Pareto mostrando a significância de cada um dos três fatores analisados no PCC para a soma total das áreas relativas dos compostos.



O gráfico de Pareto mostra que os fatores com maior efeito sobre a soma total das áreas relativas dos compostos são a temperatura de extração e a quantidade de sal adicionada ($p < 0,05$). A temperatura de extração tem dois efeitos antagônicos na extração, pois o aumento de temperatura aumenta a capacidade do *headspace* por causa do aumento da difusão dos componentes, mas diminui o coeficiente de partição dos analitos *headspace*/fibra, reduzindo a capacidade de extração da fibra no equilíbrio (PAWLISZYN, 2009). A adição de sal à solução aumenta a força iônica do meio aumentando o coeficiente de partição fibra/solução e

consequentemente a sensibilidade na maioria dos casos, uma vez que para a maioria dos compostos orgânicos, a solubilidade em água diminui na presença de altas quantidades de sal (PAWLISZYN, 2009). Das corridas do PCC, a de número 10 foi a que apresentou a maior quantidade de compostos (124) e a maior soma das áreas relativas (71), enquanto as corridas nos pontos centrais foram as que apresentaram a menor quantidade de compostos (63) e a menor soma das áreas relativas (39).

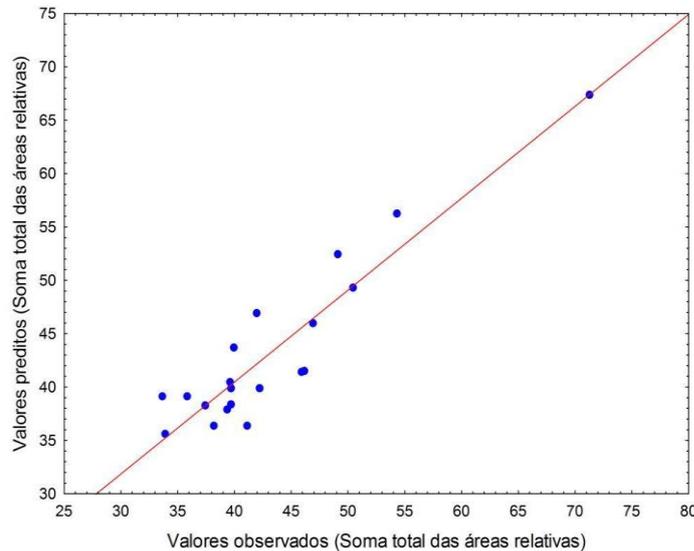
Na Tabela 9.3 está apresentada a ANOVA obtida a partir da análise, que confirma os dados observados no gráfico de Pareto, e na Figura 9.7 está mostrada a relação entre os valores preditos e os valores observados.

Tabela 9.3. Análise de variância para os parâmetros do planejamento PCC da otimização das condições de extração dos compostos da cerveja.

Variável	Graus de liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	Valor F	Valor-p
Blocos	2	44,932	22,466	0,932	0,433
(1) Tempo (L)	1	42,936	42,936	1,780	0,219
Tempo (Q)	1	34,496	34,496	1,430	0,266
(2) Temperatura (L)	1	216,302	216,302	8,970	0,017*
Temperatura (Q)	1	234,010	234,010	9,704	0,014*
(3) % de Sal (L)	1	287,462	287,462	11,920	0,009*
% de Sal (Q)	1	11,951	11,951	0,4967	0,501
1L por 2L	1	26,303	26,303	1,091	0,327
1L por 3L	1	49,730	49,730	2,063	0,189
2L por 3L	1	315,344	315,344	13,077	0,007*
Erro residual	8	192,920	24,115		
Total	19	1390,078			

Variáveis com * são consideradas significativas com 95% de confiança.

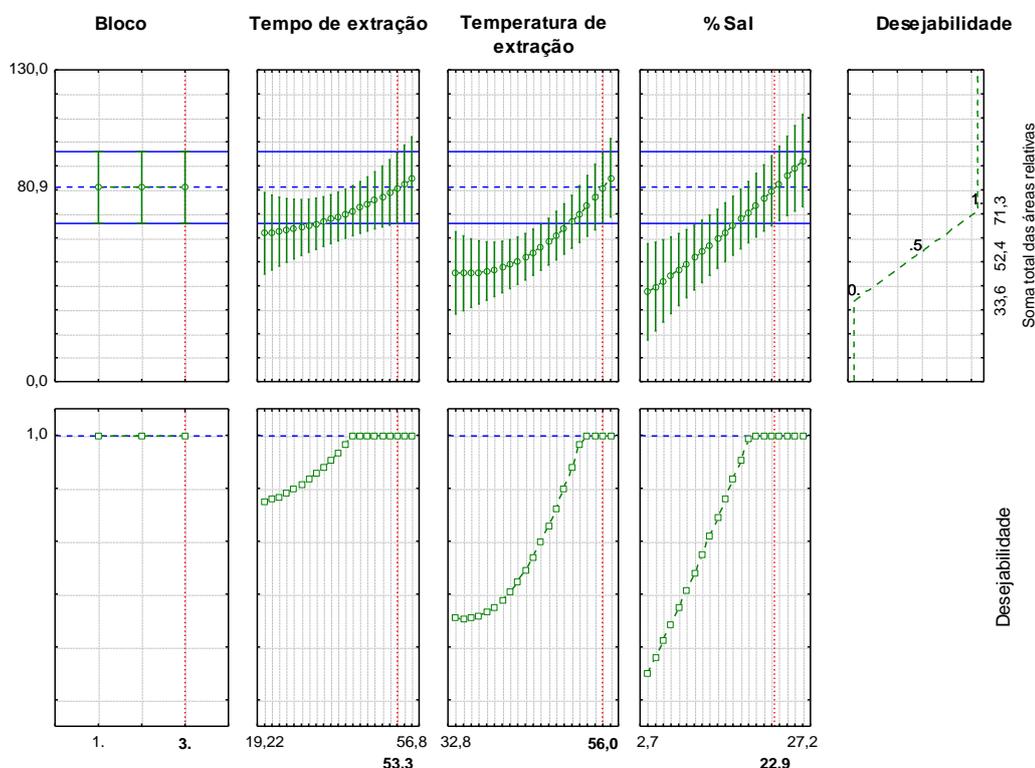
Figura 9.7. Comparação dos valores preditos e observados da variável soma total das áreas dos componentes.



Pela análise dos dados apresentados na Figura 9.7, é possível observar que não existe uma tendência na distribuição dos dados e estes ficaram próximos à linha diagonal que indica a igualdade entre os valores preditos e os observados, indicando que os resíduos se distribuem aleatoriamente.

Os resultados de determinação do ponto ótimo de extração para cada parâmetro, obtidos a partir da função desejabilidade, estão mostrados na Figura 9.8. No primeiro conjunto de gráficos na horizontal (Soma das áreas relativas) é possível observar as três linhas horizontais que representam os limites de confiança e o valor ótimo para a variável resposta, enquanto no segundo conjunto de gráficos (desejabilidade), a linha tracejada corresponde ao valor ótimo de desejabilidade encontrado. As linhas tracejadas na vertical representam o ponto ótimo dos parâmetros no ponto de máxima desejabilidade global, iguais a 56 °C para a temperatura, 53 minutos para o tempo de extração e 22,9% de sal adicionado à amostra.

Figura 9.8. Perfis dos valores preditos a partir da função desejabilidade da variável de resposta soma total da área relativa dos compostos.



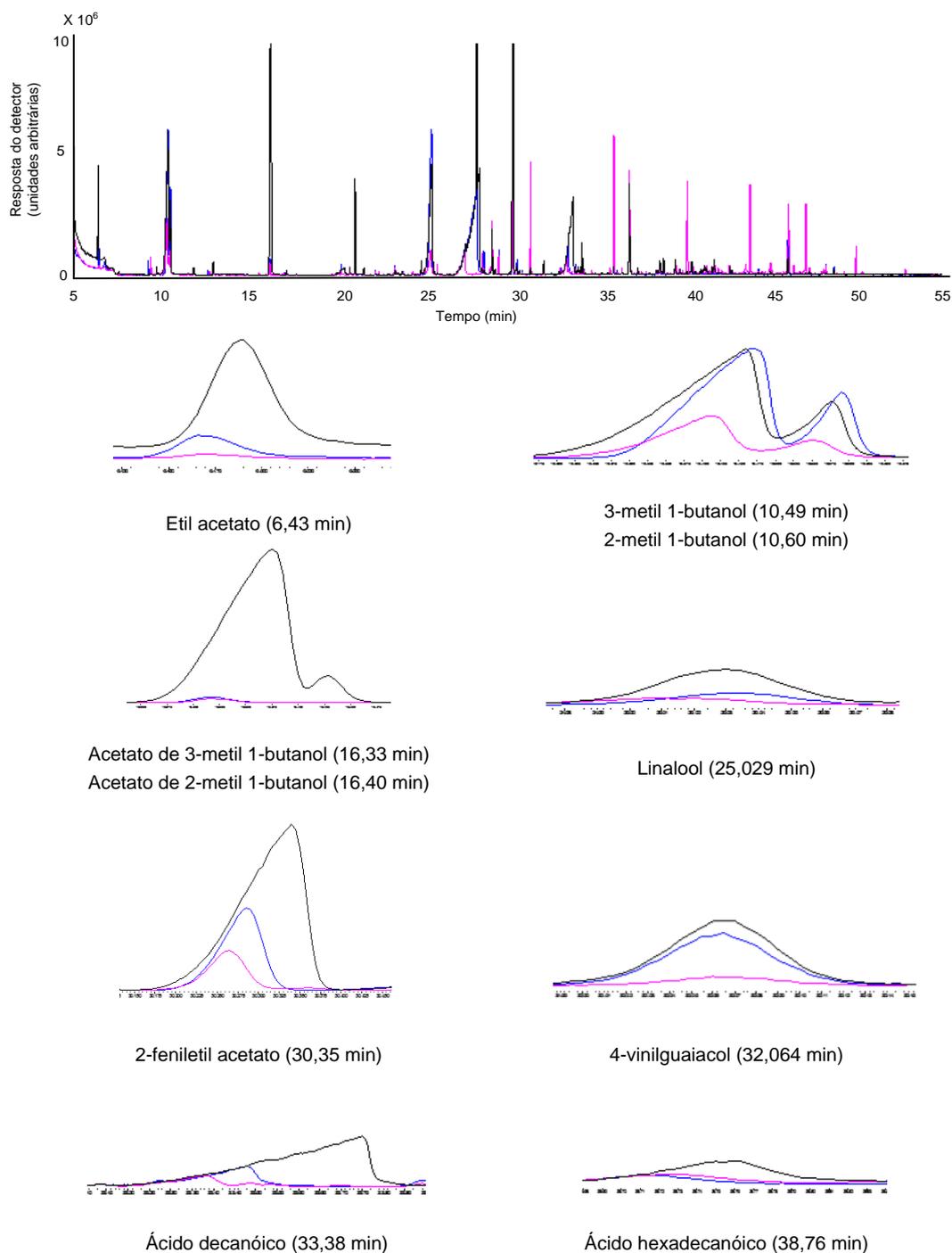
A repetibilidade do teste, avaliada a partir de cinco injeções da mesma amostra com condições de extração no ponto ótimo, mostrou alta variabilidade e diferença entre as classes de compostos. Foram verificados os seguintes desvios padrões relativos: 6% para álcoois, 9% para cetonas e ésteres, 11% para aromáticos, 21% para hidrocarbonetos, 27% para ácidos e 39% para terpenóides. Os valores estão acima daqueles encontrados na literatura para a mesma técnica (PINHO; FERREIRA; SANTOS, 2006; RODRIGUEZ-BENCOMO et al., 2012) e podem ser atribuídos a alguns fatores como a diminuição da sensibilidade do detector após as corridas realizadas do PCC e a geração de maior grau de ruído nas análises. De acordo com a *U.S. Food and Drug Administration* (1996) a razão sinal/ruído aceitável para estimar os limites de detecção de um analito é igual a 3 ou 2:1, enquanto para uma quantificação confiável a razão deve ser igual a 10:1. Como exemplo, as repetições no ponto ótimo com a corrida #10 do PCC podem ser comparadas pois elas possuem condições similares (alta temperatura e alto tempo de extração e alta concentração de NaCl). A corrida 10 apresentou 124 compostos filtrados, considerando similaridade com a biblioteca acima de 70% e razão sinal/ruído acima de 3, enquanto as corridas no ponto ótimo resultaram em apenas 36 compostos, sendo muitos deles

perdidos por causa da razão sinal/ruído abaixo de 3. A utilização de amostras reais na otimização e não de soluções padrões para otimização também pode induzir a erros maiores, uma vez que as injeções para cálculo de repetibilidade foram realizadas cinco dias após as injeções do último bloco do PCC, sendo possível a ocorrência de alterações na amostra.

Análise das amostras de cerveja

Apesar da limitação encontrada na etapa de verificação da repetibilidade, a detecção qualitativa dos aromas das amostras de cerveja antes e após o processo de desalcoholização e do experimento controle e a sua comparação pode ser realizada com relação a alguns compostos de importância para o aroma da cerveja. A Figura 9.9 mostra o cromatograma de uma das três injeções de cada uma das três amostras e uma ampliação para alguns componentes selecionados: o etil acetato, que confere aroma frutado e de solvente, os álcoois 3-metil-1-butanol e 2-metil-1-butanol, que conferem aroma de banana e de álcool, os ésteres acetato de 3-metil-1-butanol (isoamil acetato) e acetato de 2-metil-1-butanol (amil acetato ativo), que conferem aromas de banana, esterificado e solvente, o linalool, que contribui com aroma frutado e lupulado, o 2-fenil etilacetato, que confere com aroma adocicado, de rosas, mel e maçã, o 4-vinilguaiacol, que contribui com aroma defumado, e os ácidos decanóico e hexadecanóico, que conferem aroma caprílico (BAMFORTH, 2008; PREEDY, 2009).

Figura 9.9. Cromatograma das injeções de amostra de cerveja antes e após a etapa de desalcoolização e do experimento controle, e a ampliação sobre alguns compostos.



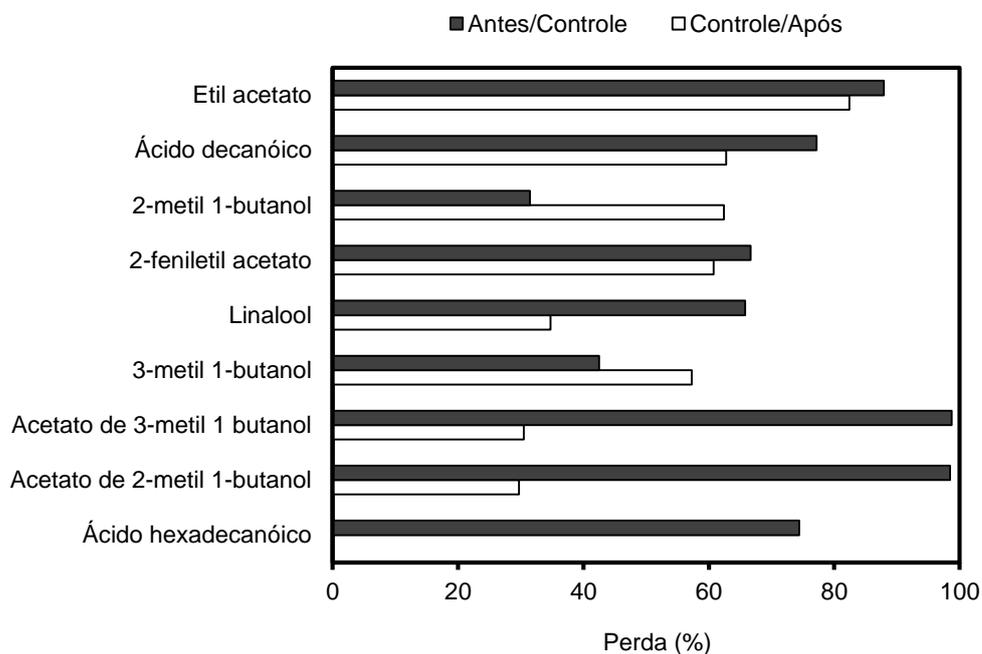
Legenda: linha preta corresponde à amostra de cerveja antes da desalcoolização; linha azul corresponde à amostra do experimento controle; linha rosa corresponde à amostra de cerveja após a desalcoolização.

Pela análise dos cromatogramas é possível observar uma diferença substancial entre os cromatogramas das amostras de cerveja analisadas. Para a maioria dos sinais representativos

dos componentes presentes na cerveja controle e depois da desalcoolização ocorreu redução na intensidade e na área do pico em comparação com a amostra antes da desalcoolização. Para os compostos apresentados no cromatograma, foi calculado o valor percentual de redução da área relativa, comparando a área relativa do composto na amostra do experimento controle com a amostra de cerveja antes da desalcoolização, e a área relativa do composto na amostra após a desalcoolização com a amostra do experimento controle. Assim, foi possível isolar a perda dos aromas devido à perda para o ambiente (Antes/Controle) e devido à desalcoolização (Controle/Após). Os valores são apresentados graficamente na Figura 9.10.

Os sinais acentuados nos tempos 31, 36, 40, 44, 47 e 50 minutos para a amostra de cerveja após a desalcoolização são correspondentes de siloxanos. Estes compostos podem ser provenientes de várias fontes, como as mangueiras utilizadas na unidade de osmose direta, da fibra utilizada na extração e da fase estacionária da coluna.

Figura 9.10. Perda percentual de compostos aromáticos específicos selecionados a partir do cromatograma.



Legenda: Antes/Controle corresponde à comparação das áreas relativas do composto na amostra antes da desalcoolização e na amostra do experimento controle (devido à perda para o ambiente); Controle/Após corresponde à comparação das áreas relativas do composto na amostra do experimento controle e na amostra após a desalcoolização (devido ao processo de desalcoolização).

Para os aromas tomados como exemplo, ocorreu pelo menos 25% de redução na área relativa dos sinais Antes/Controle, indicando que eles tiveram alta perda para o ambiente

durante o processo de desalcoolização. Apesar da utilização de temperatura de operação relativamente baixa (15 °C) e da adaptação de uma tampa no tanque de alimentação, o tempo de experimento demasiadamente longo foi responsável pela evaporação dos aromas que são altamente voláteis. Os ésteres apresentaram a maior perda, com o acetato de 3-metil 1-butanol e acetato de 2-metil 1-butanol chegando a quase 100%.

Vale ressaltar que a perda dos aromas devido ao processo de desalcoolização (Controle/Após) foi menor do que aquela ocorrida para o ambiente, com exceção dos álcoois 3-metil 1-butanol e 2-metil 1-butanol que apresentaram cerca de 60% de perda. A maior perda destes compostos com relação aos ésteres e ácidos durante a desalcoolização provavelmente está relacionada a sua afinidade com o etanol que está sendo removido no processo. Ainda, compostos com alto volume molar como o ácido hexadecanóico têm maior dificuldade de serem transportados através da membrana, o que se traduz em menor perda durante o processo.

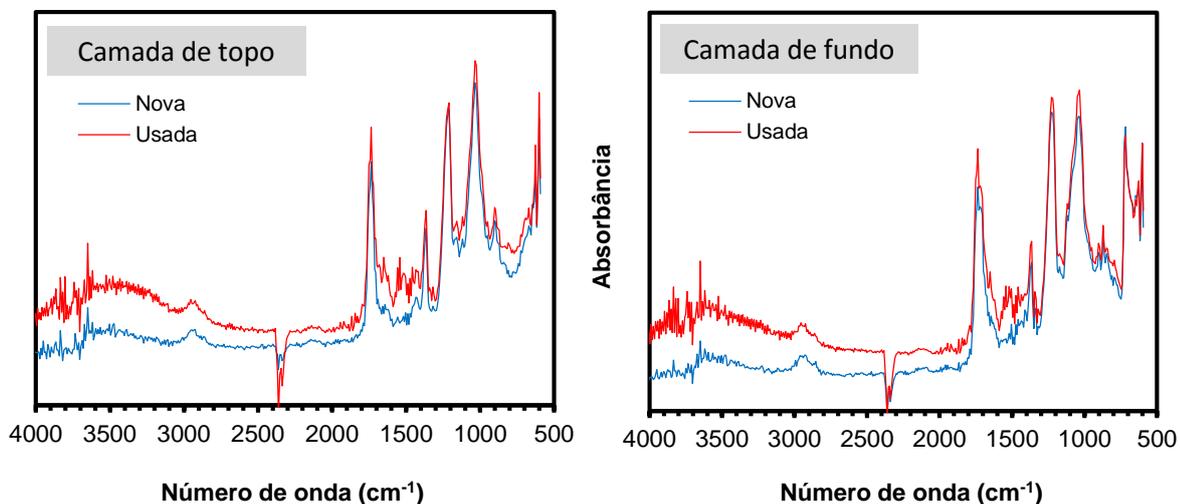
Diversos autores têm mostrado elevadas perdas de compostos de aroma ao utilizar membranas na desalcoolização de cerveja e atribuem as perdas à seletividade das membranas. Kavanagh *et al.* (1991) e Stein (1993) reportaram perdas acima de 70% para álcoois superiores e acima de 80% para ésteres ao utilizar osmose inversa para desalcoolizar cerveja, enquanto Liguori *et al.* (2015) verificaram a perda de 77% para os álcoois e de 99% para os ésteres ao utilizar destilação osmótica. Entretanto, nenhum dos autores demonstrou a realização de experimentos controle ou descreveu suficientemente bem o procedimento e a unidade experimental utilizados, para que fosse possível a verificação real da perda dos aromas devido ao processo de desalcoolização.

9.4.4 Caracterização das membranas após o processo de desalcoolização

Na caracterização das membranas quanto ao desempenho hidráulico após a desalcoolização, os fluxos médios observados para duas amostras de membranas foram iguais a $11,9 \pm 0,7 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e $5,6 \pm 0,9 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ para o fluxo permeado de água e para o fluxo inverso de sal, respectivamente. Os valores médios de fluxos antes e após a desalcoolização são estatisticamente iguais considerando um nível de significância de 95% (teste t-student). Esse resultado que indica que o enxágue com água deionizada por uma hora, após a desalcoolização, foi suficiente para limpar a membrana e que a etapa de desalcoolização não promoveu alteração relevante na membrana a ponto de afetar o desempenho hidráulico das amostras. O primeiro fato pode ser suportado por dados da literatura que mostram que um enxágue simples com água

por 15 min na velocidade tangencial de 21 cm s^{-1} e temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ é suficiente para recuperar mais de 96% do fluxo permeado de membranas incrustadas por agentes orgânicos e inorgânicos (MI; ELIMELECH, 2010a, 2010b). O segundo fato é confirmado pela análise da estrutura química de uma das amostras que não foi caracterizada quanto ao desempenho hidráulico após a desalcoolização para que a análise de FTIR pudesse ser realizada, conforme espectrogramas apresentados na Figura 9.11.

Figura 9.11. Espectrogramas de FTIR das camadas de topo e de fundo de membranas de CTA novas e usadas na desalcoolização de cerveja.



A comparação dos sinais das amostras de membrana nova e usada na desalcoolização, tanto da camada de topo como da camada de fundo, assegura que não houve alteração relevante na estrutura química da membrana e a inexistência de algum componente proveniente do processo de desalcoolização que poderia ter se depositado sobre a membrana. Os principais picos observados nessa análise são iguais aos verificados no estudo de caracterização das membranas (Capítulo 4), com pequenas diferenças na característica dos cromatogramas devido às características dos equipamentos utilizado nas análises, como por exemplo, o pico negativo em 2340 cm^{-1} presente nos cromatogramas da Figura 9.11, causado pelo dióxido de carbono presente no ar (STUART, 2004).

Conclusões

Este trabalho demonstrou que a osmose direta quando realizada no modo diafiltração pode ser utilizada para a obtenção de cerveja sem álcool. Foram necessárias 11 diluições para

reduzir o teor alcoólico da cerveja dos 5% vol. iniciais para 0,5% vol., mas esse número pode ser reduzido aumentando a área de membrana e o fator de concentração volumétrico da etapa de concentração. A turbidez, a concentração de magnésio e o perfil de compostos de aroma foram alterados consideravelmente, o que pode ser desfavorável para as características organolépticas do produto. Além disso, foi verificada elevada perda de compostos aromáticos para o ambiente, o que pode ser reduzido melhorando e adaptando a unidade de osmose direta. Sugere-se a utilização de componentes específicos para alimentos e tanques completamente fechados e isolados do ambiente. Não foram observadas alterações relevantes nas características das membranas devido ao processo de desalcoolização, sugerindo que uma simples limpeza da membrana com água em intervalos regulares pode ser suficiente para manter o desempenho da membrana.

Agradecimentos

O autor agradece aos bolsistas de iniciação científica Lucas M. Gabe e Mateus B. Motke pelo auxílio prestado no laboratório. À Dra. Érica A. Souza Silva pela valiosa contribuição e ensinamentos sobre GCMS e SPME e à Professora Claudia A. Zini do Instituto de Química da UFRGS pela disponibilidade do equipamento e material utilizados na análise dos aromas. Agradece também à Professora Annelise Alves do Laboratório de Cerâmica da UFRGS pelas análises de FTIR e ao CNPq, à CAPES e à FAPERGS pelo apoio financeiro.

Referências

- AMBROSI, A.; CARDOZO, N. S. M.; TESSARO, I. C. Membrane Separation Processes for the Beer Industry: a Review and State of the Art. **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, n. 4, p. 921–936, 2014.
- BALDASSO, C.; BARROS, T. C. C.; TESSARO, I. C. C. Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration. **Desalination**, v. 278, n. 1–3, p. 381–386, 2011.
- BAMFORTH, C. W. **Beer: A quality perspective (Handbook of Alcoholic Beverages)**. 1 ed. California: Academic Press, 2008.
- BOUCKLEY, B. **Mintel: big brewers should target non-alcoholic beer sweet spot in Europe**. Disponível em: <<http://www.beveragedaily.com/Markets/Mintel-Big-brewers-should-target-non-alcoholic-beer-sweet-spot>>. Acesso em 1 jan. 2015.

- BRÁNYIK, T. et al. A review of methods of low alcohol and alcohol-free beer production. **Journal of Food Engineering**, v. 108, n. 4, p. 493–506, 2012.
- BRIGGS, D. E. et al. **Brewing: Science and Practice**. 1a ed. Boca Raton: CRC Press Inc., 2004.
- BUIATTI, S. Beer composition: an overview. Em: PREEDY, V. R. (Ed.). **Beer in Health and Disease Prevention**. London, UK: Elsevier Inc., 2009. p. 213–225.
- CATARINO, M. et al. Alcohol Removal From Beer by Reverse Osmosis. **Separation Science and Technology**, v. 42, n. 13, p. 3011–3027, 2007.
- CATARINO, M.; MENDES, A. Non-alcoholic beer - A new industrial process. **Separation and Purification Technology**, v. 79, n. 3, p. 342–351, 2011.
- CATH, T. Y.; CHILDRESS, A. E.; ELIMELECH, M. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. **Journal of Membrane Science**, v. 281, p. 70–87, 2006.
- CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. 2 ed. CRC Press, 1998.
- DA SILVA, G. C. et al. Method development by GC-ECD and HS-SPME-GC-MS for beer volatile analysis. **Food Chemistry**, v. 167, p. 71–77, 2015.
- GARCIA-CASTELLO, E. M.; MCCUTCHEON, J. R. Dewatering press liquor derived from orange production by forward osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 372, n. 1-2, p. 97–101, 2011.
- GARCIA-CASTELLO, E. M.; MCCUTCHEON, J. R.; ELIMELECH, M. Performance evaluation of sucrose concentration using forward osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 338, n. 1-2, p. 61–66, 2009.
- GIONFRIDDO, E.; SOUZA-SILVA, É. A.; PAWLISZYN, J. Headspace versus Direct Immersion Solid Phase Microextraction in Complex Matrixes: Investigation of Analyte Behavior in Multicomponent Mixtures. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 16, p. 8448–8456, 2015.
- GIRARD, J.-M. et al. **Dealcoholizing method**. Switzerland, 1991.
- HUGHES, P. S.; BAXTER, E. D. **Beer: Quality, safety and nutritional aspects**. 1 ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2001.

KAVANAGH, T. E. et al. Volatile flavor compounds in low alcohol beers. *Technical Quarterly – Master Brewers Association of the Americas*, v. 28, n. 3, p. 111–118, 1991.

LIGUORI, L. et al. Production and characterization of alcohol-free beer by membrane process. *Food and Bioproducts Processing*, v. 94, p. 158–168, 2015.

MAGDASSI, S. (ED.). **Surface activity of proteins - Chemical and Physicochemical modifications**. New York, NY: Marcel Dekker Inc., 1996.

MARTINS, C. et al. Insights on beer volatile profile: Optimization of solid-phase microextraction procedure taking advantage of the comprehensive two-dimensional gas chromatography structured separation. *Journal of Separation Science*, v. 38, n. 12, p. 2140–2148, 2015.

MCCUTCHEON, J. R.; MCGINNIS, R. L.; ELIMELECH, M. A novel ammonia—carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process. *Desalination*, v. 174, n. 1, p. 1–11, abr. 2005.

MI, B.; ELIMELECH, M. Organic fouling of forward osmosis membranes: Fouling reversibility and cleaning without chemical reagents. *Journal of Membrane Science*, v. 348, n. 1-2, p. 337–345, 2010a.

MI, B.; ELIMELECH, M. Gypsum Scaling and Cleaning in Forward Osmosis: Measurements and Mechanisms. *Environmental Science and Technology*, v. 44, n. 6, p. 2022–2028, 2010b.

MONTANARI, L. et al. Production of alcohol-free beer. Em: PREEDY, V. R. (Ed.). **Beer in Health and Disease Prevention**. Burlington, MA, MA: Elsevier Inc., 2009. p. 61–75.

PARKER, D. K. Beer: production, sensory characteristics and sensory analysis. Em: *Alcoholic Beverages*. Elsevier, 2012. p. 133–158.

PAWLISZYN, J. **Handbook of Solid Phase Microextraction**. Chemical Industry Press, 2009.

PETROTOS, K. B.; QUANTICK, P. C.; PETROPAKIS, H. Direct osmotic concentration of tomato juice in tubular membrane - module configuration. II. The effect of using clarified tomato juice on the process performance. v. 160, p. 171–177, 1999.

PETROTOS, K. B.; QUANTICK, P.; PETROPAKIS, H. A study of the direct osmotic concentration of tomato juice in tubular membrane - module configuration. I. The effect of certain basic process parameters on the process performance. v. 150, 1998.

- PILIPOVIK, M. V.; RIVEROL, C. Assessing dealcoholization systems based on reverse osmosis. **Journal of Food Engineering**, v. 69, n. 4, p. 437–441, 2005.
- PINHO, O.; FERREIRA, I. M. P. L. V. O.; SANTOS, L. H. M. L. M. Method optimization by solid-phase microextraction in combination with gas chromatography with mass spectrometry for analysis of beer volatile fraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1121, n. 2, p. 145–153, 2006.
- PREEDY, V. **Beer in Health and Disease Prevention**. 1 ed. London: Elsevier Inc., 2009.
- PRIEST, F. G.; STEWART, G. G. (EDS.). **Handbook of Brewing**. 2 ed. Boca Raton: CRC Press Inc., 2006.
- REN, J.; MCCUTCHEON, J. R. A new commercial thin film composite membrane for forward osmosis. **Desalination**, v. 343, p. 187–193, 2014.
- RIU-AUMATELL, M. et al. Assessment of the aroma profiles of low-alcohol beers using HS-SPME-GC-MS. **Food Research International**, v. 57, p. 196–202, 2014.
- RODRIGUEZ-BENCOMO, J. J. et al. Optimization of a HS-SPME-GC-MS Procedure for Beer Volatile Profiling Using Response Surface Methodology: Application to Follow Aroma Stability of Beers Under Different Storage Conditions. **Food Analytical Methods**, v. 5, n. 6, p. 1386–1397, 2012.
- SHAFFER, D. L. et al. Forward osmosis: Where are we now? **Desalination**, 2014.
- SOUZA-SILVA, É. A.; PAWLISZYN, J. Optimization of Fibre Coating Structure Enables Direct Immersion Solid Phase Microextraction and High Throughput Determination of Complex Samples Supplementary Information. **Analytical Chemistry**, v. 84, p. 6933–6938, 2012.
- SOUZA-SILVA, É. A.; PAWLISZYN, J. Direct immersion solid-phase microextraction with matrix-compatible fiber coating for multiresidue pesticide analysis of grapes by gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry (DI-SPME-GC-ToFMS). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, n. 18, p. 4464–4477, 2015.
- STEIN, W. Dealcoholization of beer. *Technical Quarterly – Master Brewers Association of the Americas*, v. 30, n. 2, p. 54–57, 1993.
- STUART, B. H. **Infrared spectroscopy: fundamentals and applications**. [s.l.] Wiley, 2004.

US FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Guidance for industry - Q2B validation of analytical procedures: methodology**. EUA: [s.n.].

VAN DER SMAN, R. G. M. et al. Review of hypotheses for fouling during beer clarification using membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 396, n. 0, p. 22–31, 2012.

ZHAO, H. et al. Diafiltration process on xylo-oligosaccharides syrup using nanofiltration and its modelling. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 47, n. 1, p. 32–39, 14 2012.

ZUFALL, C.; WACKERBAUER, K. The dealcoholization of beer by dialysis – influencing beer quality by process engineering. **Monatsschrift fuer Brauwissenschaft**, v. 53, p. 164–179, 2000.

Página deixada em branco intencionalmente.

CAPÍTULO 10

Considerações finais

Este capítulo retoma as principais conclusões obtidas nos estudos realizados nesta tese e as compara com a finalidade de discutir e obter conclusões mais claras e precisas, principalmente no que diz respeito à utilização da técnica de osmose direta para a desalcoolização de cervejas. Após a discussão, são apresentadas as conclusões finais e as sugestões para trabalhos futuros.

10.1 Discussão geral dos resultados e implicações do uso da osmose direta na desalcoolização de cerveja

Este trabalho teve como objetivo principal a avaliação e a definição da possibilidade de utilizar a técnica de osmose direta na desalcoolização de cervejas. Por se tratar de uma técnica relativamente recente na indústria e nunca ter sido abordada em tal aplicação, a maioria dos estudos da tese foi realizada com soluções aquosas contendo etanol em concentrações semelhantes às encontradas em cervejas comerciais para definir os parâmetros que teriam influência sobre o transporte de componentes através da membrana.

Inicialmente, o trabalho procurou responder a primeira questão de pesquisa (“Quais são as principais características das membranas comerciais de osmose direta?”) e determinou as características das membranas produzidas pela *Hydration Technologies and Innovations* (HTI, EUA). É importante salientar que ao longo do desenvolvimento desta tese, outras empresas passaram a produzir membranas de osmose direta e a HTI passou a ser a empresa *Fluid Technology Solutions* (FTS, EUA). No estudo de caracterização das membranas, foi verificado

que a membrana de triacetato de celulose (CTA-ES da HTI), desenvolvida especialmente para minimizar os efeitos de polarização por concentração da osmose direta, realmente tem morfologia diferenciada por utilizar uma malha tecido embebida na camada seletiva da membrana. Apesar de apresentar permeância hidráulica cerca de quatro vezes menor que a membrana tipo TFC, a membrana CTA tem maior rejeição salina e menor grau de hidrofobicidade, características de interesse para a desalcoolização. A escolha foi suportada no estudo que comparou as duas membranas comerciais na remoção de etanol, uma vez que a membrana CTA apresentou menor rejeição ao etanol do que a TFC.

O segundo estudo demonstrou que as principais condições de operação – concentração e temperatura da solução osmótica e velocidade tangencial de escoamento – têm influência sobre o processo de remoção de etanol de soluções aquosas e que essas condições podem ser otimizadas para se obter um maior rendimento no processo de desalcoolização de bebidas. Os maiores efeitos que as condições de operação estudadas têm sobre o desempenho do processo estão relacionados à modificação da diferença de pressão osmótica (e conseqüentemente da força motriz) e à modificação dos efeitos de camada limite sobre a membrana, corroborando com resultados observados na literatura (BABU; RASTOGI; RAGHAVARAO, 2006; LAY et al., 2012; YOU et al., 2012).

Foi observado que um melhor desempenho na remoção de etanol (alto fluxo permeado total e de etanol e baixo fluxo inverso de soluto) é obtido com a utilização da concentração de soluto e da temperatura da solução osmótica elevados e uma velocidade de escoamento intermediária. Porém, os valores das variáveis independentes encontrados na otimização correspondem aos valores adequados dentro das faixas de operação avaliadas, e não exatamente ao ponto ótimo. Isso ocorre porque, observando os resultados apresentados no estudo (Capítulo 5), entende-se haveria melhoria no desempenho do processo ao aumentar a concentração e a temperatura da solução osmótica. Aumentar a concentração de cloreto de sódio não é possível porque o máximo valor estudado (310 g L^{-1}) está muito próximo do limite de saturação do soluto (a $20 \text{ }^\circ\text{C}$). Do mesmo modo, o uso de alta temperatura da SO poderia ter o mesmo efeito dos processos convencionais térmicos de desalcoolização provocando alterações nas características do produto. Dessa forma, a utilização de outro soluto em concentração que resulta em diferença de pressão osmótica maior que a obtida com cloreto de sódio foi uma das opções investigadas no estudo do Capítulo 6.

O ponto de velocidade tangencial de escoamento mais adequado possui um valor intermediário dentro da faixa estudada, uma vez que existe elevado fluxo inverso de soluto para altas velocidades. Se outro soluto de menor difusividade através da membrana ou membranas de maior rejeição forem utilizados, o aumento da velocidade será benéfico para o processo, porque irá aumentar o fluxo de etanol e minimizar o acúmulo de solutos da cerveja sobre a superfície da membrana. Por isso, seria interessante otimizar esta variável para cada soluto utilizado. É importante lembrar que o fluxo inverso de soluto (NaCl) obtido nesse estudo chegou a $5,4 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ com a menor velocidade de escoamento ($1,3 \text{ cm s}^{-1}$), enquanto na desalcoolização de cerveja, mesmo usando velocidade de 25 cm s^{-1} , o fluxo inverso de soluto (MgCl_2) não passou dos $5,0 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. O menor fluxo inverso de soluto durante a desalcoolização se deve à menor diferença de concentração entre os dois lados da membrana em comparação com o experimento de remoção de etanol, uma vez que a alimentação (cerveja) possui elevada quantidade de sais. O fluxo de etanol obtido nesse estudo, que variou entre $0,4$ e $0,7 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, pode ser comparado com trabalhos de pesquisadores que usaram outras técnicas com membranas para remover o etanol de soluções aquosas. Verhoef *et al.* (2008) observaram fluxos de etanol entre $0,2$ e $0,5 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ao utilizar pervaporação para remover etanol de soluções aquosas contendo 5% vol. de etanol em temperaturas de 23 a 44 °C. Lewandowicz *et al.* (2011) verificaram fluxos médios de $1,3 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ao utilizar destilação com membranas para remover etanol de soluções aquosas contendo 12,4% vol. de etanol e diferença de temperatura entre alimentação e permeado igual a 15 °C. Catarino *et al.* (2007) obtiveram fluxos entre $0,2$ e $0,7 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ na desalcoolização de cerveja (de 5,5% vol. de etanol para 0,5% vol.) usando osmose inversa e diafiltração com pressão hidráulica variando entre 20 e 40 bar, temperatura de alimentação entre 5 e 20 °C e vazões de escoamento entre 2,0 e $7,0 \text{ L min}^{-1}$.

Ainda, os resultados do segundo estudo mostraram que existe concentração de etanol na solução de alimentação ao atingir fatores de concentração volumétricos elevados, uma vez que a água permeia preferencialmente através da membrana. Esse resultado está associado diretamente com a seletividade da membrana ao etanol. Para promover uma real redução no teor de etanol de uma cerveja sendo desalcoolizada, é necessário retornar o volume da solução ao valor inicial, retornando também à concentração inicial os outros componentes que não permearam a membrana durante o processo. Com o segundo estudo foram respondidas às

questões: “É possível remover etanol de soluções aquosas usando a técnica de OD? e “Como as condições de operação influenciam o desempenho do processo?”.

A terceira questão (“Qual a influência que agentes (solutos) orgânicos e inorgânicos têm sobre o processo?”) foi abordada no estudo sobre o uso de diferentes agentes osmóticos na remoção de etanol de soluções aquosas. Teoricamente, solutos orgânicos de alto volume molar teriam baixo transporte pela membrana. Entretanto, foi observado que o fluxo inverso de soluto da sacarose e da glicose são comparáveis aos fluxos obtidos pelo cloreto de sódio e pelo cloreto de magnésio. Os agentes orgânicos promoveram uma fração maior de etanol no permeado em comparação com os agentes inorgânicos, mas o tempo de processamento para obter o mesmo fator de concentração volumétrico é praticamente o dobro por causa do menor fluxo permeado total. Para reduzir o tempo de processamento, o cloreto de magnésio na concentração de 1,5 M foi escolhido para a desalcoolização da cerveja, uma vez que forneceu fluxo inverso 50% menor que o cloreto de sódio e possibilitou obter fluxo permeado total 10% maior. Cabe salientar que a escolha do agente osmótico depende também de fatores como a disponibilidade e o custo, além daqueles comentados no estudo, por isso para uma escolha definitiva, esses fatores devem ser considerados na análise.

O quarto estudo foi realizado para responder às questões “Como as membranas comerciais de osmose direta se comportam ao serem utilizadas para a remoção de etanol de soluções aquosas?” e “Qual tipo de membrana seria mais apropriado para a desalcoolização de cervejas?”. No estudo, foi comprovado o menor fluxo inverso de soluto da membrana CTA, além de ter sido verificado uma maior relação etanol/água extraída da solução de alimentação por causa da sua menor rejeição ao etanol.

A existência de apenas dois tipos de membranas comerciais de osmose direta e o seu desenvolvimento e fabricação direcionados a aplicações especificamente relacionadas à recuperação/extração de água limita a escolha das membranas para outras aplicações com objetivos diferentes. Dessa forma, o desenvolvimento de membranas com características que permitam um transporte maior de etanol com relação à água e com maior rejeição aos solutos da solução osmótica tem grande importância para o aprimoramento da técnica, mas esse não é o objetivo deste trabalho. Uma vez que a membrana de triacetato de celulose (CTA) apresentou menor rejeição ao etanol (relacionado ao menor grau de hidrofiliabilidade) e menor fluxo inverso

de soluto (relacionado à maior rejeição salina), ela foi escolhida frente à de poliamida aromática (TFC) para os outros estudos apresentados nesta tese.

A questão relacionada aos efeitos do pH sobre o processo foi respondida no quinto estudo deste trabalho, no qual foi verificado que diferentes valores de pH da solução osmótica não promoveram alterações significativas no fluxo permeado total e de etanol obtidos. Entretanto, é possível que para um tempo muito maior de uso da membrana, alterações na estrutura química devido à presença do etanol ou por causa de soluções com pH próximos aos limites de uso da membrana ocorram, por isso é aconselhável operar o sistema com soluções que tenham pH dentro da faixa recomendada pelo fabricante.

Uma cerveja tradicional estilo *Pilsen* tem geralmente pH igual a 4,5, e a presença de diversos componentes, entre eles sais e ácidos fracos, faz dela um sistema tampão. A capacidade de uma cerveja permanecer com o pH inalterado durante o processo de desalcoolização usando a osmose direta irá depender diretamente da quantidade de outros componentes que são acrescentados à cerveja, nesse caso, aqueles provenientes da solução osmótica utilizada. Uma variação brusca do pH pode levar à precipitação de solutos sobre a membrana formando incrustações, principalmente se a cerveja não tiver sido filtrada antes da desalcoolização. Apesar de não ter sido avaliado o efeito do pH da solução osmótica diretamente sobre a remoção de etanol da cerveja, foi possível prever que uma solução osmótica tamponada em pH próximo a 4,5 seria a melhor escolha, pois, desta forma, todos solutos permanecem solubilizados e evitaria a precipitação de algum soluto ou até mesmo alterações nas características da cerveja.

Finalmente, no último estudo desta tese foi efetivamente realizada a desalcoolização de uma cerveja comercial. Foi observado que o fluxo permeado total foi levemente reduzido comparando com o estudo de remoção de etanol de soluções aquosas, indicando que a alta concentração de componentes da cerveja e sua maior viscosidade afetaram os efeitos de camada limite. A formação de incrustação sobre a membrana foi descartada, porque não foram detectadas variações na estrutura química da membrana ou a presença de grupamentos químicos diferentes daqueles encontrados na própria estrutura da membrana na análise de FTIR. Considera-se o desempenho obtido no processo como razoável, uma vez que foi necessária uma quantidade elevada de etapas de diafiltração (11 etapas de concentração e uma última diluição final para o volume inicial) para reduzir o teor de etanol de 5% vol. para 0,5% vol. Entretanto, a pequena área de membrana utilizada no estudo é responsável por este desempenho. Ainda, a

cerveja desalcoolizada sofreu alterações na turbidez, na condutividade elétrica e no perfil de compostos aromáticos, parâmetros que afetam diretamente a qualidade organoléptica da cerveja. Para evitar alterações na turbidez sugere-se que a desalcoolização seja realizada anteriormente à filtração da cerveja, mas estudos devem ser realizados para verificar o comportamento da desalcoolização com cervejas não clarificadas. O aumento da condutividade elétrica da cerveja está diretamente relacionado ao fluxo inverso de cloreto de magnésio, que pode ser minimizado utilizando membranas com maior rejeição salina. A rejeição salina da membrana CTA, igual a 96%, é muito menor do que a seletividade das atuais membranas de Osmose Inversa que possuem seletividade acima de 99%. Entretanto estas não devem ser utilizadas na osmose direta devido ao fenômeno de polarização por concentração interna que ocorre na camada suporte de não tecido. Ainda, como alternativa, pode-se sugerir o uso de combinações de agentes osmóticos e até mesmo misturas com componentes benéficos para a cerveja, como compostos nutracêuticos e antioxidantes.

A perda considerável de aromas para o ambiente pode ser evitada ao utilizar uma área de membrana maior para reduzir o tempo de experimento e ao utilizar um sistema de desalcoolização completamente fechado. Para reduzir a perda de aromas durante a desalcoolização, a adição de compostos específicos na solução osmótica pode ser realizada de forma a reduzir a sua diferença de concentração entre os lados da membrana.

10.2 Conclusões

Este trabalho demonstrou que é possível utilizar a técnica de osmose direta para a remoção de etanol de soluções aquosas e compreende-se que a desalcoolização de cervejas é apenas uma das possíveis aplicações da tecnologia.

Foi possível verificar as principais características morfológicas, químicas e de desempenho hidráulico de membranas comerciais de osmose direta de triacetato de celulose e de poliamida aromática. Ainda, a influência de condições de operação sobre o processo de remoção de etanol de soluções aquosas foi avaliada, tendo sido definido que altas concentrações, altas velocidades de escoamento e altas temperaturas levaram ao aumento do fluxo permeado total e do fluxo inverso de soluto. Apenas variações na velocidade e na temperatura provocaram alterações no fluxo de etanol, além da diferença de concentração desse componente entre os lados da membrana. As variáveis de processo também foram afetadas

pelas características da membrana, como a rejeição salina, a rejeição ao etanol, a estrutura da membrana, entre outras.

A obtenção de cerveja sem álcool a partir de uma cerveja tradicional alcoólica foi realizada utilizando o modo diafiltração, no qual 11 etapas de concentração foram utilizadas para reduzir o teor de etanol de 5% vol. para 0,5% vol. Apesar das características da cerveja sem álcool obtida terem sido diferentes da cerveja tradicional, foram destacados alguns pontos passíveis de melhoria, o que permite a continuação de estudos na área.

10.3 Contribuição científica e social

A tese de doutorado, realizada no período de 48 meses, permitiu até o mês de março de 2016, a participação em congressos na área de tecnologia de membranas e de alimentos, a realização de doutorado sanduíche e a publicação de um artigo em revista internacional de alto fator de impacto. As principais contribuições do trabalho com relação à inovação científica estão relacionadas diretamente ao estudo aprofundado da técnica de osmose direta e a sua possibilidade de aplicação na remoção de etanol de soluções aquosas.

Os seguintes trabalhos e orientações foram realizados:

1. *International Nonthermal Food Processing Workshop (2013)*

- Apresentação oral para abertura da sessão de pôsteres.
- Apresentação do pôster “*Ethanol removal from diluted aqueous solutions by forward osmosis*”, de autoria de Alan Ambrosi, Nilo Sérgio Medeiros Cardozo e Isabel Cristina Tessaro.

2. *Food Bioprocess and Technology (2014)*

- Artigo de revisão intitulado “*Membrane separation processes for the beer industry - a review and state of the art*” de autoria de Alan Ambrosi, Nilo Sérgio Medeiros Cardozo e Isabel Cristina Tessaro.

3. *Doutorado sanduíche (2014)*

- O doutorado sanduíche foi realizado no Departamento de Engenharia Química e Biomolecular da *University of Connecticut* (EUA) sob orientação do Prof. Jeffrey R. McCutcheon, pelo período de oito meses.

4. North American Membrane Society (2015)

- Apresentação do pôster “*Influence of different osmotic agents on ethanol removal from dilute solutions by forward osmosis*” de autoria de Alan Ambrosi, Guilherme L. Correa, Natieli S. de Vargas, Lucas M. Gabe, Nilo Sérgio M. Cardozo e Isabel Cristina Tessaro.

- Apresentação oral “*Evaluation of the effect of osmotic pressure difference on the ethanol removal from dilute solutions using forward osmosis*”, de autoria de Alan Ambrosi, Jeffrey R. McCutcheon, Nilo Sérgio M. Cardozo e Isabel Cristina Tessaro. Premiado com *Elias Klein Travel Award 2015*.

5. Les Doctoriales Brasil (2015)

- Apresentação do pôster “Desalcoolização de cerveja por osmose direta”, de autoria de Alan Ambrosi, Nilo Sérgio M. Cardozo e Isabel Cristina Tessaro. Premiado como segundo melhor pôster.

6. Orientação de trabalhos de conclusão de curso

- Orientação do aluno de graduação Guilherme Lopes Corrêa (2014).

- Orientação do aluno de graduação Bruno Souza de Souza (2015).

7. Orientação de Bolsas de Iniciação Científica

- Orientação da aluna de graduação Natiéli Souza de Vargas (2012-2014).

- Orientação do aluno de graduação Lucas Martim Gabe (2014-2016).

- Orientação do aluno de graduação Mateus Berno Motke (2015-2016).

O estudo apresentado nesta tese tem alta relevância para a ciência e para o setor industrial, pois trata de forma inédita a remoção de etanol de soluções aquosas pela tecnologia de membranas que é a mais antiga conhecida, mas que apenas nos últimos anos tem obtido viabilidade técnica na recuperação de água de fontes altamente impuras. O trabalho traz contribuição também para a sociedade, sugerindo uma alternativa ao consumo de cervejas alcoólicas em um tempo em que o álcool é um problema de saúde pública mundial.

10.4 Sugestões para trabalhos futuros

Vários aspectos interessantes foram levantados durante o desenvolvimento da tese, que por serem paralelos ao objetivo principal do trabalho, não foram avaliados nesse momento. Sugere-se a complementação do estudo com os seguintes trabalhos:

- desalcoolizar cervejas não clarificadas para avaliar a influência direta do *fouling* causado por componentes da cerveja, como as β -glucanas;
- utilizar membranas de nanofiltração e de osmose inversa que tenham características específicas para a separação de sistemas não aquosos na desalcoolização de cervejas;
- avaliar o processo de desalcoolização de cervejas por osmose direta utilizando membranas com maior rejeição salina;
- utilizar um módulo de membranas com maior área de permeação para reduzir o tempo de desalcoolização e sistema completamente fechado para evitar a perda de compostos aromáticos para o ambiente;
- estudar os efeitos do dióxido de carbono de cervejas sobre o processo de desalcoolização usando a osmose direta;
- utilizar a análise de potencial zeta para verificar a carga superficial das membranas e relacionar com o transporte dos solutos e espectroscopia de absorção atômica das soluções de alimentação e osmótica para consolidar os valores de fluxo de soluto encontrados;
- estudar técnicas para a recuperação da solução osmótica ou a utilização de soluções osmóticas específicas que não precisem de regeneração;
- estudar a desalcoolização de vinho e a remoção de etanol de caldos fermentativos para a produção de biocombustível;
- realizar análise econômica do método proposto.

Página deixada em branco intencionalmente.

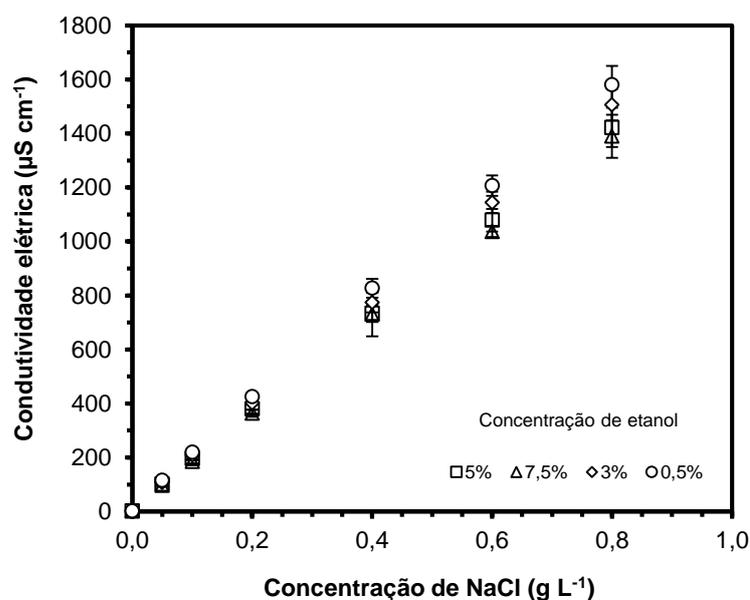
APÊNDICE A

Este apêndice apresenta as curvas de calibração utilizadas no método adotado para determinar a concentração de cloreto de sódio e de etanol presente nas soluções de alimentação utilizadas nos experimentos do estudo do Capítulo 5.

Dependência da condutividade elétrica com a concentração de etanol e de cloreto de sódio

Para determinar a concentração de NaCl da solução de alimentação durante a etapa de remoção de etanol, a condutividade elétrica da solução foi constantemente medida e convertida para concentração de sal na solução a partir de uma curva de calibração. Uma vez que a concentração de etanol varia ao longo do tempo de experimento e não foi acompanhada “*on line*”, inicialmente, foi avaliada a dependência da condutividade elétrica da solução com a presença de etanol para soluções contendo 0,5, 3,0, 5,0 e 7,5% vol. de etanol e 0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,6 e 0,8 g L⁻¹ de NaCl. A Figura A.1 apresenta as curvas de calibração obtidas. Cada ponto representa a média da condutividade elétrica de três soluções preparadas com o desvio padrão.

Figura A.1. Dependência da condutividade elétrica com a concentração de cloreto de sódio e de etanol na solução.



A dependência da condutividade elétrica com a concentração de NaCl é linear e diretamente proporcional e diminui com o aumento da concentração de etanol na solução. Um

teste estatístico de *Tukey* foi realizado para comparar as médias de cada concentração de sal com nível de significância de 95%, mostrado na Tabela A.1.

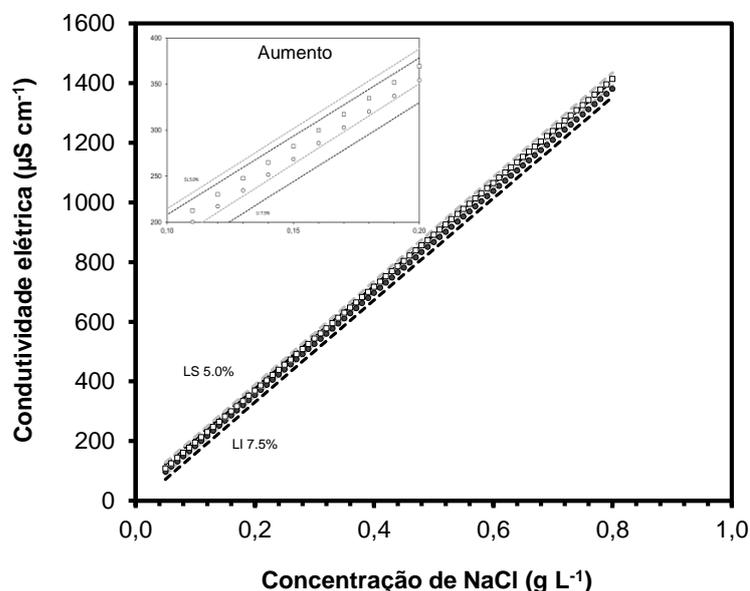
Tabela A.1. Comparação das médias da condutividade elétrica para cada ponto das curvas de calibração.

Concentração de etanol (%vol.)	Concentração de NaCl (g L ⁻¹)					
	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
0,5	115,1 ± 6,8 ^a	219,4 ± 6,3 ^a	424,9 ± 13,7 ^a	827,0 ± 35,1 ^a	1207,0 ± 37,5 ^a	1580,0 ± 70,2 ^a
3,0	106,9 ± 6,5 ^{abc}	208,5 ± 5,2 ^{ab}	401,4 ± 24,2 ^{abc}	774,2 ± 37,2 ^{ab}	1144,7 ± 39,1 ^{ab}	1506,3 ± 58,6 ^a
5,0	100,7 ± 6,5 ^{bc}	195,0 ± 6,8 ^{bc}	375,7 ± 18,0 ^{bc}	723,4 ± 29,3 ^{bc}	1065,2 ± 38,8 ^{bc}	1409,4 ± 83,5 ^a
7,5	96,1 ± 5,9 ^c	184,3 ± 9,1 ^c	362,4 ± 15,7 ^c	689,7 ± 14,7 ^c	1030,1 ± 19,3 ^c	1388,6 ± 97,7 ^a

a, b e c – valores seguidos por letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as médias de condutividade elétrica.

Os resultados mostram que as curvas com concentração de 0,5% e 7,5% vol. de etanol são estatisticamente diferentes ($p < 0,05$) para todos os valores de concentração de NaCl, com exceção da concentração 0,8 g L⁻¹ a qual pode ter sido impactada por maior erro experimental. Ainda, pode-se observar que para os pontos com concentrações mais próximas de etanol (0,5 e 3,0% vol., 3,0 e 5,0% vol. e 5,0 e 7,5% vol.) as médias são estatisticamente iguais, indicando que a concentração média de cloreto de sódio pode ser calculada dentro de cada uma dessas faixas mais estreitas. Uma vez que a etapa de remoção de etanol partiu de uma concentração inicial de etanol de 5% vol. e foi observado um leve incremento na concentração de etanol de algumas amostras coletadas no final da etapa, provavelmente ocasionado por causa da rejeição da membrana ao etanol, os intervalos de confiança das médias, baseados nos desvios padrões de cada ponto de concentração de NaCl, das curvas contendo 5,0 e 7,5% vol. de etanol foram calculados e são apresentados na Figura A.2.

Figura A.2. Limites inferior e superior de cada curva de calibração contendo 5,0% vol. e 7,5% vol. de etanol.



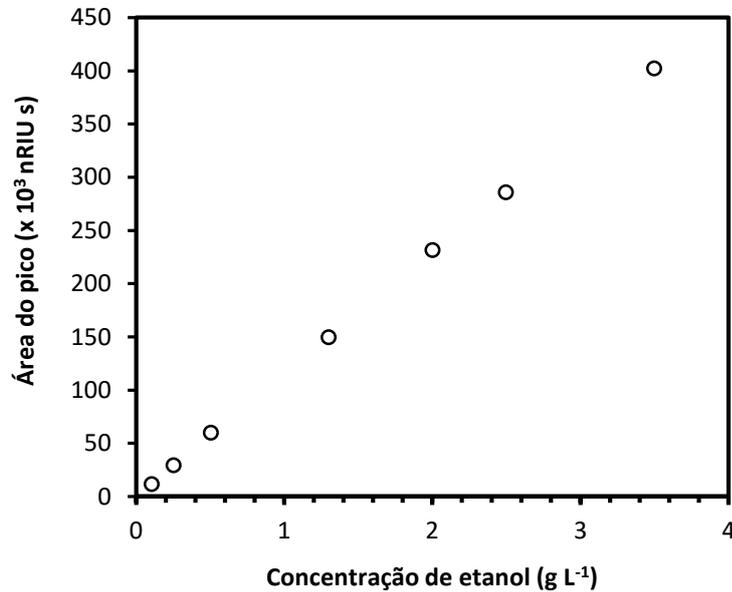
Legenda: LS – Limite superior, LI – Limite inferior. Na parte superior da figura, é apresentada uma ampliação na faixa 0,1 a 0,2 g L^{-1} de NaCl para facilitar a visualização dos limites.

A partir da figura pode-se concluir que os limites para a concentração correspondem ao limite superior da curva 5,0% vol. e ao limite inferior da curva 7,5% vol. Nesse caso, a concentração de sal da solução de alimentação foi determinada para uma curva de calibração usando a média destas duas curvas, a qual tem coeficiente angular igual a $1725,0 \mu\text{S g cm}^{-1} \text{L}^{-1}$ e coeficiente linear igual a $14,2 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Curva de calibração para a análise de concentração de etanol por HPLC

Para analisar a concentração de etanol das amostras, foi construída uma curva de calibração variando a concentração de etanol das soluções de $0,1 \text{ g L}^{-1}$ a $3,5 \text{ g L}^{-1}$, mostrada na Figura A.3.

Figura A.3. Curva de calibração para a variação de área do pico observado no HPLC com a concentração de etanol.



Os parâmetros da curva são: coeficiente angular igual a 114763 nRIU s L g⁻¹, o coeficiente linear igual a 829 nRIU s, e coeficiente de determinação igual a 1,000. Para um valor de 95% de confiança, a curva é linear e os limites de detecção e quantificação são iguais a 0,05 e 0,07 g L⁻¹. As amostras foram diluídas por um fator de concentração igual a 7,5 para se adequar à curva de calibração.

Variáveis de resposta do planejamento composto central

Na Tabela A.2 são apresentados os valores de fluxo médio originais e o fator de concentração volumétrica calculados após a etapa de remoção de etanol.

Tabela A.2. Variáveis de resposta observadas nos experimentos.

Corrida #	J (kg m ⁻² h ⁻¹)	J _s (g m ⁻² h ⁻¹)	J _e (kg m ⁻² h ⁻¹)	FCV
1	17,07	10,03	0,48	1,76
2	17,61	9,28	0,50	1,80
3	16,79	12,18	0,51	1,73
4	17,70	12,90	0,52	1,80
5	17,52	13,23	0,65	1,79
6	11,85	6,44	0,51	1,43
7	13,90	8,22	0,49	1,54
8	17,20	9,96	0,51	1,76
9	15,21	10,17	0,53	1,61
10	20,62	13,23	0,65	2,08
11	20,12	13,64	0,54	2,02
12	15,48	8,40	0,43	1,64
13	13,42	10,85	0,47	1,51
14	18,51	10,15	0,54	1,87
15	15,56	9,43	0,46	1,65
16	17,41	12,05	0,75	1,80
17	12,03	5,14	0,40	1,43
18	20,62	11,97	0,59	2,09

Legenda: J – fluxo permeado total, J_s – fluxo inverso de soluto, J_e – fluxo de etanol, FCV – fator de concentração volumétrico.

Tabelas ANOVA do Planejamento Composto Central

Na Tabela A.3 são apresentados os efeitos estimados para os modelos de cada uma das variáveis de resposta, o valor-p da análise estatística e o coeficiente de terminação. A partir dessa tabela, os efeitos não significativos foram removidos e novos modelos foram obtidos.

Tabela A.3. Efeitos estimados para cada modelo codificado, considerando todos os parâmetros da regressão linear múltipla.

	Jn		Jsn		Je	
	Efeito	valor-p	Efeito	valor-p	Efeito	valor-p
Intercepção	1,3773	0,0000*	1,5986	0,0000*	0,5020	0,0000*
(1) C (g L ⁻¹)(L)	0,2134	0,0033*	0,1067	0,0827	0,0159	0,1459
C (g L ⁻¹)(Q)	-0,1241	0,0169*	-0,1026	0,0979	0,0103	0,3099
(2) T (°C)(L)	0,1291	0,0137*	0,3276	0,0043*	0,1009	0,0011*
T (°C)(Q)	0,0100	0,7238	-0,0394	0,4289	0,0446	0,0132*
(3) CF (cm s ⁻¹)(L)	0,3864	0,0006*	0,4996	0,0012*	0,1036	0,0010*
CF (cm s ⁻¹)(Q)	-0,0544	0,1244	-0,1166	0,0737	0,0023	0,8034
1L por 2L	0,0325	0,3889	-0,0608	0,3446	0,0154	0,2430
1L por 3L	-0,0181	0,6152	0,0160	0,7881	0,0202	0,1526
2L por 3L	0,0545	0,1903	0,0443	0,4742	0,0296	0,0685
R²	0,964		0,880		0,933	

* efeitos são estatisticamente significantes ao nível de 95% de confiança ($p < 0.05$). (L) – termo linear. (Q) – termo quadrático.

Na Tabela A.4 está apresentada a ANOVA para a variável fluxo permeado total normalizado.

Tabela A.4. Análise de variância para os parâmetros do modelo obtido para o fluxo permeado total normalizado, considerando apenas os parâmetros significativos.

Variável	Graus de liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	Valor F	Valor-p
Modelo	4	0,7683	0,1921	50,76	<0,001
C (g L ⁻¹)	1	0,1555	0,1555	41,10	<0,001
T (°C)	1	0,0569	0,0569	15,03	0,002
CF (cm s ⁻¹)	1	0,5097	0,5097	134,68	<0,001
C (g L ⁻¹)*C (g L ⁻¹)	1	0,0462	0,0462	12,22	0,004
Falta de ajuste	10	0,0429	0,0043	2,06	0,300
Erro puro	3	0,0063	0,0021		
Total	17	0,8175			

Na Tabela A.5 está apresentada a ANOVA para a variável fluxo inverso de soluto normalizado.

Tabela A.5. Análise de variância para os parâmetros do modelo obtido para o fluxo inverso de soluto normalizado, considerando apenas os parâmetros significativos.

Variável	Graus de liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	Valor F	Valor-p
Modelo	2	1,2185	0,6092	30,84	<0,001
T (°C)	1	0,3663	0,3663	18,54	0,001
CF (cm s ⁻¹)	1	0,8522	0,8521	43,14	<0,001
Falta de ajuste	12	0,2786	0,0232	3,94	0,143
Erro puro	3	0,0177	0,0059		
Total	17	1,5148			

Na Tabela A.6 está apresentada a ANOVA para a variável fluxo de etanol.

Tabela A.6. Análise de variância para os parâmetros do modelo obtido para o fluxo de etanol, considerando apenas os parâmetros significativos.

Variável	Graus de liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	Valor F	Valor-p
Modelo	3	0,0776	0,0259	35,69	<0,001
T (°C)	1	0,0348	0,0348	47,98	<0,001
CF (cm s ⁻¹)	1	0,0366	0,0366	50,58	<0,001
T (°C)*T (°C)	1	0,0062	0,0062	8,49	0,011
Falta de ajuste	11	0,0095	0,0009	3,82	0,148
Erro puro	3	0,0007	0,0002		
Total	17	0,0877			

Página deixada em branco intencionalmente.

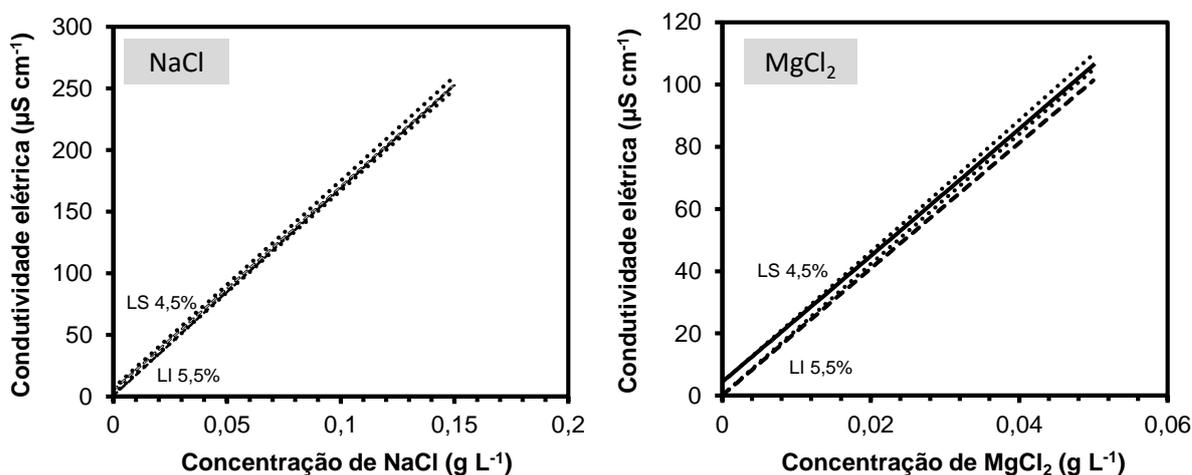
APÊNDICE B

Este apêndice apresenta as curvas de calibração utilizadas no método adotado para determinar a concentração de cloreto de sódio, cloreto de magnésio e de etanol presente nas soluções de alimentação utilizadas nos experimentos do estudo do Capítulo 6.

Dependência da condutividade elétrica com a concentração de etanol, de cloreto de sódio e de cloreto de magnésio

Duas curvas de calibração foram produzidas para cada soluto (4,5 e 5,5% vol. de etanol) e os limites de confiança de cada uma foram calculados baseados no desvio padrão de cada ponto da curva. Para o cloreto de sódio, variou-se a concentração entre 0,01 e 0,15 g L⁻¹ e para o cloreto de magnésio, de 0,005 a 0,05 g L⁻¹. A variação da condutividade elétrica da solução com a concentração de etanol e dos solutos, juntamente com os limites de confiança é apresentada na Figura B.1.

Figura B.1. Limites inferior e superior de cada curva de calibração contendo 4,5% vol. e 5,5% vol. de etanol para o cloreto de sódio e para o cloreto de magnésio.



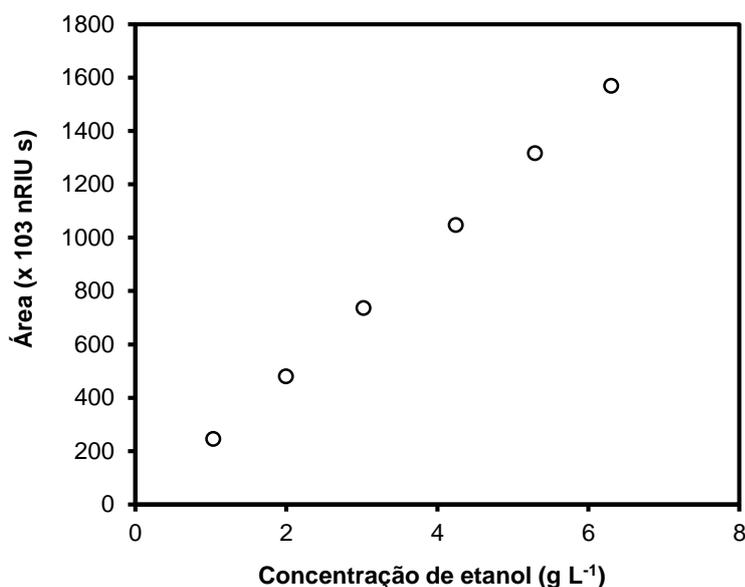
Legenda: LS – Limite superior, LI – Limite inferior.

A curva de calibração obtida para a variação de condutividade elétrica na solução de alimentação com a concentração de NaCl tem coeficiente angular igual a 1667,6 μS g cm⁻¹ L⁻¹ e coeficiente linear igual a 4,3 μS cm⁻¹, com coeficiente de determinação igual a 1,000. Para o cloreto de magnésio, a curva tem coeficiente angular igual a 2065,6 μS g cm⁻¹ L⁻¹ e coeficiente linear igual a 2,2 μS cm⁻¹, com coeficiente de determinação igual a 1,000.

Curva de calibração para a análise de concentração de etanol por HPLC

Para analisar a concentração de etanol das amostras, foi construída uma curva de calibração variando a concentração de etanol das soluções de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ a $6,3 \text{ g L}^{-1}$, mostrada na Figura B.2.

Figura B.2. Curva de calibração para a variação de área do pico observado no HPLC com a concentração de etanol.



Os parâmetros da curva obtida correspondem a: coeficiente angular igual a $251772 \text{ nRIU s L g}^{-1}$, coeficiente linear igual a 17160 nRIU s , e coeficiente de determinação igual a 1. As amostras foram diluídas por um fator de concentração igual a 10 para se adequar à curva de calibração e novas curvas foram produzidas ao longo dos experimentos quando amostras eram analisadas em dias diferentes.

APÊNDICE C

Este apêndice apresenta as curvas de calibração utilizadas no método adotado para determinar a concentração de etanol presente nas soluções de alimentação utilizadas nos experimentos do estudo do Capítulo 7.

Determinação da concentração de etanol das amostras

A concentração de etanol de soluções aquosas simples pode ser medida por espectrofotometria UV-Vis, mas devido às baixas concentrações de etanol e à presença de cloreto de sódio na solução osmótica dos experimentos de OD (que poderia impactar na leitura da absorbância), curvas diferentes foram produzidas para analisar as amostras sem sal (alimentação e permeado da OI) e amostras contendo sal (solução osmótica da OD).

A Figura C.1 apresenta a absorbância vs a concentração de etanol para as análises de amostras sem sal e a Tabela C.1 apresenta os parâmetros da curva.

Figura C.1. Curva de calibração para a dependência da absorbância com a concentração de etanol (0,2 a 8,3 g L⁻¹) utilizada para amostras sem NaCl.

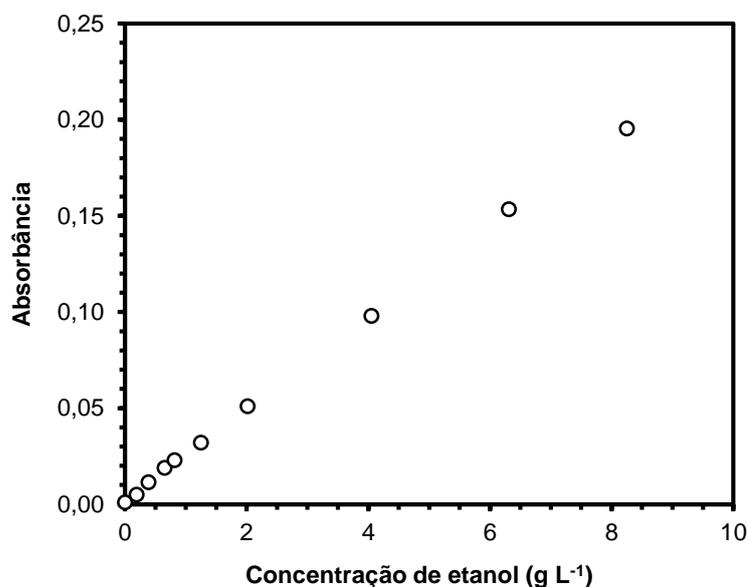


Tabela C.1. Parâmetros e coeficiente de determinação da curva de calibração que relaciona a absorbância com a concentração de etanol utilizada para amostras sem NaCl.

Curva	0 g L ⁻¹ NaCl
Inclinação	0,024
Intercepção	0,002
Coeficiente de determinação	1,000

Para as amostras contendo sal, inicialmente foram produzidas seis curvas de calibração. As curvas corresponderam à menor e à maior concentração de NaCl na solução osmótica usada no procedimento experimental de OD, para cada concentração de etanol na solução de alimentação. A Tabela C.2 mostra os valores de absorbância obtidos para cada uma das curvas.

Tabela C.2. Valores de absorbância para soluções contendo etanol e cloreto de sódio.

Experimento	3,0% vol. etanol		4,5% vol. etanol		6,0% vol. etanol	
Concentração de etanol (g L ⁻¹)	Concentração de NaCl na SO (g L ⁻¹)					
	33,6	70,6	41,0	78,1	48,6	85,6
0,00	0,004 ± 0,001	0,005 ± 0	0,004 ± 0	0,004 ± 0	0,005 ± 0	0,006 ± 0
0,15	0,010 ± 0,001	0,009 ± 0	0,008 ± 0,001	0,009 ± 0,001	0,010 ± 0	0,011 ± 0
0,30	0,014 ± 0,001	0,014 ± 0	0,013 ± 0,001	0,013 ± 0,001	0,014 ± 0,002	0,015 ± 0
0,45	0,019 ± 0	0,018 ± 0	0,017 ± 0,001	0,018 ± 0,001	0,019 ± 0,002	0,019 ± 0
0,75	0,028 ± 0	0,026 ± 0,001	0,027 ± 0	0,027 ± 0	0,029 ± 0,001	0,029 ± 0
1,20	0,040 ± 0	0,039 ± 0,001	0,040 ± 0	0,039 ± 0	0,039 ± 0,001	0,039 ± 0

Uma análise estatística das médias de absorbância para cada concentração de etanol entre as diferentes concentrações de cloreto de sódio mostrou que as médias são estatisticamente iguais considerando 95% de confiança. Dessa forma, os valores foram reduzidos a uma média global de absorbância para cada concentração de etanol. A Figura C.2 mostra a curva de calibração obtida e a Tabela C.3 mostra os parâmetros e o coeficiente de determinação.

Figura C.2. Curva de calibração para a dependência da absorbância com a concentração de etanol para as amostras contendo entre 33,6 e 70,6 g L⁻¹ de cloreto de sódio.

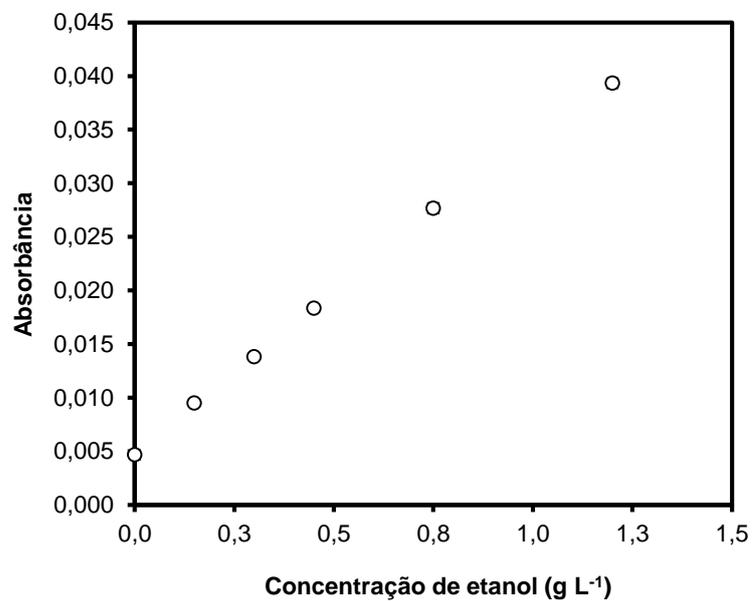


Tabela C.3. Parâmetros e coeficiente de determinação da curva de calibração que relaciona a absorbância com a concentração de etanol utilizada para amostras com NaCl.

Curva	33,6 a 85,6 g L ⁻¹ NaCl
Inclinação	0,029
Intercepção	0,005
Coeficiente de determinação	0,998

Página deixada em branco intencionalmente.

APÊNDICE D

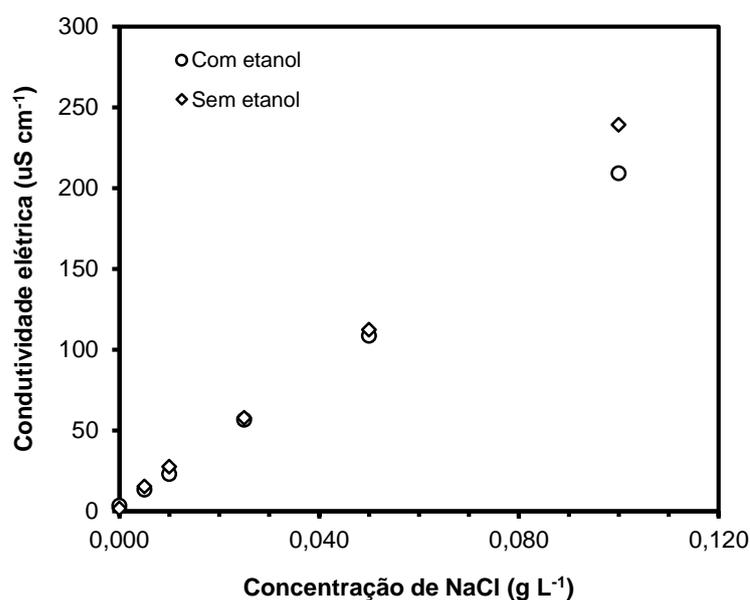
Este apêndice apresenta as curvas de calibração utilizadas no método adotado para determinar a concentração de cloreto de sódio e de etanol presente nas soluções de alimentação utilizadas nos experimentos do estudo do Capítulo 8.

Determinação da concentração de NaCl das amostras

Solução de alimentação não tamponada sem etanol e contendo etanol

As curvas de calibração usadas nas etapas de caracterização das membranas e de remoção de etanol foram preparadas com soluções contendo entre 0,005 e 0,1 g L⁻¹ de cloreto de sódio e estão mostradas na Figura D.1.

Figura D.1. Curvas de calibração de condutividade elétrica vs concentração de NaCl.



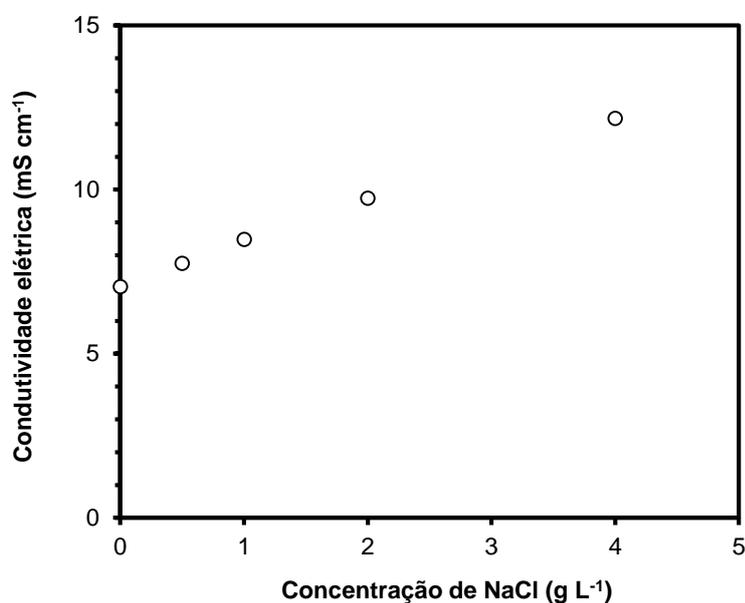
Legenda: para a solução de alimentação sem etanol (etapa de caracterização) e com etanol (etapa de remoção de etanol). Cada ponto corresponde à média de condutividade elétrica de três soluções preparadas.

Para a curva sem etanol o coeficiente angular é igual a 2344,9 µS g cm⁻¹ L⁻¹, o coeficiente linear igual a 1,4 µS cm⁻¹ e o coeficiente de determinação igual a 0,998. Para a curva com etanol, o coeficiente angular é igual a 2065,7 µS g cm⁻¹ L⁻¹, o coeficiente linear igual a 3,6 µS cm⁻¹ e o coeficiente de determinação igual a 1,000.

Solução de alimentação tamponada e contendo etanol

Para a solução de alimentação contendo etanol e pH tamponado em 4,5, foram produzidas duas curvas contendo concentrações diferentes de etanol, 3,5 e 5,5% vol. O método utilizado aqui foi o mesmo apresentado no Apêndice B, que relaciona a variação da condutividade elétrica com a concentração de etanol. A média das duas curvas foi usada, sendo apresentada na Figura D.2.

Figura D.2. Curva de calibração de condutividade elétrica vs concentração de NaCl para a solução tamponada em pH 4,5.

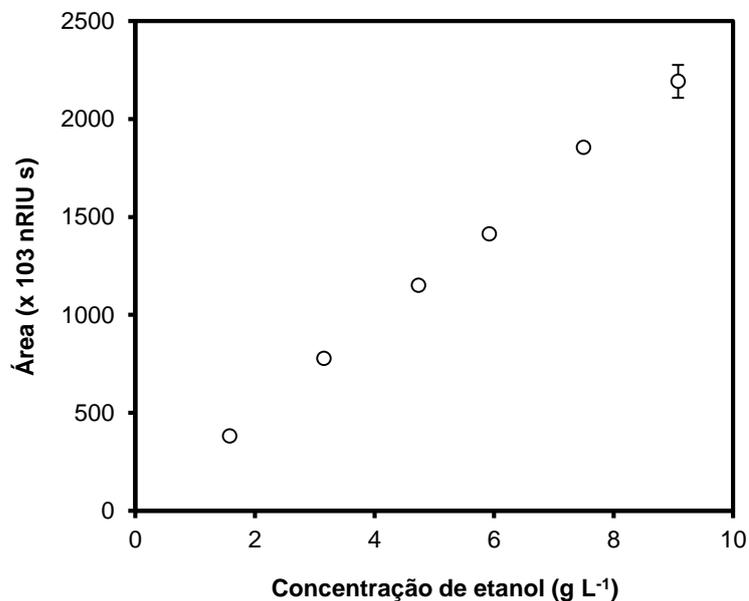


Para a curva de calibração da variação da condutividade elétrica da solução contendo etanol o coeficiente angular é igual a $1,273 \text{ mS g cm}^{-1} \text{ L}^{-1}$, o coeficiente linear igual a $7,124 \text{ mS cm}^{-1}$ e o coeficiente de determinação igual a 0,999.

Determinação da concentração de etanol das amostras

A curva de calibração para a análise em HPLC foi feita com seis soluções aquosas contendo entre 1,6 e 9,1 g L⁻¹ de etanol. A curva obtida está representada na Figura D.3.

Figura D.3. Curva de calibração para a variação de área do pico observado no HPLC com a concentração de etanol.



Os coeficientes da curva de calibração da variação da área do sinal com a concentração de etanol são iguais a $242664 \text{ nRIU s L g}^{-1}$ e 2448 nRIU s para o coeficiente angular e para o coeficiente linear, respectivamente. A curva é considerada linear para nível de confiança igual a 95% e apresenta limite de detecção igual a $0,74$, limite de quantificação igual a $1,09 \text{ g L}^{-1}$ e R^2 igual a $0,998$.

Página deixada em branco intencionalmente.

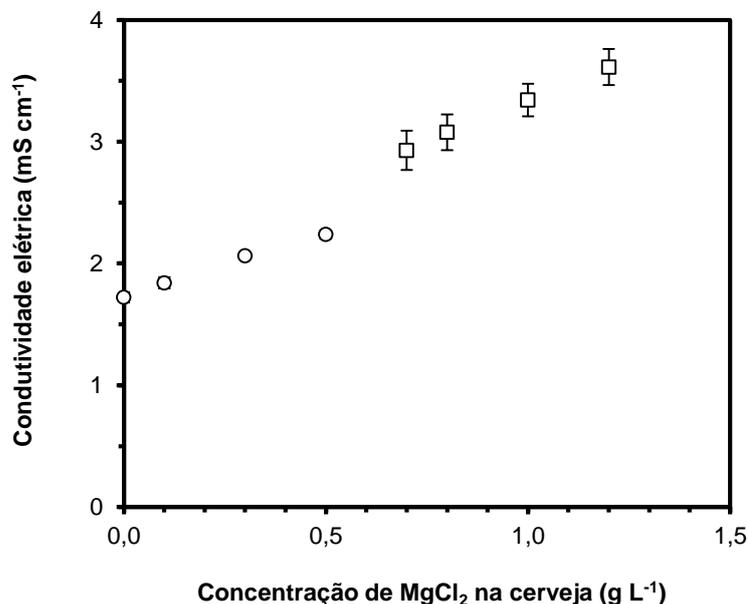
APÊNDICE E

Este apêndice apresenta as curvas de calibração utilizadas no método adotado para determinar a concentração de cloreto de magnésio e de etanol presente na cerveja utilizada nos experimentos do estudo do Capítulo 9.

Determinação da concentração de $MgCl_2$ das amostras de cerveja

Para determinar a quantidade aproximada de cloreto de magnésio na cerveja após a desalcoholização, foi produzida uma curva de calibração contendo de 0,1 a 1,2 $g L^{-1}$ de $MgCl_2$, apresentada na Figura E.1. A curva foi preparada adicionando $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (massa convertida para $MgCl_2$) diretamente à cerveja.

Figura E.1. Curva de calibração para a variação de condutividade elétrica da solução de alimentação (cerveja) com a concentração de cloreto de magnésio.



Durante a medição de condutividade elétrica da cerveja adicionada de $MgCl_2$ notou-se que ao chegar no valor próximo a $2,8 mS cm^{-1}$ o condutivímetro pulava a leitura para $3,1 mS cm^{-1}$, não sendo possível identificar a fonte de tal alteração e nem associar o fato a erro do condutivímetro, uma vez que dois equipamentos foram testados e apresentaram o mesmo comportamento. Como apenas uma das amostras apresentou condutividade elétrica acima desse valor durante os experimentos, a primeira faixa da curva, correspondente às concentrações iguais a 0,1, 0,3 e $0,5 g L^{-1}$ de $MgCl_2$ foi adotada para os outros três casos, a qual apresentou

coeficiente angular igual a $1,032 \text{ mS g cm}^{-1} \text{ L}^{-1}$, coeficiente linear igual a $1,733 \text{ mS cm}^{-1}$ e o coeficiente de determinação igual a 0,996.

Determinação da concentração de etanol das amostras

Para determinar a concentração de etanol das amostras de cerveja por HPLC, a mesma curva de calibração que relaciona a área do sinal e a concentração de etanol apresentada no Apêndice D foi utilizada.