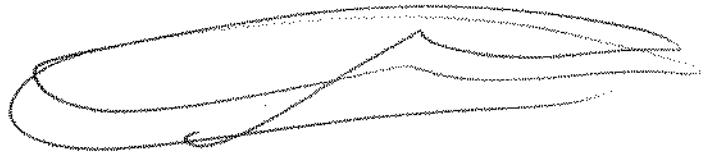


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Procurador

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Fernando Teixeira Silva e aprovada pela Comissão Julgadora em 23.10.95.
Campinas, 23 de outubro de 1995.



**CONCENTRAÇÃO DE SUCO DE LARANJA (*Citrus sinensis*)
POR OSMOSE INVERSA**

FERNANDO TEIXEIRA SILVA

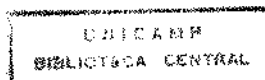
Engenheiro Agrônomo

PROF. Dr. JOSÉ GILBERTO JARDINE

Orientador

TESE APRESENTADA NA FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS DA
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS.

OUTUBRO, 1995



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA	T/UNICAMP
V.	5.22
VALOR BC	26.256
PREÇO	43.3195
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 14,00
DATA	05/12/95
N.º CPU	

CM-00081064-7

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

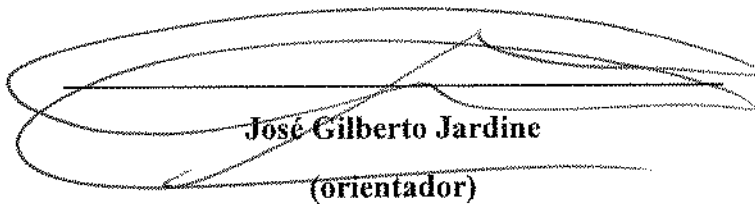
S138c

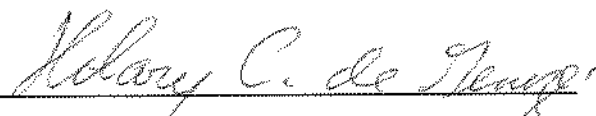
Silva, Fernando Teixeira
Concentração de suco de laranja por osmose inversa / Fernando
Teixeira Silva. -- Campinas, SP: [s.n.], 1995.


Orientador: José Gilberto Jardine
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de alimentos.


1. *Osmose inversa. 2. *Concentração. 3. Laranja. I. Jardine,
José Gilberto. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Faculdade
de Engenharia de Alimentos. IV. Título.

BANCA EXAMINADORA


José Gilberto Jardine
(orientador)


Hilary C. de Menezes
(membro)


Marisa Hoelz Jackix
(membro)


Roberto Hermínio Moretti
(membro)

23.10.95

Tua Senhor é a grandeza, o poder a honra, a vitória e a majestade; porque teu é tudo quanto há nos céus e na terra; teu Senhor, é o reino, e tu te exaltaste como chefe sobre todos.

Riquezas e glória vêm de ti, tu dominas sobre tudo, na tua mão há força e poder, contigo está o engrandecer e a tudo dar força.

Agora, pois, ó nosso Deus, graças te damos , e louvamos o teu glorioso nome.

Porque o Senhor Deus é sol e escudo; o Senhor dará graça e glória; nenhum bem sonega aos que andam retamente.

Ó Senhor dos exércitos, feliz o homem que em ti confia.

I Crônicas 29: 11 a 13

Salmo 84: 11-12

**A Deus e a todos que me incentivaram
na realização deste trabalho**

AGRADECIMENTOS

A Deus, por nas horas de angústias e frustrações ter me dado forças para não desistir.

À minha família, que sempre me apoiou nos meus estudos, principalmente meu pai e minha mãe que sempre me deram condições para estudar.

Aos meus amigos, pelo incentivo que sempre me deram.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Gilberto Jardine, pelo respeito, ajuda, amizade, e por não ter medido esforços para a realização do trabalho, sendo sempre mais que um orientador.

À minha co-orientadora Pesquisadora Virgínia Martins da Matta, que foi fundamental tanto na parte escrita como prática da Tese, e também pela amizade.

Ao Prof. Dr. Roberto Hermínio Moretti, pelo desenho do intercambiador de calor e pelas sugestões.

Aos Prof Dr. Morris William Montgomery e Prof. Dr. Ramón L. Hinojosa G., pelas sugestões que contribuíram para o sucesso do trabalho.

Ao Prof. Dr. Salvador Massager Roig e à Professora Mirna Lúcia Gigante, por permitirem o uso do equipamento de ultrafiltração.

À Pesquisadora Regina Célia Della Modesta e à Assistente de Pesquisa Clara I. A. Villacis Villamil, pela grande ajuda na análise sensorial do suco.

À pesquisadora Lourdes M. Correa Cabral, pela ajuda e auxílio na discussão da Tese.

Ao Técnico Fernando Cascardo, pela análise da viscosidade.

Ao Assistente de Pesquisa Luís Fernando M. da Silva, pelas orientações no uso do equipamento de osmose inversa.

Ao Assistente de Pesquisa André Luis do N. Gomes, pelo desenho do intercambiador de calor.

Às técnicas da planta piloto de leite, Beth e Cláudia, pela ajuda no equipamento de ultrafiltração.

Aos funcionários Valdecir, Paraíba e Altair, pela ajuda na montagem do intercambiador e na planta piloto.

À CTM Citrus na pessoa do Engenheiro Murilo Souto Abrantes, por ter fornecido o suco de laranja e pelas análises laboratoriais.

Ao CTAA/EMBRAPA, por permitir o uso do equipamento de osmose inversa e pelas revisões bibliográficas.

Ao CNPTIA/EMBRAPA, pelo transporte do suco de laranja.

À Descartável Embalagens na pessoa do Sr. Antônio Jaime Dávida, por ter fornecido embalagens plásticas, para o acondicionamento do suco de laranja.

Aos meus amigos e companheiros de pós-graduação, que vão deixar saudades, pelo companheirismo.

A todos os funcionários do Departamento de Tecnologia de Alimentos, pela cooperação nas etapas que envolveram a realização da Tese.

ÍNDICE GERAL

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	iii
1- Introdução.....	1
2- Revisão bibliográfica.....	3
2.1- Suco de laranja.....	3
2.2- Processos de concentração do suco de laranja.....	5
2.2.1- Crioconcentração.....	5
2.2.2- Evaporação.....	6
2.2.3-Separação por membranas.....	7
2.3- Osmose inversa.....	8
2.3.1- Tipos de membranas.....	10
2.3.1.1-Seleção de membranas.....	12
2.3.2.-Comparação entre osmose inversa e filtros convencionais.....	12
2.3.3- Vantagens e desvantagens da osmose inversa.....	14
2.3.4- Equipamento de osmose inversa.....	18
2.3.5- Planta de osmose inversa.....	19
2.3.6- Módulos comerciais.....	22
2.3.6.1- Quadro e placas.....	23
2.3.6.2- Tubular.....	25
2.3.6.3- Fibra oca.....	26
2.3.6.4- Espiral.....	28
2.4- Aplicações de osmose inversa na indústria de alimentos.....	31
2.4.1- Cereais	31
2.4.2- Laticínios.....	33
2.4.2.1- Processamento de leite..	33

24.2.2- Queijos.....	36
2.4.3- Bebidas sem ou com baixo teor de álcool.....	37
2.4.3.1- Vinhos.....	38
2.4.3.2- Cerveja.....	39
2.4.4- Caldo de cana.....	40
2.4.5- Remoção de nitratos.....	41
2.4.6- Proteínas de óleo de semente.....	41
2.4.7- Água mineral com aromatizantes.....	41
2.4.8- Clara de ovos.....	42
2.4.9- Recuperação de ácido glutâmico... ..	42
2.4.10-Processamento de óleo.....	43
2.4.12- Cogumelos.....	43
2.4.12- Sucos.....	44
2.4.12.1- Suco de maçã.....	44
2.4.12.2- Suco de tomate.....	45
2.4.12.3- Suco de laranja.....	46
2.4.13- Outras aplicações.....	52
3- Material e métodos.....	55
3.1- Suco	54
3.2- Equipamentos.....	54
3.2.1- Osmose inversa.....	54
3.2.2- Ultrafiltração.....	55
3.2.3- Pasteurizador.....	55
3.3- Membranas.....	56
3.3.1- Osmose inversa	56
3.3.2- Ultrafiltração.....	56
3.4- Limpeza das membranas.....	56
3.4.1- Osmose inversa.....	56

3.4.2- Ultrafiltração.....	57
3.5- Metodologia experimental.....	57
3.6- Análises físico-química e microbiológicas.....	60
3.7- Análise sensorial.....	62
3.7.1- Caracterização do suco.....	62
3.7.2- Teste de aceitabilidade a nível de laboratório.....	63
4- Resultados e discussão.....	64
4.1- Ultrafiltração.....	64
4.1.1- Fluxo do permeado.....	64
4.2- Pasteurização.....	65
4.3- Análise do permeado da ultrafiltração.....	66
4.4- Osmose inversa.....	67
4.5- Reconstituição do suco.....	77
4.6- Análises físico-químicas e microbiológicas.....	78
4.7- Análise sensorial.....	83
4.7.2- Caracterização do suco.....	83
4.7.3- Teste de aceitabilidade a nível de laboratório..	85
5- Conclusões.....	96
6- Referências bibliográficas.....	97
7- ANEXOS.....	106

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1- Estrutura da membrana assimétrica. (Fonte: CROSS, 1989).....	13
FIGURA 2- Membrana de fluxo tangencial. (Fonte: CROSS, 1989).....	14
FIGURA 3- Componentes essenciais de uma planta de osmose inversa. (Fonte: MERRY, 1992a).....	20
FIGURA 4- Sistemas de osmose inversa: a) batelada; b) única passagem; . c) recirculação. (Fonte: HALLSTRÖM, 1986).....	21
FIGURA 5- Módulo quadros e placas.(Fonte: MALDONADO, 1991).....	24
FIGURA 6- Módulo tubular. (Fonte: MALDONADO, 1991).....	26
FIGURA 7- Módulo fibra oca. (Fonte: MALDONADO, 1991).....	27
FIGURA 8- Módulo espiral. (Fonte: MALDONADO, 1991).....	29
FIGURA 9- Sistema de osmose inversa com recirculação no processamento de leite. 1-pressão positiva; 2- recirculação; 3- membrana; 4- trocador de calor; 5- válvula de controle de recirculação; 6- resfriamento do concentrado; 7-válvula de pressão (“back”). (Fonte: SCHMDIT, 1897).....	34
FIGURA 10- Curva de pressão osmótica do suco de laranja medida à 20°C. (Fonte: PERI, 1973).....	47
FIGURA 11- Avaliação do sabor do suco de laranja reconstituído a partir de vários processos de concentração. (Fonte: CROSS, 1989).....	50
FIGURA 12- Planta de osmose inversa combinando membranas de alta e baixa rejeição. (Fonte: MERRY, 1992b).....	51
FIGURA 13- Diagrama mostrando o procedimento experimental no processo de concentração de suco de laranja (4 etapas).....	57
FIGURA 14- Curva do teor de sólidos solúveis(Brix) em função do tempo (min) no processo de osmose inversa em suco de laranja (membrana HR 998 PP).....	71
FIGURA 15- Curva do fluxo (J) em função do tempo (min) no processo de osmose inversa em suco de laranja (membrana HR 998 PP).....	72

FIGURA 16- Curva do fator de concentração (Fc) em função do tempo (min) no processo de osmose inversa em suco de laranja (membrana HR 998 PP).....	73
FIGURA 17- Curva do fator de concentração (Fc) em função do teor de sólidos solúveis (Brix)no processo de osmose inversa em suco de laranja (membrana HR 998 PP).....	74
FIGURA 18- Curva do fluxo (J) em função do teor de sólidos solúveis (Brix) no processo de osmose inversa em suco de laranja (membrana HR 998 PP).....	75
FIGURA 19- Curva do fluxo (J) em função do fator de concentração (Fc) no processo de osmose inversa em suco de laranja (membrana HR 998 PP).....	76
FIGURA 20- Categoria de idade dos provadores participantes da avaliação de aceitabilidade de suco de laranja concentrado por osmose inversa.....	88
FIGURA 21 Apreciação do suco de laranja concentrado por osmose inversa.....	89
FIGURA 22- Apreciação do teor de açúcar.....	90
FIGURA 23- Apreciação do teor de acidez.....	91
FIGURA 24- Apreciação da cor.....	92
FIGURA 25- Apreciação da concentração do suco.....	93
FIGURA 26- Questionamento quanto a possibilidade de compra de suco.....	94
FIGURA 27- Questionamento quanto ao conhecimento da fruta.....	95

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1- Produção de laranja e exportação do suco concentrado congelado no Brasil no período de 1990 a 1995. (Fonte: BARELLI, 1994).....	3
TABELA 2- Importações de suco de laranja concentrado congelado do Brasil pelos E.U.A. de 1978 a 1990.(Fonte: NAGY et alii, 1994.).....	4
TABELA 3- Caracterização dos processos de separação por membranas.....	8
TABELA 4- Principais características de membranas usadas no processo de osmose inversa (acetato de celulose; polissulfona; aromática e composta). (Fonte: OLSEN et alii, 1987).....	11
TABELA 5- Comparação de módulos com fluxo tangencial. (Fonte: HODEMBERG, 1991).....	15
TABELA 6- Requerimento energético de vários processos de concentração. (Fonte: MARSHALL, 1884).....	36
TABELA 7- Custo da concentração (dólar) por 1000 kg de água removida para 60 e 220 dias de operação de uma planta de osmose inversa em suco de laranja. Dados de THIJSEN (1970), citado em PERI (1973).....	53
TABELA 8- Resultados mostrando o volume de permeado da ultrafiltração, recolhido durante 1 minuto em intervalos de 10 minutos.....	65
TABELA 9- Resultados da análise de sólidos solúveis (Brix) e acidez do permeado da osmose inversa.....	69
TABELA 10- Análises físico-químicas e microbiológicas do suco de laranja original e do suco concentrado por osmose inversa (20, 40 e 60 bar).....	79
TABELA 11- Viscosidade do suco de laranja concentrado por osmose inversa (20, 40 e 60 bar) e do suco de laranja reconstituído.....	81
TABELA 12- Análise instrumental de cor do suco de laranja concentrado por osmose inversa (20,40 e 60 bar).....	82
TABELA 13- Análise instrumental do suco de laranja diluído a 11°Brix.....	83
TABELA 14- Comentários sobre o suco de laranja concentrado por osmose inversa (29,8°Brix), após diluição a 11°Brix (o que mais gostou).....	86

TABELA 15- Comentários sobre o suco de laranja concentrado por osmose inversa (29,8°Brix), após diluição a 11°Brix (o que mais degostou).....	87
--	----

ANEXOS

Anexo 1- Intercambiador de calor de superfície raspada.....	106
Anexo 2- Ficha para teste de aceitabilidade e avaliação da aceitação do suco de laranja.....	107
Anexo 3- Resultados da temperatura, fluxo, teor de sólidos solúveis (Brix) e fator de concentração em função tempo (20,40 e 60 bar).....	108

RESUMO

A concentração do suco de laranja por osmose inversa combinado com a ultrafiltração foi estudada a nível piloto, visando avaliar essa tecnologia em substituição parcial à evaporação.

Foi utilizado no processamento 100 litros de suco de laranja com teor de polpa de 1,5%, cedidos pela CTM Citrus.

Primeiramente todo o suco passou pela unidade de ultrafiltração, para separação da polpa, enzimas pectinolíticas e microorganismos, que ficaram no retido. Foi utilizada a membrana da Romicom (HF-43) de polissulfona, módulo tubular, com peso molecular de corte de 50000 daltons à pressão de 1,2 bar. Foi obtido fator de concentração de 27,6.

O retido da ultrafiltração foi pasteurizado num intercambiador de superfície raspada, desenvolvido especialmente para este projeto, à temperatura de 90°C.

O processamento de osmose inversa foi conduzido no equipamento LAB 20 da DDS, utilizando membrana da DDS (HR 95 PP) de filme composto, módulo quadro e placas. Para este experimento foram realizados três tratamentos de pressão: 20, 40 e 60 bar. Para cada experimento foram feitas três repetições.

O retido pasteurizado da ultrafiltração foi adicionado ao retido da osmose inversa e caracterizado quimicamente, fisicamente e sensorialmente.

Na osmose inversa foi possível obter os fatores de concentração 2,77, 3,53 e 3,59 e os teores de sólidos solúveis de 18,15, 23,44 e 29,8, para os tratamentos de 20, 40 e 60 bar, respectivamente. A análise do permeado mostrou que os teores de sólidos solúveis foram de 3,3, 1,3 e 0,3 e da acidez 262,50, 91,50 e 34,25, para os tratamentos de 20, 40 e 60 bar, respectivamente.

O suco oriundo dos três tratamentos apresentaram valores de “defect score” e “color score” superiores ao do suco original e para o valor de “flavor score”, os sucos obtidos às pressões de 40 e 60

bar, apresentaram valor próximo ao ideal. Os valores de “Ratio”, pH e formol foram bem semelhantes entre os tratamentos. O teor de óleo foi maior no tratamento realizado a menor pressão e o teor de vitamina C foi maior no de maior pressão. Tanto o suco concentrado e o diluído, nos três tratamentos, foram caracterizados como fluidos Newtonianos, apresentando valor de viscosidade maior quando obtido a maior pressão.

ABSTRACT

The concentration of orange juice by reverse osmosis together with ultrafiltration, was studied on a pilot scale, in order to evaluate this technology, as a substitute for evaporation in orange juice concentration.

100 l of orange juice containing 1,5% pulp was used, supplied by CTM Citrus.

First, all the juice was passed through the ultrafiltration unit to separate the pulp, pectic enzymes and microorganisms that were in the retentate. Polysulphone Romicom (HF- 43), tubular modulus, with a molecular weight cut of 50000 daltons at a pressure of 1,2 bar was used. A concentration factor of 27,6 was obtained.

The retentate was pasteurized at 90°C.in scraped surface heat exchanges shaven especially developed for this project.

Reverse osmosis was carried out in a DDS equipment model LAB 20, using the compound film DDS membrane HR-95PP plate and frame modulu. In this experiment 3 pressure treatments were used: 20 bar, 40 bar e 60 bar. 3 repetitions were carried out in each case.

The pasteurized ultrafiltration retentate was added to the reverse osmosis retentate, and characterized chemically, microbiologically, physically and sensorially.

In the reverse osmosis was possible to obtain the Concentration factors of 2,77, 3,53 and 3,59 with soluble solids contents of 18;15, 23;44 and 29;8 were obtaining by reverse osmosis using 20, 40 e 60 bars, respectively. As analysis of the permeate showed soluble solids contents of 3;3, 1;3 and 0;3 and acidities 262;50, 91;50 and 34;25, for the treatments at 20, 40 e 60 bar, respectively.

The juice from the 3 treatments presented defect and color scores greater than those of the original juice and the juices obtained at 40 and 60 bars, showed flavor scores close to the ideal. The

ratio, pH and formaldehyde values vary for the three treatments. For the three treatments, both concentrated and diluted juices characterized as Newtonian fluids, showing high values for viscosity at high pressures.

1- Introdução

O Brasil é um dos países que apresenta maior potencial de produção de frutas. A capacidade de produção, porém, tendo em vista os recursos hídricos e edafo-climáticos disponíveis, está muito aquém do verdadeiro potencial.

Em termos de exportação, países como o Chile, com menores condições, tem superado o Brasil, tanto no volume quanto na qualidade dos produtos.

O grande destaque brasileiro é a produção de laranja. Parte da produção é vendida “in natura”, e parte é processada para a fabricação do suco de laranja, sendo o Brasil o principal produtor mundial.

Praticamente todo o suco de laranja concentrado, produzido no Brasil, é exportado, principalmente para os E.U.A. e para a Europa. O consumo interno de suco processado ainda é pequeno pois não faz parte do hábito alimentar da maior parte dos brasileiros; ultimamente, tem crescido o consumo de suco integral pasteurizado, o que é comprovado pelo aumento do número de indústrias que fabricam este tipo de produto.

A maior parte dos sucos de frutas contém de 75% a 95% de água, e com a sua remoção (concentração) há redução do custo de embalagem, estocagem e transporte, além de diminuir a atividade de água prolongando a vida de prateleira e a proteção contra microorganismos.

Nos últimos 70 anos têm sido desenvolvidos métodos e equipamentos para concentração do suco, tais como a evaporação. Atualmente, praticamente toda a concentração de sucos é feita por evaporação, que tem entre outras vantagens, a de ser uma tecnologia estabelecida para atingir a concentração desejada e também apresentar alta capacidade e versatilidade para a concentração de diferentes produtos.

Entretanto, os consumidores, hoje em dia, desejam que o suco processado apresente o mesmo sabor, aroma, aparência e palatabilidade, que apresenta o suco fresco. Esta maior exigência tem levado os fabricantes e os pesquisadores a procurarem novos métodos de concentração, que não utilizem calor, e que, portanto, afetem menos as características sensoriais do suco.

Estes seguimentos, portanto, têm como meta produzir sucos com alta qualidade, ou seja com características próximas às do suco fresco, e a custos baixos. Vários pesquisadores, trabalhando com diferentes sucos, têm demonstrado que a tecnologia de osmose inversa proporciona sucos com alta qualidade e que, com o desenvolvimento da tecnologia, o processo terá cada vez menor custo, podendo assim competir com o processo tradicional de concentração.

Osmose inversa, também chamada de hiperfiltração, é a mais complexa técnica de separação dentro da tecnologia de membranas.

Esta tecnologia foi desenvolvida a partir da descoberta, há mais de 200 anos, de que materiais naturais como parede celular de vegetais, apresentam permeabilidade à água, mas não permitem passagem de materiais nela dissolvidos.

O primeiro objetivo do uso de osmose inversa foi o de dessalinizar a água do mar. Entre os anos 60 e 70, a osmose inversa começou a ser utilizada na indústria de alimentos, sendo a indústria leiteira a pioneira.

O objetivo principal deste trabalho é avaliar o comportamento da osmose inversa combinada com a ultrafiltração como processo substitutivo da evaporação na concentração do suco de laranja.

2- Revisão bibliográfica

2.1- Suco de laranja

O suco de laranja está entre os sucos mais consumidos e apreciados em todo mundo e é definido como suco não fermentado obtido de laranjas maduras da espécie *Citrus sinensis* (DECIO & GHERARDI, 1992). Segundo a ABECITRUS (Associação Brasileira de Exportadores de Cítricos), uma laranja rende em média 45% de suco, 52% de bagaço, 2% de óleo d-limoneno e 1% de óleos essenciais (BARELLI, 1994).

No Brasil, o Estado de São Paulo destaca-se na produção de laranja, e é onde também concentra-se a grande maioria das indústrias de processamento de suco de laranja. A produção de laranja nos últimos 5 anos, no Brasil, pode ser vista na Tabela 1.

TABELA 1- Produção de laranja e exportação do suco concentrado congelado no Brasil no período de 1990 a 1995. (Fonte: BARELLI, 1994).

safr	produção frutas (milhões de caixas)	processamento (milhões de caixas)	exportação de suco (mil. t)	receita com exportação (US\$/milhões)
90/91	240	200	791	889
91/92	244	204	959	1113
92/93	315	275	1045	678
93/94	302	247	900*	830*
94/95	298*	240	----**	----**

* previsão ** dado não disponível

Segundo MASCHIO (1994), a safra de 94/95 foi prejudicada devido à estiagem no ano de 1994, provocando cerca de 20% de perda na produção, das variedades cujas colheitas ocorrem no mês de setembro, principalmente a laranja pera.

Desde o início dos anos'60, os Estados Unidos da América têm se tornado cada vez mais dependentes de importação do suco de laranja do Brasil para atender à demanda de consumo interno e exportação para seus clientes tradicionais. Esta dependência aumentou substancialmente nos anos'80 (Tabela 2), tornando-se maior quando os pomares da Flórida sofrem com a geada (NAGY et alii, 1992).

TABELA 2- Importações de suco de laranja concentrado congelado do Brasil pelos E.U.A., de 1978 a 1990. (Fonte: NAGY et alii, 1994).

anos	Volume (galões)
1978	150.741.299
1979	160.017.725
1980	100.014.324
1981	214.320.552
1982	396.072.399
1983	364.768.963
1984	575.229.940
1985	581.711.462
1986	574.288.756
1987	522.871.800
1988	413.278.192
1989	388.820.471
1990	472.106.039

Desde o dia primeiro de janeiro de 1995, os impostos cobrados pelos E.U.A. sobre o suco de laranja do Brasil caiu de US\$ 492 para US\$ 479,70 por tonelada, devendo atingir uma redução de 15% nos próximos 5 anos, como resultado do acordo firmado no GATT. Esta vantagem, porém, será parcialmente anulada devido ao aumento da produção norte americana. O Estado da Flórida deverá colher, em 1995, 203,7 milhões de caixas de 40,8 Kg cada, uma safra que é 17% superior à produção de 1993/1994 (DE CESARE, 1995a).

O Brasil é responsável por aproximadamente 80% do suco de laranja concentrado congelado exportado no mundo. Como consumidores destacam-se o mercado Europeu, que recebe 54% do suco exportado seguido pelo mercado americano, que importa 34%, o mercado japonês e o coreano importam 7% e outros mercados importam 5%. O Japão, ultimamente, também tem importado suco de laranja integral.

O consumo interno de suco de laranja processado tem aumentado ultimamente no Brasil. Segundo a ABECITRUS, o consumo está estimado em 80 milhões de caixas na safra de 1995/1996, que tem previsão de 320 milhões de caixas, representando aumento de 60% em relação à safra 94/95 (DE CESARE, 1995b).

2.2- Processos de concentração do suco de laranja.

Abaixo são apresentados os principais processos de concentração.

2.2.1-Crioconcentração

A aplicação do frio e congelamento em processamento de suco é praticado desde o início do desenvolvimento da indústria de sucos, mas a crioconcentração é uma tecnologia nova, que envolve congelamento parcial do suco e posterior remoção dos cristais de gelo formados, ocorrendo desta forma a concentração do suco.

Além de concentrar sucos, esta tecnologia tem sido usada em outros produtos como café, cerveja e vinho. Tem como maiores vantagens: a retenção de voláteis responsáveis pelo sabor e pelo aroma; evitar danos térmicos, produzindo concentrado de alta qualidade. Apesar destas vantagens o futuro comercial da crioconcentração é incerto.

As desvantagens desta tecnologia são: concentração máxima de 38-40°Brix; perda potencial de polpa dos sucos; custo alto; alto período de retenção. A eficiência energética e a concentração máxima obtida são também inferiores às obtidas nos evaporadores de múltiplo efeito e de recompressão mecânica de vapor (NAGY et alii, 1992).

2.2.2-Evaporação

A concentração de sucos de frutas normalmente é feita pela evaporação, sendo também a mais antiga e comum forma de concentração. A evaporação envolve troca de fase de líquido para vapor, desta forma concentrando o suco.

As principais vantagens desta tecnologia, segundo NAGY et alii (1992) são: ser uma tecnologia estabelecida para se chegar a altas concentrações; versatilidade para concentrar diferentes produtos e custo efetivo. Como desvantagens, apresenta a perda de voláteis (BENGTSSON et alii, 1989), coagulação, floculação e precipitação de compostos (KÓSEOGLU et alii, 1991) e caramelização (ANON, 1989).

Comparando o processo de evaporação com a osmose inversa, percebe-se que a energia necessária para a evaporação da água é de aproximadamente 25 KW/m³, enquanto que com a osmose inversa a quantidade de energia necessária para retirar a mesma quantidade de água, representa 1/10 daquela gasta na evaporação (BRENNAN et alii, 1980).

KÓSEOGLU & LUSAS (1989) afirmam que em osmose inversa gasta-se de 20 a 30 Btús (batelada de refrigeração) para remover 1 “pound” (453,59 g de água), enquanto que um evaporador de triplo efeito e de recompressão mecânica gastam 200 e 300 Btús, respectivamente. ROBE (1983) afirma que retirar 50% de água através de um evaporador de simples efeito gasta-se 1000 Btús, e pelo processo de osmose inversa somente é gasto 1/3 da energia.

2.2.3- Separação por membranas

Separação por membranas é um método que tem como fundamento a separação de componentes de uma mistura líquida ou gasosa, forçando-os fluir sob pressão através da membrana (KÖSEOGLU, 1992; BEREZOVSKY, 1985). Na Tabela 3 (citada em MALDONADO, 1991) estão caracterizados os principais processos de separação por membranas

O uso de membranas tem proporcionado aos cientistas isolar, purificar e fracionar substâncias de misturas complexas com base no tamanho molecular, na forma dos compostos e nas interações com a superfície da membrana e outros componentes da mistura. Quando um fluido composto por moléculas grandes e pequenas passa através de uma membrana sob pressão, somente as moléculas de tamanho menor que os poros da membrana passam, sendo esta fração denominada permeado e a fração que não passa é denominada retido.

Na prática, este mecanismo de separação ocorre de forma mais complexa, pois ainda há influência de outros parâmetros como composição da membrana, configuração do módulo, superfície da membrana, pressão, temperatura e dinâmica do fluido (KÖSEOGLU & LUSAS, 1989).

KÖSEOGLU et alii (1992) citam como materiais mais comuns na fabricação de membranas o acetato de celulose, o cloro polivinil, o policarboneto, a poliamida, a polissulfona, minerais (alumina em tubo cerâmico, óxido de zircônio em tubo de carbono e aço inoxidável usado em microfiltração e tubos cerâmicos com alumina, ou capas cerâmicas).

A cerâmica, devido à sua inércia a materiais do processo e resistência a altas pressões, tem grande potencial para a indústria. CHERYAN (1990), citado em DZIEZAK (1990), cita mais de 130 materiais usados na fabricação de membranas.

A tecnologia de membranas tem tido aplicação nas indústrias farmacêutica, nuclear, têxtil, de alimentos, química e outras.

TABELA 3- Caracterização dos processos de separação com membranas.

processo	força motriz	material retido	material permeado
osmose inversa	diferença de pressão (7-60 atm)	todo material solúvel suspenso PM50	água (solvente)
Ultrafiltração	diferença de pressão (1a 7 atm)	colóides macromolecularesPM>5000	água (solvente) e sais
Microfiltração	diferença de pressão (1-5 atm.)	sílica em suspensão; bact.PM>500.000	água e sólidos dissolvidos
Diálise	diferença de concentração	moléculas de alto PM em suspensãoPM>1000	íons e orgânicos de baixo PM
Eletrodíalise	diferença de potencial elétrico	não iônicos e macromoléculas	íons
Permeação de gases	diferença de pressão e concentração	gás menos permeável	gás mais permeável
Pervaporação	diferença de concentração	líquido menos permeável	líquido mais permeável

Fonte: Martins, J.V.B. Perspectivas de desenvolvimento no BRASIL alguns polímeros especiais. Rio de Janeiro, 1897.40pag. (Relatório da Consultoria para Comissão de Novos Materiais do MCT).

Quando destinada a aplicação com produtos alimentícios, as membranas devem ser elaboradas com materiais aprovados para o contato com o alimento (HORTON, 1987). Segundo GLÓRIA (1982), deve ser química e biologicamente inerte, resistente a amplas faixas de pH e temperatura, de fácil sanificação, limpeza mecânica, alta permeação, ter permeabilidade seletiva e ser de alta resistência mecânica.

2.3- Osmose inversa

Osmose é um fenômeno físico que ocorre quando duas soluções, uma mais concentrada que a outra, são separadas por uma membrana semi-permeável. Há transporte natural do solvente através da membrana do lado menos concentrado para o lado mais concentrado, até atingir a um equilíbrio nas pressões de ambos os lados. A pressão em que o equilíbrio é obtido é chamada de pressão osmótica,

que é proporcional à concentração do soluto (BEREZOVSKY, 1985), depende da natureza deste (GOODAL, 1971) e varia com a sua atividade e peso molecular (CHUA et alii, 1987).

Osmose inversa ocorre quando o fluxo do solvente se dá no sentido contrário, ou seja, do lado mais concentrado para o lado menos concentrado. Isto é possível através da aplicação de pressão, que deve ser superior à pressão osmótica do fluido mais concentrado.

Como já foi dito, fatores como material da membrana e pressão de operação, influenciam no fluxo do permeado, constituindo-se num dos principais parâmetros para avaliação da eficiência do processo. Segundo PHILIP (1989), o fluxo é definido pelo volume de permeado que flui por unidade de área de membrana e tempo, e aumenta com a pressão (força motriz). MERRY (1992a) e OLSEN et alii (1987) mostram o fluxo do solvente através da seguinte equação:

$$J = k(p - \Delta\pi)$$

onde:

J= fluxo do solvente (l/h.m²).

k= coeficiente de permeabilidade (l/m²/h/bar). É específico para cada tipo de membrana e depende do material da membrana e do método de fabricação.

p= pressão transmembrânica (bar).

$\Delta\pi$ = diferença de pressão osmótica entre o permeado e solução (bar).

Segundo OLSEN et alii (1987), a permeabilidade da membrana é definida pela seguinte equação

:

$$P_m = C_p / C_b$$

onde:

P_m= permeabilidade da membrana.

C_b= concentração no retido.

C_p= concentração no permeado.

Como exemplo de permeabilidade cita-se a membrana de acetato de celulose, onde para íons monovalentes como sódio e cloro a permeabilidade é de 0,08-0,10 e para íons divalentes como cálcio e magnésio é por volta de 0,05. Atualmente as membranas têm apresentado coeficiente de rejeição de 0,999 para açúcares e grandes moléculas, 0,90-0,98 para pequenos íons como Na e entre 0,3-0,9 para vários componentes orgânicos de baixo peso molecular.

2.3.1- Tipos de membranas

Os dois principais tipos de membrana são as isotrópicas que possuem material estrutural homogêneo, tendo poros e material uniformes em toda a membrana e as anisotrópicas, que não são homogêneas.

Na tecnologia de osmose inversa, são usadas somente as membranas anisotrópicas e, segundo MEDINA & GARCIA (1988), com o seu surgimento pode-se notar um grande desenvolvimento na tecnologia de membranas. A primeira membrana surgiu na década de 60 e com a sua manufatura tornou-se possível a obtenção de fluxo de permeado de magnitude suficiente para viabilizar economicamente os processos de separação (MALDONADO, 1991).

Os principais exemplos de membranas anisotrópicas são as membranas assimétricas (usualmente de acetato de celulose) e as membranas compostas (usualmente de poliamida). Na Tabela 4 são mostradas as principais características das membranas de acetato de celulose, compostas, aromáticas e de polissulfona.

Acetato de celulose foi o material primeiramente usado em osmose inversa, o que ocorreu no final da década de 50, mas, por apresentar pequeno fluxo de água, o seu uso em osmose inversa não era eficiente. A partir de 1975 foram introduzidas membranas com diferentes composições químicas e propriedades funcionais tais como: poliamidas (nylon), poli-benzimidazoles (EIPESON et alii, 1989) e aramida (ZANINI,1994), que são resistentes à hidrólise e ao ataque microbiológico, porém se degradam na presença de cloro, possuem estrutura assimétrica, muito similar a da membrana de acetato de celulose.

Em 1977, surgiram as membranas feitas de poliamida, que são menos sensíveis ao ataque bacteriano, exibem grande tolerância a pH, porém podem ser hidrolizadas pelo cloro, sendo ainda mais sensíveis que a aramida. Estas membranas consistem de uma fina película composta, formada por uma técnica de polimerização localizada (WESTBROOK, 1989; ZANINI, 1994).

TABELA 4- Principais características de membranas usadas no processo de osmose.

polímero	acetato de celulose	polissulfona	aromática	composta
tipo	CA	HS	HMX	HR
perm. NaCl (%)	6-70	70	70	1,5-5
fluxo de água (l/h.m ²)	50-110	200	150	80
peso molecular de corte (MW)	<500	500	500	<500
temp. máx. (°C)	30	80	50	80
pressão máx. (bar)	20-60	30	40	60
pH	2-8	2-12	2-8	1,5-12
Hidroc. alifáticos	A	N	N	A
cetonas, hidroc. clorados e aromáticos	A	A	G	A

Fonte: OLSEN et alii, 1987

Dados obtidos à 25 °C.

A- deve ser evitado.

N- sem efeito nocivo.

G- boa resistência.

Em 1981, surgiram as membranas compostas, sendo denominadas de segunda geração. Estas membranas têm permitido a ampliação dos limites no uso da tecnologia de osmose inversa, principalmente devido a sua grande resistência química, podendo ser usado o ácido nítrico e o hidróxido de sódio à temperatura elevada para limpeza. Também apresenta excelente retenção de compostos

orgânicos de baixo peso molecular, tornando a separação mais eficiente. Já em 1982 foram introduzidas as membranas de polissulfona (OLSEN e alii, 1987).

2.3.1.1- Seleção de membranas

Segundo CROSS (1989); PHILIP (1989); KÖSEGLU & LUSAS (1989); HALLSTRÖN (1986) e MERSON (1968), são os seguintes os principais critérios utilizados na seleção de membranas:

- seletividade e compatibilidade: seletividade diz respeito ao tamanho e tipo do componente que passará ou será retido pela membrana ou será retido; compatibilidade diz respeito a possíveis interações químicas entre o produto ou agente clarificante e a membrana;
- fluxo, força motriz, temperatura e viscosidade;
- tamanho dos poros que junto com o peso molecular dos componentes do fluido, auxilia numa seleção preliminar;
- concentração desejada e tipo de fluido;
- pressão e faixa de temperatura;
- estabilidade química. Este parâmetro e a estabilidade térmica são importantes, devido à limpeza e, às vezes esterilização do equipamento;
- eficiência no fracionamento;
- resistência mecânica.

2.3.2- Comparação entre osmose e filtros convencionais

CROSS (1989) fez comparação do processo de osmose inversa com filtros de separação tradicionais que são diferentes principalmente com relação à superfície da membrana e também à forma de aplicação. Filtros tradicionais utilizam um espesso leito de filtração que, mecanicamente retém as partículas com certos tamanhos ou formas, no corpo do filtro. Nestes sistemas o escoamento do fluido é perpendicular à superfície da membrana, favorecendo o entupimento. Este ocorre mais rápido do que com o fluxo tangencial, forma pela qual o fluido escoar nos processos com membranas, que substituem malhas, filtros e auxiliar de filtração usados em outros tipos de processos de separação.

Os filtros convencionais têm estrutura uniforme ao contrário da maior parte das membranas que têm estrutura assimétrica (Figura 1). A fina camada superior (0,1-0,2 mm) forma uma camada de rejeição, com uma camada abaixo mais espessa parecida com uma esponja, que fornece suporte à primeira camada, e a outra camada que tem a função de dar suporte mecânico.

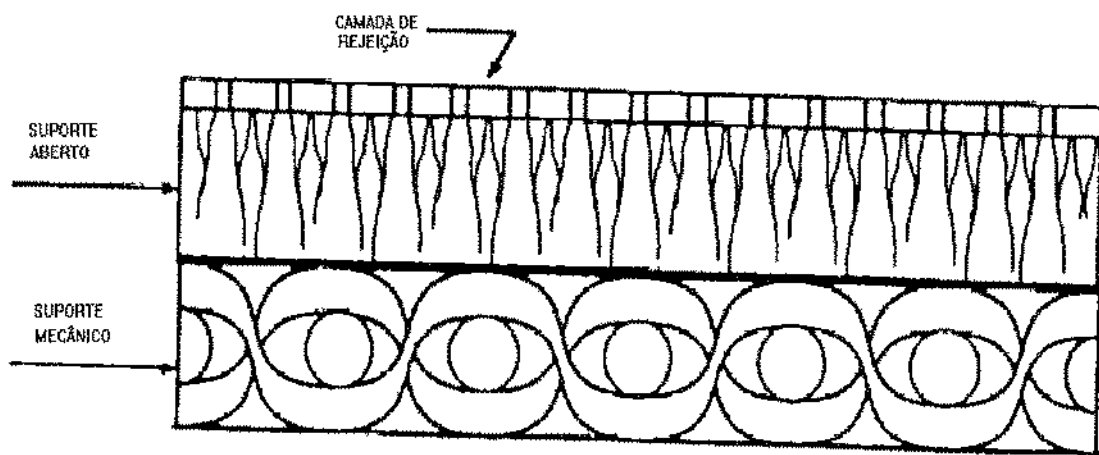


FIGURA.1 - Estrutura da membrana assimétrica.(Fonte - CROSS, 1989)

Utilizando-se membranas com fluxo tangencial (Figura 2), obtém-se fluxo maior e níveis de concentração maiores do que em filtros convencionais. LUSS (1984) diz que este fluxo promove arraste do material que pode vir a precipitar-se diminuindo o entupimento e permitindo longo uso da membrana antes da limpeza.

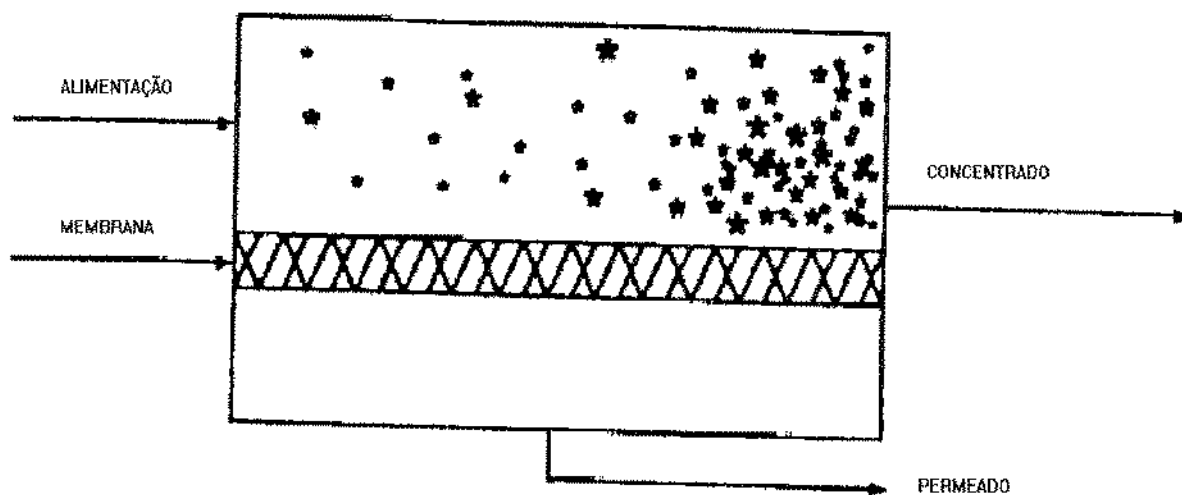


FIGURA 2-Membrana com fluxo tangencial. (Fonte - CROSS, 1989)

Através da Tabela 5 pode-se observar o comportamento de membranas com fluxo tangencial nos diferentes módulos.

2.3.3- Vantagens e desvantagens da osmose inversa.

As vantagens da osmose inversa segundo KÖSEOGLU (1992); BRADDOCK et alii (1991); QUI et alii (1991); BOWDEN & ISAACS (1989); ANON (1989); CROSS (1989); GOVINDAN (1989); DOWNER (1988); MARSHALL (1984.); WATANABE (1979); BALOH, (1976) e MATSUURA (1974) são as seguintes:

- apresenta melhor qualidade do produto;
- não utiliza calor;

- retém os componentes do sabor natural;

TABELA.5- Comparação de configurações de membranas com fluxo tangencial.

característica	espiral(a)	espiral(b)	fibra oca	tubular	quadro e placas
custo	baixo	baixo médio	baixo	alto	alto
densidade de empacotamento	alto	moderado	UF-alta OR-muito alto	baixa	moderada
capacidade de pressão	alta	alto	UF-baixa OR-alta	UF-baixa OR-média	alta
membranas (escolha)	vários	vários	poucas	poucas	várias
resistência ao entupimento	regular	bom	UF-boa OR- fraca	muito boa	regular
limpeza	regular	boa	UF-boa	boa	regular

(Fonte: HODEMBERG, 1991)

(a) membranas tradicionais

(b) modificada segundo HODEMBERG, 1991.

UF-ultrafiltração

OR-osmose inversa

- não ocorre caramelização;
- o sistema é fechado não permitindo perda de cor ou "browning";
- não envolve troca de fase, tendo menor gasto de energia, diminuindo o custo do processo;
- requer pequeno espaço para instalação;
- alta recuperação de aromas;
- o permeado apresenta pureza maior que qualquer outro processo de separação;
- equipamento e manipulação simples.

Dentre as desvantagens, pode-se citar (KÖSEOGLU et alii, 1991; DOWNER, 1988; CROSS, 1989; MARSHALL, 1984; BALOH, 1976).

- redução do fluxo devido à compactação; polarização de concentração e entupimento;
- dificuldade de atingir concentrações maiores que 30 °Brix;
- investimentos em bombas devido às altas pressões utilizada;

O entupimento e a polarização de concentração são fenômenos que possuem o mesmo princípio, ou seja, formam camadas sobre a superfície da membrana. A diferença entre eles é mencionada por PAULSON & WILSON, 1987 (citado em DZIEZAK, 1990). Quando é desligado o sistema, se houver dispersão da camada o fenômeno é de concentração de polarização, caso a camada permaneça, o fenômeno é de entupimento.

A polarização de concentração tem sua formação da seguinte forma: durante o processo de osmose inversa os solutos são conduzidos até a membrana pelo processo de convecção e passam através da mesma por difusão, que normalmente é menor do que a convecção, resultando num aumento de pressão na superfície da membrana. Como consequência, há aumento da pressão osmótica o que causa a diminuição da força motriz, havendo assim redução no fluxo do solvente através da membrana MERRY (1992a).

Algumas medidas, segundo MERRY (1992a) e BRENNAN (1980), podem ser tomadas para minimizar sua ação:

- aumentar a taxa de difusão pelo aumento do fluxo tangencial, desta forma maximizando a turbulência;
- diminuir a pressão, já que esta provoca diminuição da taxa de convecção;
- diminuir o diâmetro do tubo ou placa de separação;
- Aumento da temperatura do produto com a finalidade de diminuir a viscosidade e o aumento da velocidade de difusão do soluto.

O potencial de entupimento de uma solução determina a viabilidade econômica do processo. Algumas medidas podem ser tomadas para que ocorra a minimização, segundo HODENBERG (1991):

- seleção do material da membrana com menor possibilidade de reagir com as substâncias causadoras do entupimento;
- aumento da velocidade tangencial (“crossflow”);
- reversão periódica da direção do fluxo do fluido;
- pré-tratamento da solução;
- limpeza frequente.

Tanto o entupimento quanto a polarização de concentração, prejudicam o fluxo e para que seja normalizado faz-se necessário o uso de agentes de limpeza, que, segundo LUSS (1984) devem apresentar seguintes requisitos:

- alta concentração do princípio ativo;
- boa solubilidade;
- moderado nível de espuma;
- compatibilidade com componentes internos;
- boa estabilidade.

LUSS (1984) também afirma que o sucesso da limpeza é feito pela restauração do fluxo, que pode ser medido de três formas:

- utilizar água como fluido de teste, passando esta pela unidade sob condições estabelecidas de temperatura e pressão. A quantidade de água que passa é medida para determinar se a limpeza foi bem sucedida, através de comparação com fluxo antes do processamento. Este método tem como desvantagens as variações na temperatura e qualidade da água, a dificuldade em manter a pressão uniforme em todo o processo e variações na integridade da membrana.
- medir o fluxo inicial do produto após reiniciar o processo. Este método é superior ao do fluxo de água, mas não é um teste que prevê a diminuição do fluxo, o que só poderá ser verificado no momento do processamento. Esta é uma desvantagem junto com a variabilidade do produto a ser usado.
- medir o tempo total do processo é método que tem dado os melhores resultados. Este método também não prevê a diminuição do fluxo e não pode ser usado como comparação de resultados diários,

mas pode mostrar efetividade da limpeza e também pode mostrar a necessidade de ciclos extras de limpeza.

Pesquisas têm sido feitas para prevenir o entupimento, através do desenvolvimento de novos materiais para manufatura de membranas, bem como capas de membrana com baixa afinidade com os componentes do produto e também da aplicação de produtos especiais no pré-tratamento, para reduzir a adsorção e precipitação dos componentes do produto sobre a membrana (VAN BOXTEL & OTTEN, 1993).

Além de causar entupimento e polarização de concentração, os solutos presentes em um fluido também podem formar camadas sobre a superfície da membrana, que normalmente trazem prejuízos para o bom funcionamento do processo, uma vez que diminui o fluxo do permeado, aumentando o tempo de processo e modificando o comportamento da retenção.

OBERMEYER et alii (1993), porém, afirmam que essas camadas podem ser usadas para se obter uma melhor retenção dos componentes da solução, pois segundo SCHWAB et alii (1993), estas apresentam-se compactas adjacentes à membrana e, na parte externa, apresentam-se esponjosas e tão homogêneas quanto a membrana, apresentando, assim, o mesmo comportamento de rejeição.

SCHWAB et alii (1993) investigaram o comportamento de rejeição desta camada em osmose inversa, onde induziu a formação da camada com proteína do leite. Os testes foram realizados com suco de pêra clarificado, e os resultados mostraram que a camada formada aumentou a retenção dos componentes do sabor, de açúcares e de ácidos, permitindo concluir que em condições definidas essas camadas podem contribuir para a retenção de solutos. SCHWAB & KESSER (1993) fizeram o mesmo trabalho com suco de maçã e constataram também o aumento na retenção.

2.3.4- Equipamentos de osmose inversa

Segundo ZANINI (1994), em um sistema completo de osmose inversa fazem parte:

- válvula de bloqueio na entrada para permitir manutenção;

- filtro tipo cartucho para remover material particulado que pode causar danos na bomba e entupimento nas membranas;
- bomba de alimentação;
- chave limite para baixa pressão antes da bomba de alimentação para evitar a operação com baixas vazões ;
- válvula na saída da bomba para controlar a pressão de alimentação;
- chave limite para alta pressão ou válvula de alívio para proteção do permeador;
- válvula de controle de fluxo no concentrado para regular a conversão;
- medidores de vazão para o produto e o concentrado;
- chave limite de alta pressão na linha do produto para proteger o permeador;
- manômetros para medir a queda de pressão no filtro, sucção da bomba de alimentação, alimentação do permeador e para medir a perda de carga entre a alimentação, o concentrado e a pressão na linha de produto;
- válvulas para amostragem da alimentação, produto e concentrado;
- dreno na linha do produto para despejo durante a partida e limpeza.

Para sistemas maiores, também é necessário o monitoramento contínuo de fatores como a temperatura, pH na alimentação, condutividade na alimentação, no concentrado e no produto, presença de cloro na alimentação e consumo de energia.

2.3.5- Planta de osmose inversa

Os componentes essenciais de uma planta de osmose inversa, segundo MERRY (1992a), são mostrados na Figura 3. Segundo ele, a alta pressão é necessária para gerar a pressão trans-membrana e a bomba de recirculação é a responsável para o estabelecimento do fluxo tangencial.

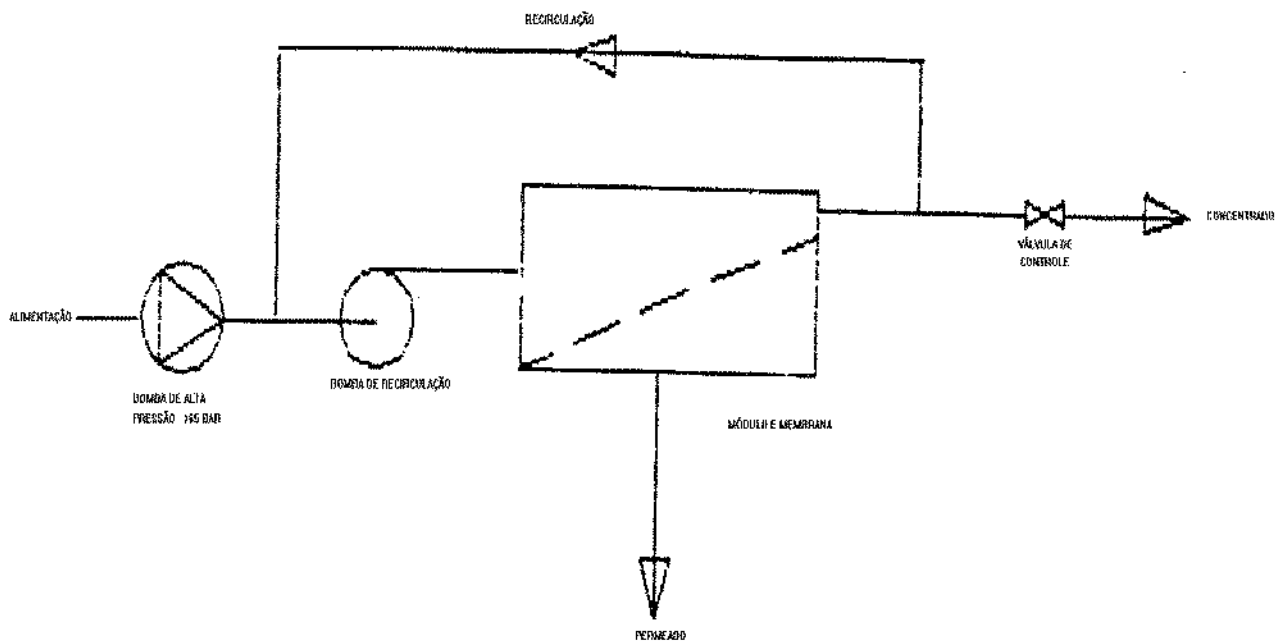


FIGURA 3- Componentes essenciais de uma planta de osmose inversa. (Fonte MERRY, 1992a)

Segundo HALLSTRÖM (1986), são possíveis 3 sistemas de osmose inversa (Figura 4).

No sistema em batelada, os módulos são arranjados em paralelo, e a pressão é normalmente fixada antes de começar o processo. A alimentação é feita do mesmo tanque para o qual retorna. MERRY (1992a) cita como sendo as principais vantagens o baixo custo, a simplicidade, o que é confirmado por HALLSTRÖN (1986), a obtenção de altos fluxos e também de altas concentrações. HALLSTRÖN também cita que é ideal para pequenos volumes e é um arranjo bastante flexível. O longo tempo de retenção é tido como a principal desvantagem.

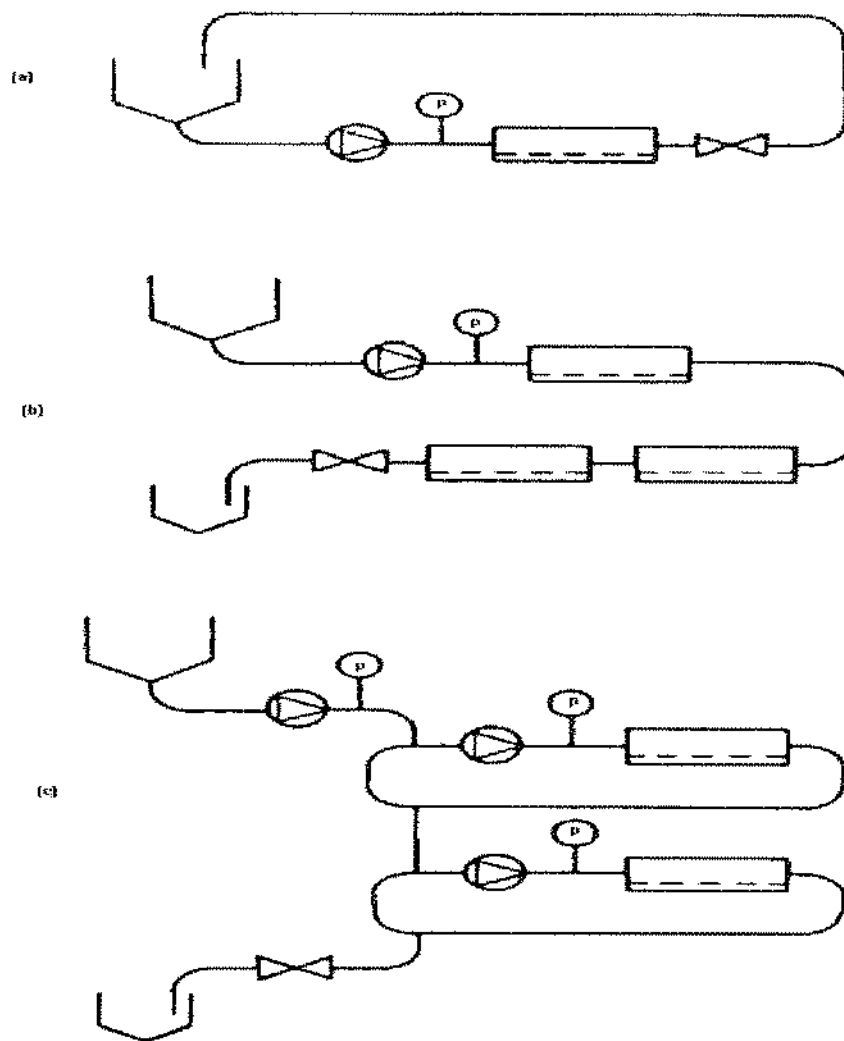


FIGURA.4 -Sistemas de osmose inversa: a) batelada; b) única passagem;c) recirculação.(Fonte-HALLSTRÖM, 1986).

No sistema de única passagem, o tempo de retenção é mínimo, mas só é aplicado para altos volumes.Tem como principal vantagem o baixo custo, porém, é difícil controlar a concentração final, que é limitada pela queda de pressão através do sistema (MERRY, 1992a).

O sistema recirculante, consiste, segundo MERRY (1992a), em módulos arranjados em série. Tem a vantagem do baixo tempo de retenção com a possibilidade de atingir altas concentrações, objetivo para o qual é especialmente usado. HALLSTRÖN (1986), diz também que para cada estágio de circulação é necessário bomba de alimentação e circulação, o que contribui para que seja o mais caro dentre todos os sistemas.

Tendo em vista que as plantas de osmose inversa são modulares, a manutenção pode ser feita sem a parada total da planta e essa característica modular também facilita futuras expansões (ZANINI, 1994).

Segundo GLÓRIA (1982), num sistema de osmose inversa vários são os fatores que influenciam na sua eficiência como: pré-tratamento do fluido; pressão transmembrânica; temperatura; compatibilidade química; concentração de polarização; viscosidade; compactação

2.3.6- Módulos comerciais

Os módulos comerciais disponíveis são dos tipos: quadro e placas; tubular; fibra oca e espiral. CROSS (1989) afirma que cada módulo tem suas vantagens e desvantagens, dependendo da aplicação e de diversos fatores como: viscosidade do produto, sólidos suspensos, membranas disponíveis, tempo de residência e custo. Em osmose inversa, onde altos níveis de concentração são desejados, deve-se também considerar o limite da máxima pressão para a membrana e seu suporte.

A viscosidade é um fator crítico na escolha. O extrato viscoso pode formar uma camada de gel que resulta numa substancial perda de fluxo bem como modificação no processo de separação. Com a diminuição do fluxo, há necessidade de aumentar a área da membrana, que junto com o aumento do bombeamento, substituição de membranas e consumo de agentes de limpeza, geram aumento de custo.

Outros problemas podem ser causados pelo gel, como a formação de uma segunda membrana que pode interferir na passagem de componentes, que são perdidos quando feita a limpeza e também pode encapsular ou acumular traços de componentes importantes para o aroma fresco e sabor do produto final.

A presença de sólidos suspensos influencia na seleção pois o tamanho do canal de fluxo varia grandemente entre as diferentes configurações de módulos, fazendo com que umas sejam mais tolerantes a sólidos suspensos que outras. O módulo fibra oca e o módulo espiral têm baixa tolerância, sendo o tubular o mais resistente e o quadro e placas apresenta tolerância intermediária.

Com relação às membranas, hoje o mercado oferece muitos tipos. A escolha depende dos componentes que se deseja separar no processo. Nenhum dos sistemas de osmose inversa são perfeitos e bem sucedidos para quaisquer aplicações. Cada módulo tem seu mercado com aplicações específicas, e algumas têm uma área de aplicação maior do que outras.

Para produtos sensíveis como o suco de laranja, o tempo de residência pode influenciar a qualidade final do produto. O tempo é função principalmente do fluxo, que em produtos viscosos, é maior pois o fluxo é menor. Módulos com alto tempo de residência contribuem para um aumento no tempo total do processo, fazendo com que haja diminuição na qualidade do produto.

Segundo COX (1985), a área relativa que cada módulo ocupa em relação à área total ocupada, incluindo área de serviço, tem aproximadamente a seguinte relação:

tubular: quadro e placas: espiral: fibra oca = 1: 2: 4: 6.

MALDONADO (1991), também fez outras comparações:

- susceptibilidade a incrustações: fibra oca > espiral > quadro e placas > tubular.
- custo de fabricação: tubular > quadro e placas > fibra oca e espiral.

2.3.6.1-Quadro e placas

O módulo quadro e placas, consiste de pilhas de membranas de superfície plana, dispostas alternadamente com placas de suporte poroso, que em sua superfície possui ranhuras por onde flui o permeado após passar pelas membranas e chega a um tubo central onde é coletado (Figura 5) DZIEZAK (1990). CROSS (1990) afirma que este arranjo é desejável para soluções com alta viscosidade ou com muitos sólidos como o suco de laranja, pois apresenta grande flexibilidade permitindo controlar a velocidade do fluxo e a queda de pressão, que é crítica quando o fluido apresenta-se viscoso.

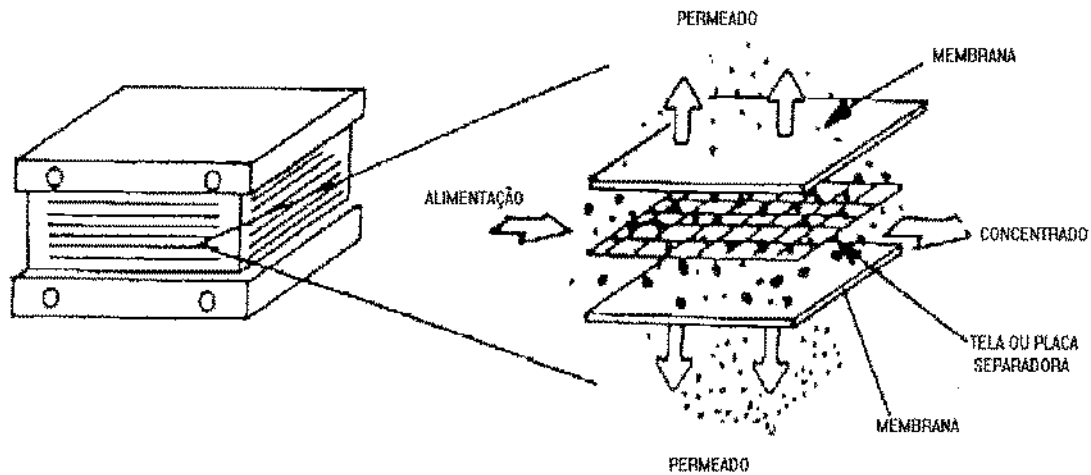


FIGURA 5 - Módulo quadro e placas. (Fonte - MALDONADO, 1991)

Apresenta as seguintes vantagens, segundo STRATHMANN (1990), DZIEZAK (1990), PHILIP, (1989), CROSS (1989) e COX (1985).

- o equipamento apresenta flexibilidade para controle da velocidade do fluxo e pressão, o que é crítico em aplicações viscosa);
- tem moderado tempo de residência e custo;
- fácil de desmontar para limpeza e substituição;
- pode-se trocar a membrana sem descartar a unidade inteira;
- disponibilidade de várias unidades;
- baixo requerimento de energia.

Dentre as desvantagens pode-se citar (PAULSON & WILSON, 1984- citados em DZIEZAK, 1990).

- quantidade de mão-de-obra requerida para limpeza manual ou troca de membrana;
- o número de conexões que devem ser feitas para prevenir vazamentos.

Por causa da baixa densidade, o módulo quadro e placas, vem sendo mais usado em pesquisas do que em aplicação comercial (DZIEZAK, 1990).

2.3.6.2- Tubular

O módulo tubular, consiste de um conjunto de feixes paralelos de tubos, de paredes rígidas, porosos ou perfurados, revestidos internamente pela membrana. A alimentação pressurizada escoia no interior dos tubos e o permeado goteja pela superfície externa e é coletado por dutos ou vasos apropriados (MALDONADO, 1991). As membranas têm de 12,5 a 25,0 mm de diâmetro e comprimento de 150 a 600 cm, e o suporte tubular de 1/2 a 3 polegadas de diâmetro interno (CROSS, 1989). O fluido é bombeado ao longo do tubo a uma velocidade de 1m / s a 4m / s, o que depende da aplicação (MERRY, 1992a). A Figura 6 mostra a representação esquemática.

As vantagens são as seguintes, segundo (DZIEZAK (1990), STRATHMANN (1990), PHILIP (1989), FREEMAN (1987) e COX (1985).

- utilização eficiente em soluções com altos níveis de sólidos suspensos.
- longo tempo de vida da membrana (2 a 3 vezes maior do que as outras configurações);
- várias unidades no mercado;
- facilidade de limpeza, que pode ser feita manualmente;
- polarização de concentração e entupimento podem ser facilmente controlados através de apropriada velocidade do fluxo;
- capacidade de somente desativar o tubo defeituoso.

As desvantagens são as seguintes, segundo DZIEZAK (1990), CROSS (1989), GOVINDAN (1989), PHILIP (1989).

- não há tamanho padrão, sendo limitada para cada processo em particular;
- baixa densidade e área por unidade de volume e portanto usada para pequeno fluxo. Junto com o suporte, estes parâmetros resultam numa desvantagem econômica;
- alta energia requerida no bombeamento;

- não pode ser usada em fluidos com alta viscosidade, por ser difícil controlar as condições de fluxo no tubo.

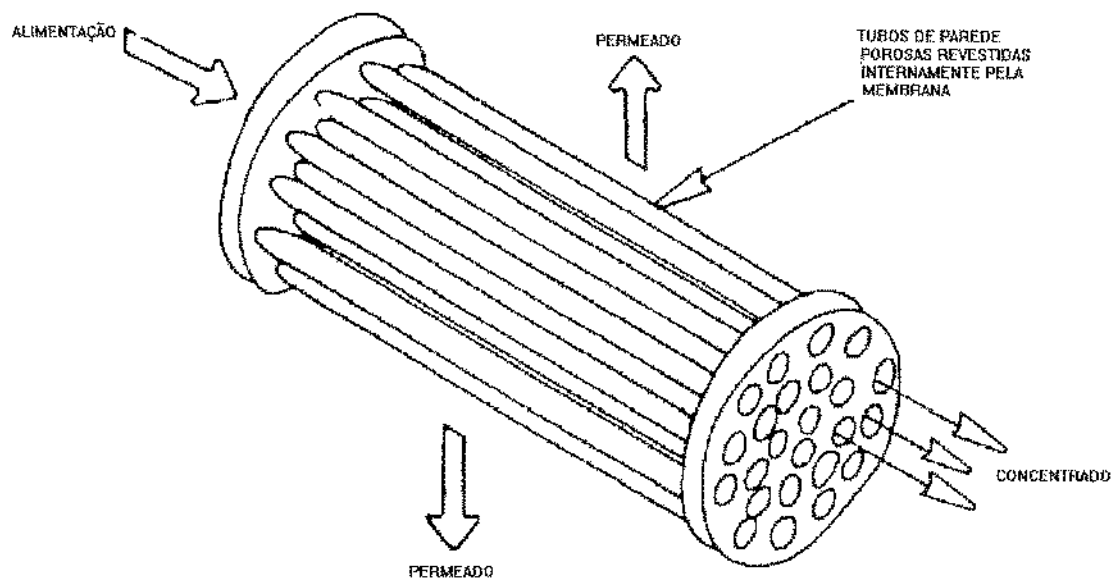


FIGURA 6 - Módulo tubular. (Fonte - MALDONADO, 1991)

2.3.6.3-Fibra oca

O módulo fibra oca, caracteriza-se por cartuchos contendo centenas de fibras com pequeno diâmetro, que podem ser obtidas graças a desenvolvimentos na tecnologia de extrusão. Em osmose inversa as fibras possuem diâmetro em torno de 40 microns, parecendo cabelo humano e o fluxo de alimentação é feito de fora para dentro da fibra (Figura 7).

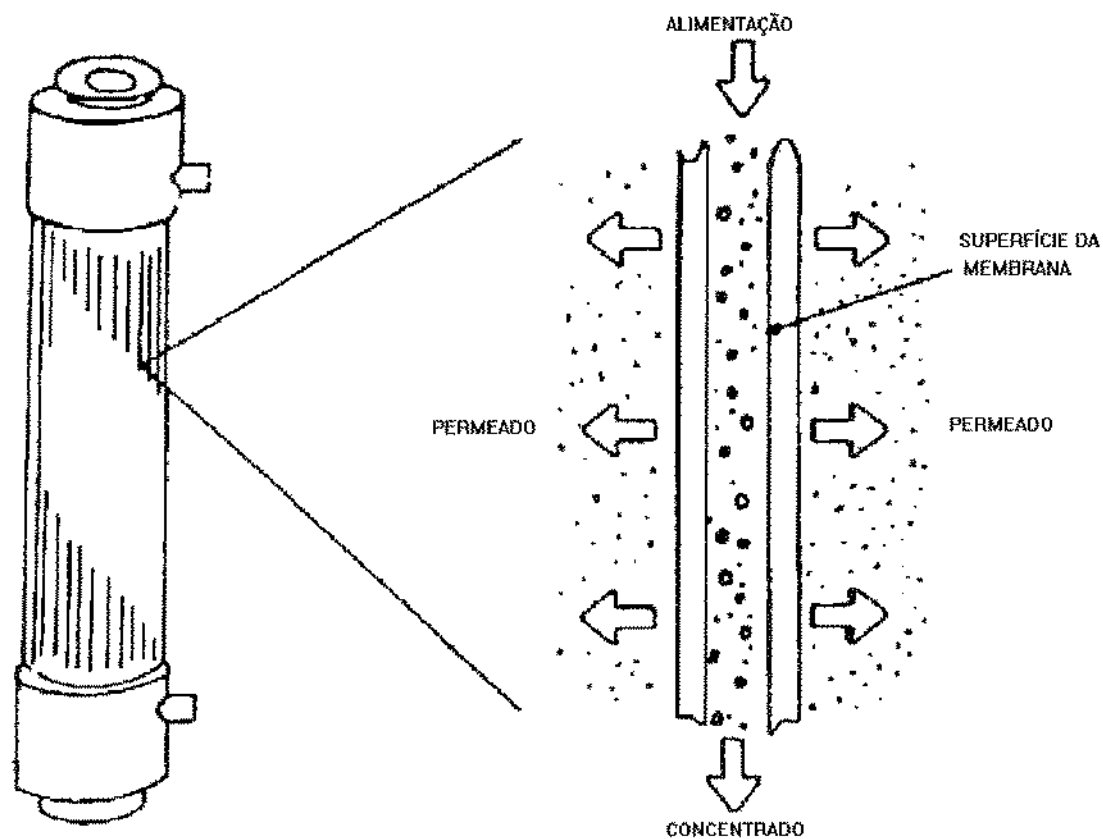


FIGURA 7 - Módulo fibra Oca. (Fonte - MALDONADO, 1991)

Possui as seguintes vantagens segundo MALDONADO (1991), CROSS (1989), PHILIP (1989) e COX (1985).

- alta densidade de empacotamento. Possui maior área de membrana por unidade de volume, tendo melhor produção que os outros módulos;
- baixo tempo de retenção;
- baixo custo;
- resiste a alta pressão;
- pequeno espaço requerido.

A principal desvantagem segundo STRATHMANN (1990), CROSS (1989) e PAULSON & WILSON (1984- citados em DZIEZAK, 1990) é que a presença de sólidos faz com que o sistema seja sensível ao entupimento. As soluções devem ser clarificadas através da ultrafiltração ou filtração com terra diatomácea.

2.3.6.4-Espiral

O módulo espiral, dentre as membranas de superfície plana, constitui-se a mais popular (DZIEZAK, 1990), principalmente por oferecer maior relação de área/tamanho físico (FREEMAN, 1987). MERRY (1992a) menciona que foram inicialmente desenvolvidas para o processo de dessalinização da água do mar e que vem aumentando o uso na indústria de alimentos, devido a terem "designers" higiênicos.

É constituído por um envoltório de membrana em torno de um espaçador. Este conjunto é ligado a um tubo perfurado, localizado numa das extremidades do envoltório da membrana. Toda a estrutura do envoltório da membrana é enrolado em torno do tubo, sendo o conjunto inserido em um vaso de pressão cilíndrica. O fluido escoar sobre a membrana, enquanto o permeado flui para um sistema coletor por intermédio de um tubo externo. (MALDONADO, 1991).

Os espaçadores mantêm as membranas separadas formando um canal que forma turbulência, o que diminui o entupimento (PHILIP, 1989). A Figura 8 mostra a representação esquemática.

Segundo WAGNER (1990), foi uma das primeiras configurações a aparecer e com o desenvolvimento e a otimização do "design", tornou-se o mais vendido. Encontra-se disponível nos comprimentos de 100 a 200 mm (MERRY, 1992a).

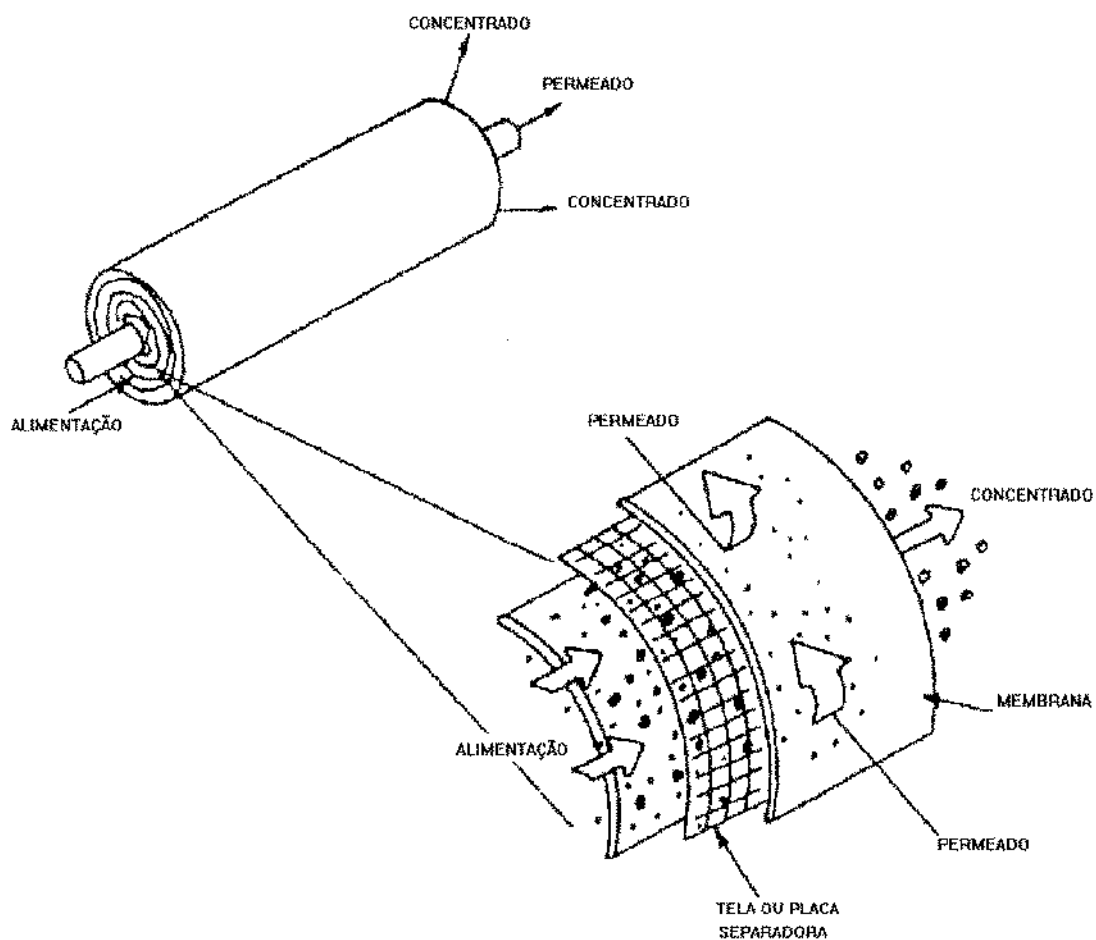


FIGURA.8 -Módulo espiral. (Fonte - MALDONADO, 1991)

Tem as seguintes vantagens (MALDONADO, 1991; WAGNER, 1990; STRATHMANN, 1990; CROSS, 1989; GOVINDAN, 1989 e COX, 1985)

- "design" extremamente compacto;
- baixo consumo de energia - 0,05 Kw/m² de área de membrana e de 6 a 12 Kw/1000 l de permeado;
- grande número de membranas disponíveis;
- fácil e rápida troca de membrana - 8000 a 12000 h o intervalo de troca;
- fácil manipulação em manutenção;

- preço favorável e possibilidade de instalar grande área de membrana a baixo custo;
- alto fluxo;
- baixo tempo de residência;
- moderada queda de pressão;
- em geral tem o menor custo de membrana por m² de área de membrana.

E possui as seguintes desvantagens (WAGNER, 1990; GOVINDAN, 1989; CROSS, 1989):

- sensível a sólidos suspensos e à alta viscosidade, por causa dos pequenos canais, e tendência para o entupimento, sendo mais vulnerável do que a tubular;
- difícil limpeza, que não pode ser feita por meios mecânicos

WAGNER (1990), afirma que a limpeza é feita a pH alto e são utilizados os oxidantes: ácido peroxiacético, hidrogênio peróxido e hipoclorito de sódio. Também cita que suporta surfactantes iônico e não iônico.

2.4- Aplicações de osmose inversa na indústria de alimentos

2.4.1- Cereais.

No processamento de cereais, de acordo com KÖSEOGLU et alii (1992), ocorrem dois problemas típicos:

- custo alto de energia.
- problemas e custo com a manipulação de subprodutos, que comumente são maiores em volume que os componentes extraídos.

Visando solucionar ou amenizar estes problemas, vários pesquisadores têm se empenhado em pesquisas com osmose inversa e já têm obtido resultados que indicam a viabilidade desta tecnologia no processamento de cereais.

Cereais, como a aveia, milho, cevada, sorgo e trigo são, nos E.U.A, biomassa comum para a produção de etanol que, após destilados, têm como subproduto "stillage", que é um resíduo rico em proteína. Secar este produto requer gasto considerável de energia que, segundo KÖSEOGLU et alii (1992), torna a evaporação cara podendo também desnaturar a proteína. Descartar este subproduto poderia trazer sérios problemas de poluição e/ou custos.

Para evaporar este material, utilizando-se o evaporador mais eficiente, gasta-se 230 Kj/Kg de água. Combinando ultrafiltração e osmose inversa gasta-se em torno de 37 Kj/Kg de água. WU (1988), utilizando esta metodologia, obteve retenção de nitrogênio e sólidos na faixa de 99,6-99,9% e 99,8-99,9%, respectivamente.

WU et alii (1989) também utilizaram ultrafiltração junto com a osmose inversa para concentrar "stillage" da destilação de álcool de beterraba. Como resultado obteve-se fluxo permeado de 20 l/h m², e a recuperação de nitrogênio e açúcar chegou a mais de 99%. É possível também, segundo MERCIER (1987) redução do gasto com energia no processamento de beterraba. WU (1990), também trabalhou com osmose inversa no processamento de aveia, na recuperação de "stillage", e obteve resultados semelhantes.

KOLLACKS & REKERS (1988), investigaram a possibilidade do uso de osmose inversa no processo de moagem de milho por via úmida, que tem uso intensivo de água (1,5 m³ de água fresca/tonelada de milho). A osmose inversa foi utilizada com o objetivo de recuperar parte desta água para reaproveitamento no processo. Observou-se que houve redução na energia gasta na etapa de evaporação em até 50%, permitindo expansão da planta ou substituição de equipamentos obsoletos. No final, obteve-se menor custo energético.

Segundo KÖSEOGLU et alii (1992), osmose inversa consome em torno de 110 Kj/Kg de água retirada, enquanto que o evaporador mais eficiente usado em moagem de milho, o de recompressão mecânica de vapor, gasta 700 Kj/Kg de água evaporada.

Trabalhando com unidade de única passagem, equipada com área de 399m² de membrana tubular de acetato de celulose tipo WFR 0950, KÖSEOGLU et alii (1992) observaram as seguintes vantagens utilizando-se o processo de osmose inversa:

- redução do consumo de água fresca;
- diminuição dos gastos com água, redução da demanda de água para esfriar o evaporador, devido ao reaproveitamento;
- redução de potência elétrica do evaporador;
- aumento da qualidade do amido;
- capacidade de expansão, sem a expansão do evaporador e ebulidor;
- menor gasto de energia em comparação com hidrociclones e evaporadores de recompressão mecânica.

GREGOR (citado em WU 1989 e 1990), relatou que o custo total para equipamento, energia e laboratório para o uso combinado de ultrafiltração e osmose inversa foi US\$0,93/1000l de resíduo rico em proteína e quando tratado por evaporação o custo foi de US\$2,20/1000l, justificando o uso daqueles métodos na recuperação de subprodutos no processamento de beterraba e aveia para produção de álcool.

Citado em WU (1988), GREGOR (1979) também mostra que o uso combinado de ultrafiltração e osmose inversa na recuperação de resíduos ricos em proteína na produção de álcool a partir de milho,

teve custo de US\$ 3,53/galão enquanto o custo do processo de evaporação foi de US\$ 8,33/galão. WU (1988), cita que a água removida com evaporador com recompressão mecânica requer aproximadamente 230 Kj/Kg de água, enquanto osmose inversa utiliza aproximadamente 37 Kj/Kg de água. Este baixo consumo de energia tem tornado o processo de osmose inversa bastante atrativo.

2.4.2- Laticínios

2.4.2.1- Processamento de leite

O desenvolvimento de membranas de equipamentos de osmose inversa, nas últimas duas décadas tem permitido aumento das aplicações dentro da indústria leiteira (MORALES et alii, 1990). Segundo SPANGLER & AMUNDSON (1986), este seguimento está se tornando a mais importante área da indústria de alimentos em que a tecnologia de osmose inversa é utilizada.

COX & LANGDON (1985), relaciona algumas vantagens do uso de osmose inversa em laticínios:

- redução dos custos de transporte, com a redução da quantidade de água, havendo também redução nos custos da concentração final do leite;
- aumento potencial da qualidade do produto e obtenção de novos produtos.

Os principais limitantes são a polarização de concentração e o entupimento, devido a caseína, que junto com a alta pressão osmótica, faz com que a pressão usada fique na faixa de 300 a 400 psig (MERRY, 1992b).

SCHMIDT (1987), também apresenta como limitações, o fato de o nível de concentração atingido ser de, apenas, 2 vezes. Com evaporação chega-se a 4-5 vezes. Mesmo sendo baixa a concentração, o leite tem redução no custo quando transportado.

A maior parte dos constituintes do leite são retidos no processo de osmose inversa. Ocorre perda de componentes de baixo peso molecular principalmente nitrogênio não proteico, (GLOVER,

1971; BARBANO & BYNUM, 1984; MARSHAL,1985, citados em SCHMIDT, 1987), e esta perda faz com que o ponto de congelamento do leite aumente.

SCHMDIT (1987), sugere uma planta básica (Figura 9) para o processamento de leite, que pode ser usada em um ou mais estágios.

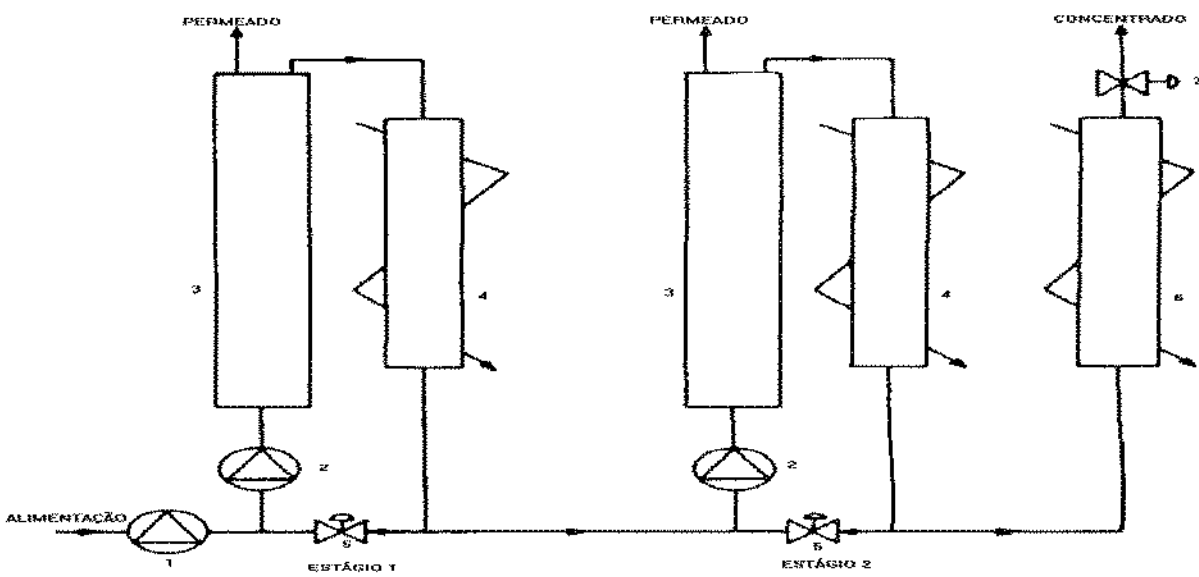


FIGURA 9- Sistema de osmose inversa com recirculação no processamento de leite. 1-pressão positiva; 2- recirculação; 3- membrana; 4- trocador de calor; 5- válvula de controle da recirculação; 6- resfriamento do concentrado; 7- válvula de pressão ("back"). (Fonte: SCHMDIT, 1987)

Dentre as membranas empregadas na concentração do leite, a que vem apresentando maior uso é a de acetato de celulose. A principal barreira do seu uso advem do fato de a temperatura máxima de operação ser de 35°C (HIDDINK et al, 1980- citado em CROMIE & SCHMIDIT, 1986). Nesta temperatura ocorre crescimento de microorganismos esporogênicos e, se for usada temperatura menor, reduz o desempenho da planta.

A introdução de membranas compostas (NIELSON, 1982; PATERSON CARDY INTERNATIONAL LTDA- citados em CROMIE & SCHMIDIT, 1986) permite trabalhar com temperaturas de até 50°C, suficiente para impedir o crescimento da maioria dos microorganismos. CROMIE & SCHMIDIT (1986) testaram esta membrana e verificaram que a contagem de psicotróficos, proteolíticos, lipofílicos, coliformes e leveduras foi menor que o padrão para leite cru.

A energia requerida para o processamento de laticínios por osmose inversa é menor quando comparada com outros processos de remoção de água, especialmente evaporação (Tabela 6- citada por MARSHALL, 1984).

Já que a concentração do leite somente através de osmose inversa ainda não é possível, pode-se combiná-la com a evaporação, fazendo-se uma pré-concentração. Com isso, pode-se obter maior eficiência no uso de energia (SHEU, 1986). Segundo HORTON (1987), com esta combinação, há menor emprego de capital e menor custo no processamento.

Segundo CHERIAN et alii (1987) utilizando-se osmose inversa em batelada ou em processo contínuo com três estágios de circulação, o requerimento energético fica inferior a 10 Kcal/Kg de leite, o que representa uma economia maior do que 400 Kcal, quando comparado com o requerimento energético do tacho à vapor com agitação e maior que 100 Kcal quando comparado com evaporador.

Com o uso de osmose inversa pode-se reduzir o custo do transporte de leite pelo menos à metade (SCHIEK, 1989; COX & LANGDON, 1985). Essa economia permite o aumento da capacidade dos equipamentos como os usados em uma planta de queijos. Permite ainda redução dos custos associados ao manuseio, estocagem, refrigeração e processo (SCHMIDIT, 1987) e redução do espaço requerido para equipamentos (HORTON, 1982- citado em MORALES et alii, 1990). Com o aumento do uso da planta, as vantagens são ainda maiores. Processando-se 7 000 horas numa planta com

TABELA 6 - Requerimento energético de vários processos.

PROCESSO	REQUERIMENTO DE ENERGIA (KWh/1000 Kg de água)
evaporação	626
congelação	92
OI-dessalinização	4
OI-leite	9 - 19
evaporadores (laticínios)	
3 ou 4 efeitos	126 - 180
5 ou 7 efeitos	37 - 53

(Fonte: MARSHALL, 1984)

OI= osmose inversa

capacidade para 10.000 l, obteve-se custo 67% menor do que trabalhando nesta mesma planta durante 3000 horas (MARSHALL, 1984),

2.4.2.2- Queijo

O queijo tipo cheddar é o que tem sido mais pesquisado pelos profissionais da área, e os resultados têm mostrado que a tecnologia de osmose inversa é promissora nesta área.

BARBANO (1986) concentrou leite integral em quatro diferentes concentrações (12,88; 13,27; 14,17 e 15,05 % de sólidos totais), e produziu a partir destes concentrados queijo tipo cheddar, que comparados com o controle (feito a partir do leite não concentrado), destacaram-se pela diminuição da perda de gordura, que foi maior no queijo produzido a partir do leite concentrado a 15,05 %, que também apresentou maior rendimento (2 a 3%). BARBANO & BYNUM (1984) afirmam que o aumento no rendimento e produtividade se dá sem requerer equipamentos diferentes dos utilizados normalmente ou mudanças no procedimento de fabricação.

Após concentração do leite por osmose inversa (2:1), SCHMIDT et alii (1986) fizeram dois tratamentos para produção de queijo cheddar. No primeiro tratamento, foi feita reconstituição do leite antes da fabricação do queijo que apresentou características similares ao controle, e no segundo tratamento a produção do queijo foi feita a partir do leite concentrado por osmose inversa, tratamento que permitiu redução no tempo de coagulação. Após comparação com o controle, observaram que nos dois tratamentos houve redução na adição de coalho em 10 e 17%, respectivamente. Os queijos apresentaram menor umidade, mesmo resultado obtido por MEYER (1985) que constatou redução em 1,37% e em ambos os queijos a textura foi mais quebradiça.

ZALL (1984) após produzir o queijo a partir do leite concentrado 1,79 vezes, observou que o tempo do processo ("cheddaring time") diminuiu de 205 para 185 minutos.

BYNUM (1984) também observou que a velocidade de proteólise (medida do N solúvel), após 6 meses, apresentou-se mais lenta no queijo feito a partir do leite concentrado por osmose inversa, o que é confirmado por BYNUM (1985), que constatou ser entre 10-15% mais lenta. Ele também avaliou o teor de lactose. Observou que após 3 meses, o teor de lactose, 0,41 e 0,08%, respectivamente, foi significativamente superior no queijo produzido a partir do leite concentrado com relação ao queijo feito a partir de leite integral. Em ambos os trabalhos, através de análises químicas e bacteriológicas, verificou-se que os queijos ficaram dentro do padrão legal estabelecido.

Outros produtos foram produzidos a partir do leite concentrado por osmose inversa:

- iogurte- MARSHALL, 1986; , LERCKER & LERICI, 1987; DIXON, 1985.
- manteiga e sorvete- CROMIE & SCHMIDT, 1986.

Pesquisadores também têm trabalhado com o soro do leite (BISSET & SCHMIDTKE, 1984; LERCKER & LERICI, 1987).

2.4.3- Bebidas sem ou com baixo teor de álcool

A diminuição do teor alcoólico de bebidas envolve dois métodos, segundo ATTEMBOROUGH (1988), o primeiro através da limitação da fermentação usando *Laccharampos ludwigii* e o segundo método é a remoção de álcool após ocorrer a fermentação, para o qual pode-se utilizar osmose inversa.

HODEMBERG (1991); MENORET et alii (1990); GNEKOW (1989); ATTEMBOROUGH (1988) e COSTELLO (1989), GOLDSTEIN et alii (1986), LIGTH (1986) e BONNOME (1986) desenvolveram trabalhos com osmose inversa, visando remoção do álcool de bebidas, destacando-se cerveja e vinho, havendo também trabalhos com cidra (FRICKER, 1987).

2.4.3.1- Vinhos

A osmose inversa é utilizada em vinhos com três principais objetivos: redução do teor alcoólico, enriquecimento do mosto e remoção de sais de bitartrato de potássio e tartarato cálcico.

A redução do teor de álcool em vinhos, segundo BUI et alii (1986), é de interesse da indústria e do governo. Uma forma de reduzir o teor alcoólico seria através da adição de água, mas esta é uma prática proibida. A tecnologia de osmose inversa tem sido utilizada na redução deste teor, com sucesso, e segundo GIRARD & CUENAT (1987) a remoção é feita sem alterar o sabor e aroma do produto.

CUENAT (1989), usando os módulos DDS (Lab 20 e Lab 30), reduziu o teor de álcool em 1%. Houve também remoção de aromas indesejáveis, melhorando a qualidade do vinho, fazendo com que, sensorialmente, o vinho fosse superior ao original. BUI et alii (1986) obtiveram vinho com teor de 6-7% de álcool que apresentava qualidade organoléptica idêntica ao produto original.

O mosto pode apresentar deficiência no teor de sólidos solúveis, principalmente açúcares. Esta deficiência é corrigida tradicionalmente através da adição de suco de uva concentrado ou pela adição de sacarose ("chaptalization"), práticas que são rigorosamente regulamentadas na maioria dos países produtores (DUITSCHAEVER et alii, 1991; MERRY, 1992b).

A utilização de suco de uva, com o objetivo de aumentar o teor de sólidos solúveis, apresenta as desvantagens de aumentar o teor de íons livres e seus sais (K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{++} , Fe^{+++} e Na^+), que resulta no aumento da precipitação dos íons do ácido tartárico; aumentar o teor de substâncias fenólicas e outros componentes (CORREA & POLO, 1990).

Visando o enriquecimento do mosto, a tecnologia de osmose inversa tem sido utilizada, e bons resultados têm sido obtidos. DUITSCHAEVER et alii (1991) observaram que a osmose inversa além de

aumentar o teor de ácidos, apresentou desempenho superior ao acréscimo de açúcar ("chaptalization"). Eles também observaram que o mosto apresentou-se mais homogêneo e balanceado. MERRY (1992b) afirma que pela concentração do mosto de 20 para 25°Brix através da osmose inversa, é possível obter aumento do teor de álcool em 3%.

DELFINI et alii (1991) compararam o enriquecimento do mosto por osmose inversa e a adição de mosto concentrado e, através de análises químicas e organolépticas, observaram que os vinhos produzidos a partir destes dois tratamentos foram preferidos àqueles que não tiveram enriquecimento de mosto.

Devido à pressão osmótica do mosto, a pressão de trabalho excede a 800 psig, segundo MERRY (1992b), que também afirma que membranas compostas de alta retenção são recomendadas para esta aplicação. BERGER (1991) trabalhou com membranas de poliamida usando módulo fibra oca, com área total de 150m², onde concluiu que o custo de osmose inversa é superior, em comparação a "chaptalization", mas há compensação na qualidade do produto, o que é confirmado por DELON (1990).

Osmose inversa é também usada para a remoção dos sais bitartarato de potássio e tartarato cálcico, que são formados pelo ácido tartárico, que se dissocia em íons tartarato e bitartarato. Com a precipitação destes sais, há formação de cristais que depreciam a qualidade do vinho (CORREIA & POLO, 1990).

2.4.3.2- Cerveja.

Segundo COSTELLO (1989), tem aumentado a procura de cerveja com teor de álcool menor que 1,2%, e a osmose inversa apresenta-se como uma tecnologia eficiente, mas que pode não ser economicamente viável, uma vez que, o custo com a planta e laboratório pode ser alto (MARCHBANKS, 1986).

2.4.4- Caldo de cana

KANE et alii (1987) avaliaram o comportamento de membranas finas ("thin film") desenvolvidas para resistir a alta temperatura e pressão para a concentração do caldo de cana. As condições dos processos foram as seguintes: temperatura 60 e 80 °C e pressão de 40 a 80 Kg/cm² e as membranas usadas foram DDS HR-95 e HC-50. Como resultado, observou-se que houve aumento no rendimento de 0,5% na produção de açúcar.

No processamento do açúcar é prática comum a adição de água na etapa de esmagamento, para aumentar a recuperação de açúcar. A remoção desta água, implica num grande aumento na demanda de vapor. KANE et alii (1987) também trabalharam com osmose inversa (membrana DDS HC 50) visando remoção desta água.

Eles observaram também que a membrana permite alta passagem dos sais monovalentes, permitindo recuperação de açúcar em pelo menos 0,15 %. A presença de sais monovalentes como KCl e NaCl, que têm alta solubilidade, causam perda de açúcar, fazendo-se necessário a remoção destes sais antes da cristalização.

A aplicação de osmose inversa na manufatura de açúcar de cana é emergente, porém apresenta-se como área com grande potencial em termos de conservação de energia (GUHA, 1993).

Na indústria açucareira da Índia, a adoção de osmose inversa apresentou os seguintes resultados (KANE et alii, 1987):

- aumento no rendimento de açúcar em aproximadamente 0,5%, o que é equivalente a 400.000 toneladas de açúcar extra por ano.

- economia do uso de bagaço, chegando a 3 milhões de toneladas, quantidade suficiente para produzir por volta de 700.000 toneladas de papel/ano.

2.4.5- Remoção de nitratos.

Em 1953, a Suíça decretou a proibição da importação de queijo com teor de nitrato acima de 5 ppm. Com isso, os produtores franceses encontraram dificuldades para chegar a este teor pois a água na França tinha em torno de 50 ppm e o máximo que conseguiram reduzir foi a 20 ppm. Várias alternativas foram apresentadas para resolver o problema, como o uso de bactérias desnitrificantes e também osmose inversa (MEYER, 1989).

2.4.6- Proteínas de óleo de semente.

Há pouca utilização de proteínas de óleo de semente devido às limitações técnicas e econômicas de remoção de fibras e componentes indesejáveis que fazem com que a produção de proteínas seja baixa, impedindo assim sua maior utilização (THONSON- citado em KÖSEGLU, 1992).

Técnicas de isolamento ou fracionamento, praticamente baseiam-se em extrações alcalinas com sais e às vezes ácidas, e subsequente precipitação por ajuste de pH, o que pode alterar as propriedades físicas.

A inclusão de técnicas de osmose inversa na recuperação de proteínas aumenta a viabilidade econômica do processo, ocorrendo redução no custo de tratamento, através da reutilização da água, praticamente purificada pelas membranas, e recuperação de subprodutos que podem ser utilizados como ingredientes em alimentos. Com este objetivo, KÖSEGLU & LUSAS (1989) combinaram os processos de ultrafiltração e osmose inversa, na recuperação de proteínas de óleo de sementes.

Com a ultrafiltração, houve remoção de sal, açúcar, pigmentos e flavorizantes, que não estão ligados a proteínas e outros componentes indesejáveis, sendo o permeado, contendo a proteína, concentrado por osmose inversa.

2.4.7- Água mineral com aromatizantes.

ASHTON (1989) realizou um trabalho visando a adição de aromatizantes de boa qualidade, ou suco, na água mineral, para aumentar o valor comercial do produto que pode alcançar preço 2,8 vezes

maior, o que justifica o desenvolvimento de técnicas de extração para fornecimento de óleos adequados (com "top flavor note"). Para este uso, a osmose inversa tem-se mostrado uma boa técnica.

2.4.8- Clara de ovos

Clara de ovo, para uso em confeitarias e indústrias alimentícias, tem sido concentrada por osmose inversa com sucesso. Recentemente, a indústria tem tido interesse no uso desta tecnologia para concentrar clara de ovos (LOWE et alii- citado em FRONING et alii, 1987). Estes observaram que, quando concentrada a 30°Brix, o produto apresentou excelentes propriedades funcionais e houve redução de glicose, o que é importante para prevenir a reação de Maillard e também para dar estabilidade no armazenamento. O fato de não ter uso de calor é importante para a preservação da albumina, que não sofre desnaturação (GLÓRIA, 1982).

A clara do ovo, segundo GLÓRIA (1982), tem uma baixa pressão osmótica-4.9 Kg/cm² (70 psi)-com o teor de 12% sólidos. Entretanto, mesmo à elevada pressão de operação, o fluxo do permeado é sempre baixo, devido principalmente à polarização de concentração.

FRONING et alii (1987) montaram um experimento, usando a membrana ZF 99 não celulósica, com módulo tubular e pressão de 250 psig (17,2 bar). Observaram que o teor de sólidos totais dobrou; minerais (Ca, Na e P) não tiveram alterações significativas nos seus teores, com excessão do K, que teve o seu teor reduzido a menos da metade, o que pode ser explicado pela alta solubilidade deste mineral; e os teores de proteína total e de umidade total também não apresentaram mudanças significativas.

2.4.9- Recuperação de ácido glutâmico.

Glutamato monossódico, o sal do ácido glutâmico, tem grande uso em alimentos com o objetivo de melhorar o sabor. É produzido principalmente por fermentação bacteriana, sendo feita a recuperação por cristalização e centrifugação (KAWAKITA & SAEKI, 1986- citado em KUO & CHIANG, 1987), porém a presença de células de bactérias pode reduzir a eficiência destas operações.

Processos de membrana apresentam-se como uma potencial ferramenta para a separação destas células, aumentando a eficiência na separação. KUO & CHUANG (1987) fizeram uso destes processos, onde osmose inversa foi a última etapa no processo que objetivou a concentração do produto.

2.4.10- Processamento de óleo

Não utilizando calor para a remoção de água, através da tecnologia de osmose inversa, no processamento de óleo bruto, faz com que 940 Btús/lb de água sejam economizados, representando uma economia de 90% no gasto de energia.

No processamento, substituindo-se ou suplementando os processos convencionais de degomagem, refino e branqueamento por processos de membrana pode-se chegar a uma economia anual de 15 a 21 trilhões de Btús de energia (KÖSEOGLU, 1992).

2.4.11- Cogumelos.

Há estimativa de que 25 a 35% da produção de cogumelo é descartada anualmente como resíduo. A utilização destes resíduos, além de aumentar o aproveitamento da matéria prima, também aumenta a capacidade de competição com outros mercados, pois torna o processo de produção mais econômico. Um produto em potencial que pode ser desenvolvido é pela concentração dos componentes do sabor, presentes nos resíduos, que apresentam grande aceitação no mercado, podendo ser aplicados como aromatizantes em sopas, molhos, panificação, pizzas (KERR et alii, 1985).

KERR et alii (1985) trabalharam com resíduos da produção de cogumelos procurando estabelecer uma boa técnica de extração e uma apropriada tecnologia de concentração, pois a evaporação e a desidratação são processos que consomem muita energia e que também provocam perda de componentes do sabor, reduzindo a qualidade (CHIANG et alii, 1986).

Em seu trabalho, buscando novas tecnologias, KERR et alii (1985) fizeram extração com 0,01 N de metabissulfito de sódio ou 0,01 N de ácido ascórbico em água quente. Após pré-tratamento com ultrafiltração (membrana DDS GR-51PP-50000 daltons), importante para evitar o entupimento,

concentraram o produto através de osmose inversa, onde foi utilizada a membrana DDS HR-95, chegando a uma concentração de 18-20%.

Quando o cogumelo é feito em conserva, é necessário que se faça antes o branqueamento para amolecimento dos tecidos, inativação de enzimas e destruição de mofos e leveduras. A água oriunda do branqueamento contém \cong 2% de sólidos (açúcares, aminoácidos, nucleotídeos e componentes do sabor). CHIANG et alii (1986) trabalharam na recuperação de sólidos presentes na água de branqueamento. Antes, fizeram pré-tratamento com ultrafiltração, e a seguir, concentração através de osmose inversa, onde concentraram de 2% para 13% de sólidos. Os provadores, após teste sensorial, não observaram diferença entre a água de branqueamento original da água reconstituída após a concentração.

2.4.12- Sucos

Abaixo são apresentados os principais sucos em que a tecnologia de osmose inversa tem sido pesquisada e aplicada.

2.4.12.1- Suco de maçã

No suco de maçã, de acordo com LEIGHTELL (citado em GLÓRIA, 1982), as substâncias aromáticas consistem principalmente de álcalis de C₂-C₆, ésteres de C₄-C₈ e aldeídos de C₂-C₆. Essencialmente, três destes dão à maçã a sua individualidade: etil-2 metil butirato, hexanal e 2-hexanal, o que é confirmado por CHOU et alii (1991). Por razões econômicas a taxa de permeação é tal que existe uma perda em sabor e aroma, a qual, entretanto, não compromete seriamente a qualidade do produto final e pode ainda ser menor através do uso de membrana mais compacta. O suco de maçã causa o desgaste e suja a membrana. Para a sua concentração, necessita-se de operação a 105 Kg/m² devido à sua elevada pressão osmótica (LEIGHTELL, 1972- citado em GLÓRIA, 1982).

SHEU (1987) apresenta em seu trabalho a concentração do suco de maçã à 72 Brix, sendo a osmose inversa uma das etapas. Primeiramente realizou-se a ultrafiltração e o permeado foi concentrado por osmose inversa. Em ambas as etapas foi utilizado o módulo quadro e placas. Com a osmose inversa chegou-se a 20 Brix com retenção de 99,7% dos sólidos e 99,5% dos ácidos,

utilizando-se membrana DDS HR99 a 40°C e 40 bar. A seguir foi feita a concentração a 72°Brix, por evaporação, dando um produto com melhor qualidade do que o obtido apenas por evaporação.

CHOU et alii (1991) trabalharam com osmose inversa objetivando a retenção de voláteis. Utilizaram no experimento suco de maçã a 72 °Brix. Antes de iniciar o processamento, o suco foi diluído a 10 Brix em sofreu acréscimo dos componentes do sabor chegando a 100 vezes o teor original.

Neste experimento, foi utilizado módulo quadro e placas (0,36 m²) e espiral (3,9 m²) com 6,4 cm de diâmetro nominal. O n-hexanal permeou em maior proporção no sistema quadro e placas (11,5%) do que em espiral (0,5%), sendo esta diferença significativa ($p \leq 0,01$). O módulo espiral, porém, apresentou maior fluxo, portanto, menor tempo de processo para atingir 20°Brix.

2.4.12.2- Suco de tomate

Tem sido utilizada a tecnologia de osmose inversa na produção de suco de tomate, com o objetivo de pré-concentrar o suco de tomate de 4,5-5 °Brix até 8,5 °Brix ou mesmo até 15 °Brix, o que é tecnicamente possível (DOWNER,1988; EIPESON et alii,1989; MERRY,1992a). Após esta etapa é realizada a evaporação elevando o teor de sólidos solúveis para 28-30°Brix.

A pré-concentração com osmose inversa tem as seguintes vantagens segundo KOERTGEN & GAHLER (1992), MERRY (1992a), DOWNER (1988), EIPESON et alii (1989), SCHWARTZBERG (citado em MERLO et alii, 1986), SARNSRIVICHAI (1986), BEREZOVSKY (1985) e DALE (1982):

- aumento na qualidade, que é superior ao suco produzido somente por evaporação.
- apresenta-se como um processo promissor, pois, com a remoção de 50% de água através de osmose inversa gasta-se 1/10 da energia requerida por um evaporador de triplo efeito;
- melhoria da cor;
- aumento na viscosidade;
- aumento no teor dos componentes aromáticos, havendo também alta concentração de açúcar, ácidos orgânicos, aminoácidos, componentes minerais e vitamina C;
- retenção dos componentes do sabor;
- redução dos custos de produção.

O aquecimento que o produto sofre quando evaporado confere ao suco gosto de cozido, o que é considerado uma desvantagem da evaporação em relação à osmose inversa, mas não é o suficiente para que os fabricantes implantem uma unidade de osmose inversa na produção de suco de tomate, pois o sabor de cozido pode ser preferido pelos consumidores (MERSON, et alii- citado em MERLO et alii, 1986).

2.4.12.3-Suco de Laranja

Com o processo de osmose inversa, o suco é concentrado a temperaturas bem inferiores àquelas usadas na evaporação. No primeiro efeito do evaporador a maior parte das essências são volatilizadas (álcool ésteres e aldeídos), enquanto que nos últimos estágios há destruição de algumas essências ou conversão em constituintes não desejáveis como o furfural (MEDINA & GARCIA, 1988).

O etanol é o mais abundante componente orgânico na essência. Sabe-se que contribui pouco para o aroma, mas que é importante como solvente de outras moléculas; acetaldeído tem sido reportado como o que mais contribui para o aroma. A perda destes e de outros voláteis, bem como alterações químicas, podem ser minimizadas pelo processo de osmose inversa (BRADDOCK et alii, 1991).

A pressão osmótica é um dos principais limitantes para a concentração do suco de laranja. PERI (1973), através da Figura 10, mostra o comportamento da pressão osmótica do suco de laranja em função da variação de concentração.

Mesmo operando a altas pressões (100 atm), o máximo de concentração atingida seria de 43°Brix. Com o desenvolvimento tecnológico da osmose inversa, já é possível chegar a concentrações maiores (CROSS, 1989; MERRY, 1992b).

Segundo MERRY (1992a), o principal causador de entupimento das membranas no processamento de suco de laranja é a hisperidina, podendo precipitar sobre a membrana causando diminuição no fluxo. Este pode ser restaurado pela passagem de solução de NaOH. Hisperidina também é problema na evaporação, pois acumula-se na parede do evaporador formando uma camada, que, com o tempo, se descola das paredes causando defeitos no suco.

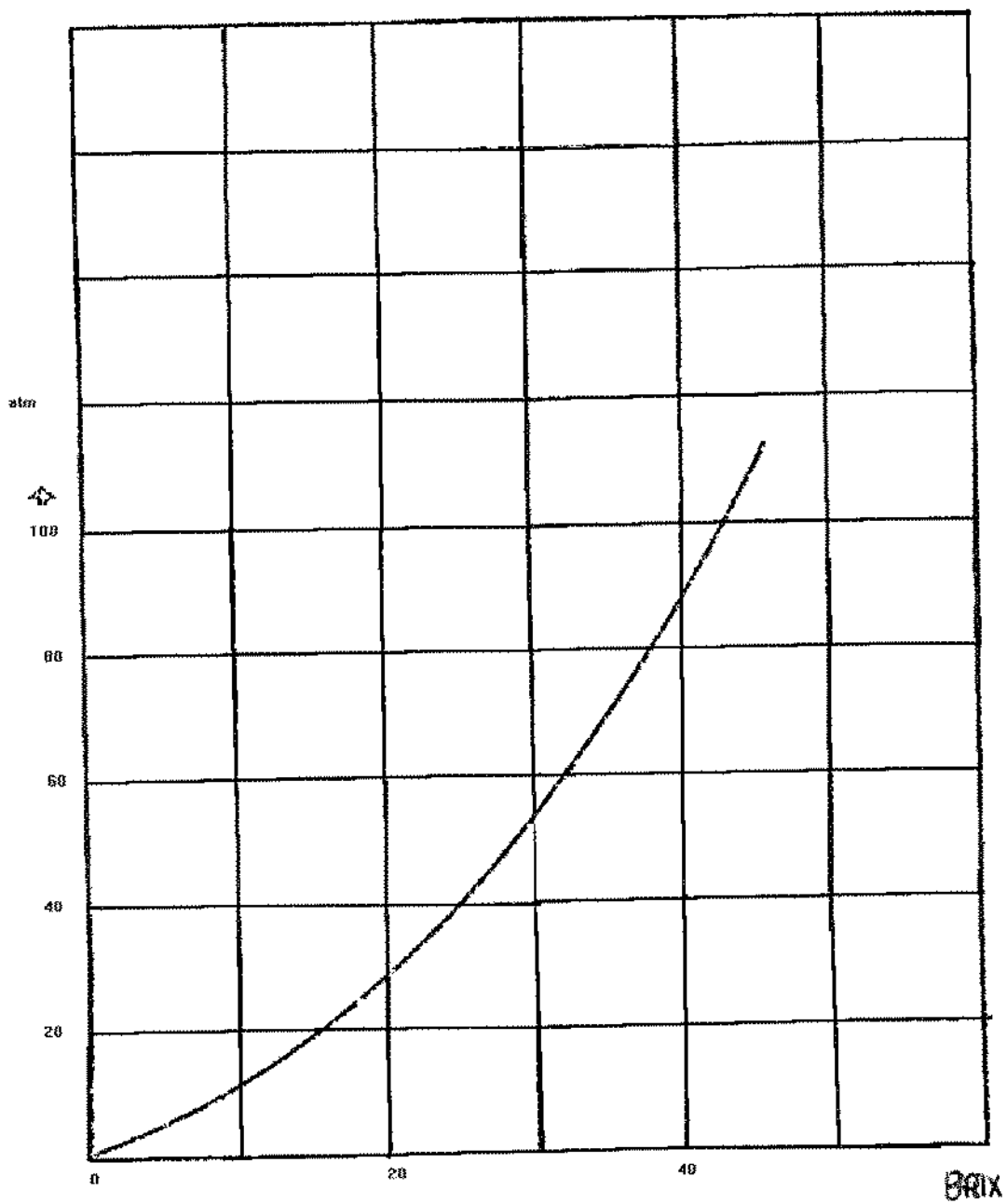


FIGURA 10-Curva de pressão osmótica do suco de laranja medida a 20 °C. (Fonte: PERI, 1973)

O processo de osmose inversa pode ser usado para promover pré-concentração do suco de laranja antecedendo a evaporação, o que possibilita a obtenção de suco com qualidade superior à do

suco concentrado apenas por evaporação. “Separa Systems” desenvolveu um sistema de pré-concentração com osmose inversa, onde nesta etapa metade da água é retirada chegando-se a uma concentração de 35 a 40°Brix.

A concentração é então complementada com a evaporação até 60-70°Brix (ANON,1989). DOWNER (1988) fez a pré-concentração a 17-20°Brix e constatou que houve aumento na eficiência dos evaporadores. Segundo MEDINA & GARCIA (1988), através de osmose inversa pode-se remover 63% da água presente no suco.

BRADDOCK et alii (1988), procuraram determinar se havia diferença significativa nas composições do suco antes de ser concentrado por osmose inversa e após concentração. Houve alguma perda de açúcares, e, quanto a ácidos e minerais, não houve diferença significativa. Há também perda de componentes do aroma, que pode ser prevenida trabalhando-se com um sistema fechado e com o mínimo de manipulação e bombeamento.

Atualmente a tecnologia de osmose inversa apresenta-se mais evoluída, o que é ratificado pelo sistema criado pela DuPont junto com a FMC chamado “Fresh Note”, que permite obter suco concentrado a 60 °Brix, num processo que usa membranas de osmose inversa.

O sistema remove 76 litros de água por minuto e pode ser utilizado por mais de 20 horas antes de efetuar a limpeza (ANON, 1989).

CROSS (1989) descreve as etapas que envolvem o sistema “Fresh Note”, que são 4: ultrafiltração; osmose inversa; pasteurização e "blending" (mistura), e tem como objetivo produzir suco de laranja com características de suco fresco e níveis de estabilidade comercial.

A ultrafiltração fraciona o suco, ficando no retido as bactérias, mofos e leveduras que precisam ser destruídos e as enzimas pectinolíticas que precisam ser inativadas pois são as principais responsáveis pela perda de turbidez no suco de laranja. Sólidos como a pectina também são retidos, fazendo com que se obtenha permeado estéril e clarificado, facilitando a concentração por osmose inversa. O permeado

da ultrafiltração passa pelo sistema de osmose inversa a 10°C, utilizando-se membranas “DuPont”, chegando-se a concentrações superiores a 60 °Brix.

O retido da ultrafiltração é pasteurizado à temperatura de 83 C durante 30 segundos em trocador de calor de superfície raspada, sendo imediatamente congelado. Se o suco de laranja fosse pasteurizado antes do fracionamento pela ultrafiltração, ocorreria o inconveniente da perda de compostos voláteis, sendo este o principal objetivo do sistema “Fresh Note”. O congelamento do retido pasteurizado somente será necessário se decorrer muito tempo para sua utilização. Caso contrário basta resfriar. Ao final é feita a mistura do retido pasteurizado da ultrafiltração com o retido da osmose inversa.

A Figura 11 mostra os resultados, em relação ao sabor obtidos por vários processos de concentração. O “Fresh Note” foi o melhor, sendo muito próximo ao suco fresco. A evaporação apresentou o pior desempenho.

O sistema “Fresh Note” possibilita que se obtenha um suco com altos níveis de sólidos solúveis, desta forma superando umas das principais desvantagens da tecnologia de osmose inversa.

MERRY (1992b), também apresenta, como mostra a Figura 12, um arranjo de planta de osmose inversa que combina membranas de alta rejeição com membranas de rejeição média, obtendo sucos com concentrações superiores a 50°Brix.

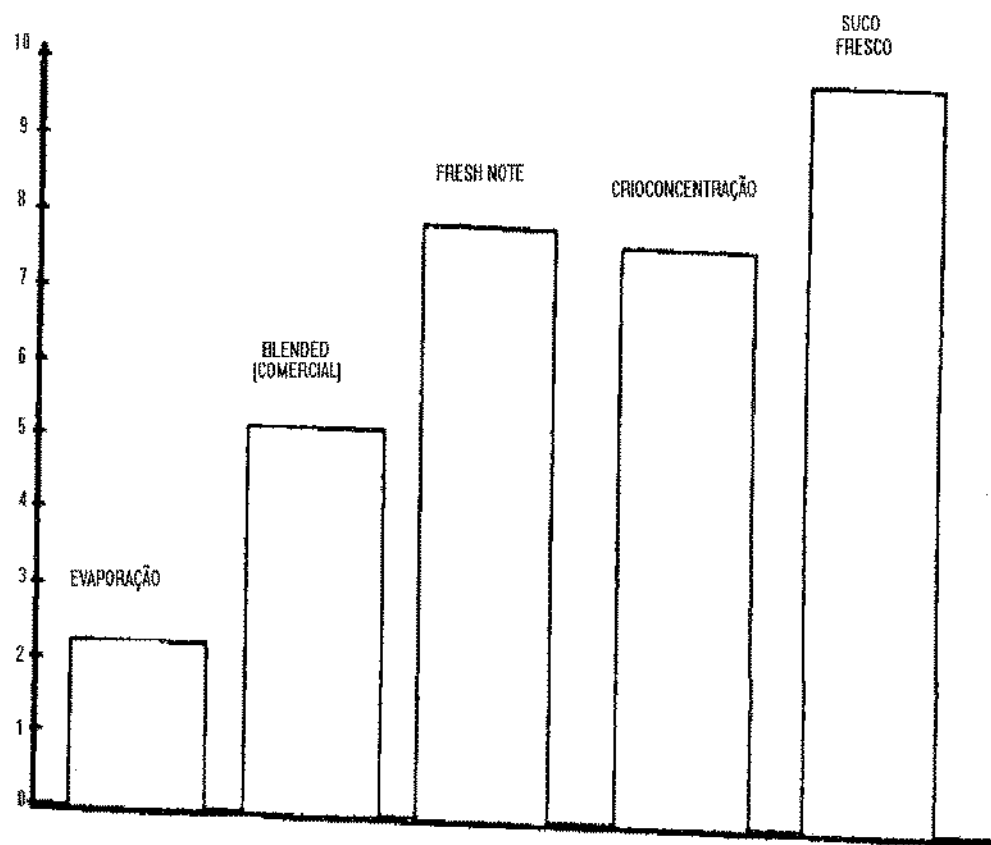


FIGURA 11 - Avaliação do sabor do suco de laranja reconstituído a partir de vários processos de concentração. (Fonte - CROSS, 1989).

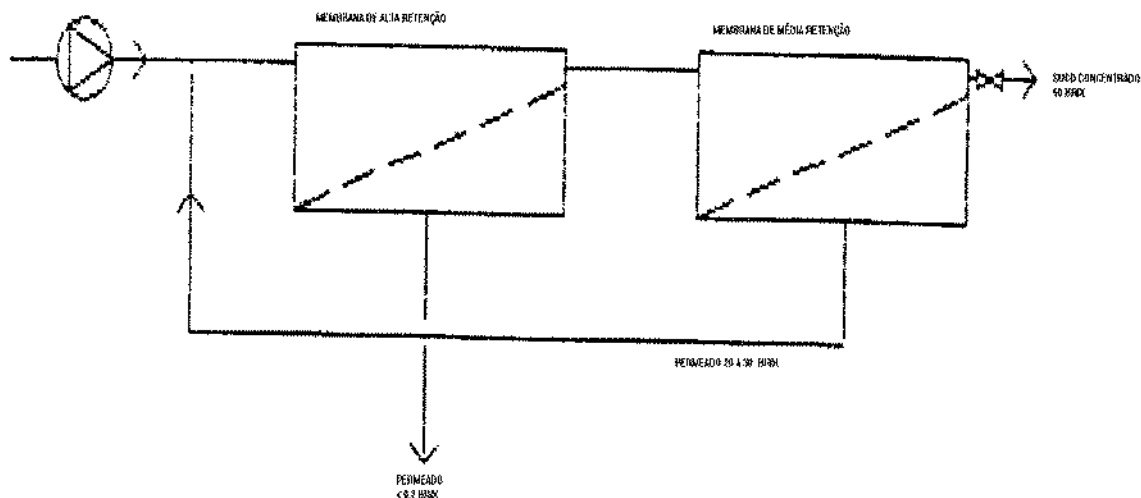


FIGURA 12- Planta de osmose inversa combinando membranas de alta e baixa rejeição. (Fonte: MERRY, 1992b).

De acordo com o diretor de marketing e vendas da “Separa System”, se for retirada metade da água por osmose inversa e a outra por evaporação, o custo será de US\$ 0,36/galão enquanto que só por evaporação seria de US\$ 0,50 (ANON, 1989).

CROSS (1989) comparou os valores da relação sabor/custo para o suco de laranja obtido por vários processos de concentração, sendo o suco fresco a referência para o sabor. “Fresh Note”, entre todos os processos, principalmente evaporação e crioconcentração, foi o que apresentou melhor sabor, contudo, também houve razoável aumento no custo. Essa informação é confirmada pela Cargill Citrus (Bebedouro-SP), que testou o sistema “Fresh Note”, conseguindo um produto com concentração de 60 °Brix, de alta qualidade, porém com custo elevado.

PERI (1973) mostra, através da Tabela 7, o custo de algumas técnicas de concentração de suco de laranja, onde osmose inversa apresenta o menor custo, apresentando-se segundo o autor, como um interessante e econômico método para concentração de sucos de frutas.

Os dados do trabalho de PERI (1973) e de outros pesquisadores e as conclusões da Cargill mostram que não há concordância entre a pesquisa e a indústria quanto à economicidade da tecnologia de osmose inversa

O custo diminui com o aumento do tamanho da planta, porque alguns componentes do custo final, particularmente material de laboratório, não aumentam em proporção com o aumento do tamanho da planta.

Ainda segundo PERI (1973), enquanto um aumento na concentração determina aumento nos custos do processo de osmose inversa, o resfriamento e custos de transporte são proporcionalmente reduzidos, pela redução do conteúdo de água do produto.

MEDINA & GARCIA (1988) afirmam que no processo de osmose inversa, a substituição de membranas pode chegar a 10% do custo total do processo e que a viabilidade econômica depende principalmente de: tipo de produto; módulo e tipo de membrana, custos energéticos.

Vários outros sucos têm sido obtidos por osmose inversa ou conjugação desta com outros processos de concentração:

- sucos de aipo, cenoura e pepino (KÖSEOGLU, 1991).
- suco de abacaxi (BOWDEN, 1989).

2.4.13- Outras aplicações

- concentração de 2-fenilalanina (McGREGOR, 1989).
- fermentação contínua (PHILIP, 1989).
- purificação de enzimas extraídas de plantas ou tecidos animais (DZIEZAK, 1990).
- produção de chá (ZHANG, 1993; QUI et alii, 1991).
- extração de frutose (SELIN, 1989).
- subprodutos do indústria de sucos (BRADDOCK & CADWALLADER, 1992; BRADDOCK, 1984; BRADDOCK, 1992).
- purê de frutas (GHERARDI et alii, 1989).

- concentração de cafeína (PANCUSKA & MLYNARCZYK, 1974).

TABELA .7 - Custo da concentração (dólar) por 1000 Kg de água removidos para 60 e 120 dias de operação. Dados de THIJSEN (1970), citado em PERI (1973).

Processo	Especificação	US\$/1000 Kg água	
		60 dias	120 dias
evaporador de 2	capital+manutenção	4,91	1,50
estágios com torre	utilização	4,96	4,96
de retificação			
total		9,97	6,46
crioconcentração	capital+manutenção	8,07	2,49
	utilização	2,73	2,73
total		10,80	5,22
OI	capital+manutenção	17,00	4,62
(2 gal./ft ² /dia)	utilização	0,11	0,11
total		17,11	4,73
OI	capital+manutenção	8,50	2,32
(4 gal./ft ² /dia)	utilização	0,11	0,11
total		8,61	2,43
OI	capital+manutenção	7,80	2,12
(Peri, 1973)	utilização	0,11	0,11
total		7,91	2,23

OI= osmose inversa

3- Material e métodos

3.1- Suco.

Foram utilizados 100 litros de suco de laranja integral, da variedade pera, fornecidos pela CTM Citrus localizada em Limeira-SP. O suco é classificado como de polpa baixa (aproximadamente 1,5 % de polpa) obtido pela passagem do suco de laranja em centrífuga Westfalia SW 160.

O suco foi transportado da CTM Citrus até a planta piloto de leite da UNICAMP, utilizando-se 2 tambores de 50 litros cada um. Até o momento do transporte, o suco foi mantido em câmara fria à temperatura de -20°C. No momento do processo de ultrafiltração o suco apresentava a temperatura de 0°C.

Após passar pela etapa de ultrafiltração, o permeado e o retido foram acondicionados em embalagens plásticas FULL VAC (22 X 35 X 0,1B), cedidas pela Descartável Embalagens, e armazenados em freezer. O transporte para o Centro Nacional de Tecnologia de Pesquisa Agroindustrial de Alimentos (CTAA) foi feito em caixas de isopor com gelo seco.

3.2-Equipamentos.

3.2.1- Osmose Inversa

LAB UNIT M 20- DDS

módulo: quadro e placas (20).

área de membrana: 0,72 m².

materiais e equipamentos auxiliares.

cronômetro.

termômetro

refratômetro de campo.

2 provetas de 2 litros.

3.2.2- Ultrafiltração

Alfa -Laval UFS-1.

módulo: fibra oca.

área da membrana: 2,7m²

materiais e equipamentos auxiliares.

cronômetro e balde de 20 litros.

3.2.3- Pasteurizador

Foi utilizado pasteurizador de superfície raspada, construído especialmente para a realização desta etapa. O anexo I mostra o desenho e as dimensões do intercambiador de calor.

O retido da ultrafiltração foi colocado no recipiente e seu fluxo (por gravidade) foi regulado através de uma pinça localizada na mangueira de borracha que fazia a ligação entre o recipiente e a entrada do intercambiador. A regulagem foi feita de tal forma que o fluxo fosse o suficiente para que quando o fluido passasse pela região de aquecimento, saísse com a temperatura de 90°C. Após o aquecimento, o fluido seguia para a seção de resfriamento, onde circulava água fria. Na saída do intercambiador, o fluido foi recolhido num recipiente envolto por gelo.

As camisas são de ferro galvanizado e os demais componentes de aço inoxidável, sendo o tubo de passagem do fluido de aço inoxidável de superfície polida.

As especificações do motor foram as seguintes:

- motor 110/220 trifásico
- 1740 rpm.
- 1/3 cv.

A rotação utilizada para o processamento foi de de 300 rpm.

3.3- Membranas

3.3.1- Osmose inversa

HR 95 PP (DDS).

material: filme composto.

fluxo de água (l/m².h): 105-145.

permeabilidade (% NaCL): <2,5.

pH: 2-11.

temperatura (°C): 0-60.

pressão (bar): 0-60.

3.3.2- Ultrafiltração

HF-15-43-PM 50 (Romicom).

material: polissulfona.

pH: 1,5-13.

temperatura (°C): 0-75.

pressão (bar): 0-80

3.4- Limpeza das membranas.

A limpeza obedeceu a seguinte sequência:

3.4.1- Osmose inversa

1- lavagem com água durante 20 minutos.

2- lavagem com solução de hidróxido de sódio (0,5%) durante 20 minutos.

3- lavagem com água durante 20 minutos

4- lavagem com solução de ácido fosfórico (0,5%) durante 20 minutos.

5- lavagem com água durante 20 minutos.

3.4.2- Ultrafiltração

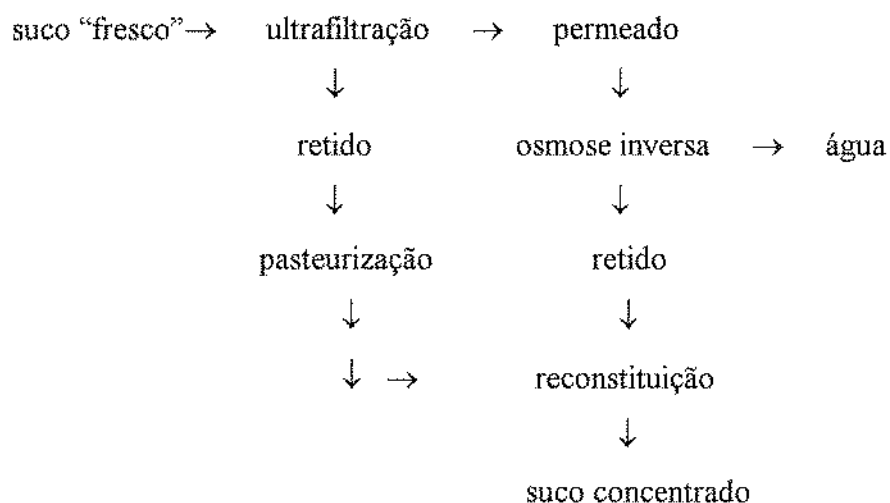
- 1- lavagem com água corrente e filtrada em filtro de fibra de celulose.
- 2- lavagem com solução de hidróxido de cálcio 1% / 20 minutos.
- 3- enxague com água até neutralização do pH.
- 4- lavagem com solução de ácido fosfórico 0,5 % a 50°C/30 minutos.
- 5- enxague com água até neutralização do pH.

Quando o fluxo de permeado não era regenerado até o seu valor inicial, após o processo de limpeza utilizava-se enzima pectinolítica, deixando a membrana submersa em solução a 0,05%.

3.5- Metodologia experimental

Os experimentos de osmose inversa foram realizados a partir do permeado da ultrafiltração, conforme as etapas mostradas no diagrama.

FIGURA 13- Diagrama mostrando o procedimento experimental no processo de concentração de suco de laranja (4 etapas).



1º- etapa: ocorre o processo de ultrafiltração, que visa separar as enzimas pectinolíticas, bactérias, mofo e leveduras, com isso separa-se os componentes que precisam sofrer tratamento térmico (pasteurização) dos que não precisam, conseqüentemente, reduz-se a exposição de compostos voláteis do sabor e aroma ao calor, bem como de açúcares que poderiam sofrer a caramelização, e também reter a polpa do suco, fornecendo permeado clarificado.

Como o objetivo da ultrafiltração era somente clarificar o suco e com isso reter os microorganismos, enzimas pectinolíticas e a polpa, foi utilizada a pressão máxima que o equipamento permitia alcançar (1,2 bar), não sendo, portanto, feito nenhum tratamento de pressão. A temperatura do suco foi de 0°C.

O fluxo do permeado foi medido a cada 10 minutos do processo, sendo coletado durante 1 minuto, para determinação do seu volume.

2º- etapa: o retido da ultrafiltração foi pasteurizado, para inativar enzimas e destruir bactérias, mofo e leveduras, dando estabilidade ao suco.

3º- etapa: o permeado da ultrafiltração foi concentrado por osmose inversa.

Ao contrário da ultrafiltração, foram feitos três tratamentos de pressão transmembrânica (p), que é definida como a diferença de pressão a jusante e a montante. A pressão a jusante é definida como a média entre a pressão de entrada e de saída da alimentação e à montante atua a pressão atmosférica. Foram os seguintes os tratamentos: 20, 40 e 60 bar, para cada um foram feitas três repetições. A temperatura utilizada esteve na faixa de 25 a 27°C.

O fluxo foi medido fazendo-se a leitura do tempo gasto para recolher 500 ml de permeado. A cada leitura, também eram medidos o teor de sólidos solúveis (°Brix) e a temperatura do retido. O fator de concentração foi medido através da seguinte relação: volume inicial/(volume inicial-volume do permeado).

Os experimentos de osmose inversa foram realizados com três repetições para cada tratamento de pressão, sendo que em cada repetição foram utilizados 6 litros de suco de laranja clarificado pela ultrafiltração.

4º- etapa: constituiu na reconstituição do suco, misturando-se o retido da osmose inversa com o retido pasteurizado da ultrafiltração.

Para a reconstituição do suco foi feito o seguinte procedimento:

1º- foi calculado o rendimento do processamento da osmose inversa a partir do volume total (3 repetições) utilizado no experimento.

$$R = V_{ROI} / V_t \times 100$$

R- rendimento

V_{ROI} - volume real retido da osmose inversa obtido nas três repetições.

V_t - volume total utilizado no experimento de osmose inversa.

$$V_t = V \times n$$

V- volume utilizado em cada repetição (6 litros).

n- número de repetições (3).

2º- foi estimado o volume retido da osmose inversa, caso fosse utilizado todo o volume permeado da ultrafiltração.

$$V_1 = R \times V_{pUF} / 100$$

V_1 - volume estimado retido da osmose inversa caso fosse utilizado todo o volume permeado da ultrafiltração.

V_{pUF} - volume permeado da ultrafiltração.

3º-foi calculado o volume retido da ultrafiltração que seria adicionado ao volume real retido da osmose inversa.

$$V_2 = V_{\text{UF}} \times V_{\text{OI}} / V_1$$

V_2 - volume retido da ultrafiltração a ser adicionado ao volume real retido da osmose inversa.

V_{UF} - volume retido da ultrafiltração.

3.6- Análises físico-químicas e microbiológicas.

O suco utilizado no experimento (original) e o suco concentrado (20,40 e 60 bar) foram analisados para efeito de controle de qualidade na CTM Citrus. Abaixo estão discriminadas as análises realizadas:

- °Brix	% óleo
- acidez	pH
- ratio	*pectinesterase-P E u(1)
- defeito(2)	*formol
- cor (3)	contagem total em placa(5)
- sabor (4)	contagem de bolores. e leveduras(6).
- total	vitamina C

*análises que não foram feitas no suco original.

(1)- ideal 0,20

(2)**- ideal 20

(3)**- ideal maior que 37

(4)**- ideal maior que 37

(5)- máximo 10^2

(6)- máximo 10^3

** - medidos sensorialmente

A análise de pectinesterase (P E u) e as análises microbiológicas também foram realizadas no permeado da ultrafiltração.

As análises foram realizadas e avaliadas conforme o “Quality Control Manual for Citrus Processing Plants” (1986).

Além destas análises, outras foram realizadas no CTAA/EMBRAPA:

Viscosidade do suco concentrado (20,40 e 60 bar) e do suco reconstituído (11°Brix):

O viscosímetro utilizado, é da marca Contraves de cilindros coaxiais, modelo RHEOMAT 30.

Acessórios do RHEOMAT 30.

- programador (RHEOSCAN 100).
- banho termostático (RHEOTERM 115).
- registrador gráfico.
- sistemas de medidas (DIN 8; DIN 14; DIN25; DIN 45; M50).

A temperatura de leitura foi de 25°C

A viscosidade foi calculada segundo a seguinte fórmula:

$$1-\tau=k_{ow}.D^n$$

$$2-\eta_{ap}=k_{ow}.d^{n-1}$$

$$3-\eta_{ap}=\tau/D$$

onde:

τ - tensão de cisalhamento (mPa)

D- taxa de deformação (s^{-1})

η - índice do comportamento do fluxo ou escoamento

Kow- índice de consistência (mPa. s^n)

Sólidos solúveis (°Brix) no permeado da osmose inversa e retido da ultrafiltração

Refratômetro de campo ATAGO (0- 32°Brix)

Acidez do permeado da osmose inversa

Realizada de acordo com o método do Instituto Adolfo Lutz (1985)

Análise instrumental de cor

Foi realizada análise de transmitância no S&M Colour Computer modelo SM -4-CH da Suga, no sistema Hunter, com abertura de 30 mm de diâmetro, em relação à placa de Petri ($L=99,91$; $a=0,19$; $b=0,12$; $Haze= 0,0$ com 12 mm de altura e 52 mm de diâmetro), em amostras de suco de laranja concentrado à 20, 40 e 60 bar e suco reconstituído a 11°Brix. A quantidade usada foi de 15 ml de cada amostra (TOCCHINI et alii, 1984), sendo feitas 4 repetições.

3.7- Análise sensorial.

O propósito inicial da análise sensorial era comparar o suco concentrado por osmose inversa com o suco concentrado por evaporação, o que não foi possível, pois o suco evaporado não era da mesma variedade de laranja e sim uma mistura de várias variedades. Com isso, perdeu-se o efeito de comparação.

3.7.1- Caracterização do suco

Foi feita a caracterização do suco de laranja concentrado à pressão de 60 bar e também deste mesmo suco reconstituído a 11°Brix. Foram feitas duas repetições (1° teste 2° teste).

Utilizou-se prova aberta (MEILGARD et alii, 1987) para caracterizar amostras de suco de laranja concentrado por osmose inversa (29,8°Brix) e suco de laranja diluído em água mineral na proporção de 1:1,5 (v/v). Esta diluição foi feita para que o suco readquirisse o grau Brix inicial, ou seja, o mesmo de antes do processamento.

As amostras foram servidas à temperatura ambiente (American Society for Testing and Materials, 1973), em copinhos plásticos para café, a uma equipe de seis provadores previamente selecionados e treinados em aroma e sabor.

3.7.2- Teste de aceitabilidade a nível de laboratório.

Este teste foi feito com o objetivo de avaliar a aceitabilidade a nível de laboratório. O suco concentrado a 29,8°Brix foi diluído a 11°Brix com água mineral (1:1,5 v/v) e foi adicionado ao suco 4% de açúcar. A amostra foi servida à 12 °C (American Society for Testing and Materials, 1973) em copinho plástico, para 100 provadores, 39 mulheres e 61 homens, juntamente com a ficha de teste (anexo 1).

Os testes foram realizados no laboratório de Análise Sensorial do CTAA/EMBRAPA em cabines individuais, sob iluminação branca.

Além destas, outras análises, apresentadas no item 3.7, foram realizadas na CTM Citrus.

4- Resultados e discussão

4.1- Ultrafiltração

Com o objetivo de reter os microorganismos e as enzimas pectinolíticas do suco, este foi submetido ao processo de ultrafiltração antes da osmose inversa. Nesse processo, foi retida, praticamente, toda a polpa presente no suco de laranja, produzindo um permeado clarificado, facilitando o processo de osmose inversa. É importante salientar que, embora não tenha havido total retenção, os componentes voláteis do aroma, não sofreram o tratamento térmico a que foi submetido o retido.

Foram os seguintes os dados obtidos na etapa de ultrafiltração:

- . volume inicial- 94,8 l de suco “fresco”.
- . volume final
 - . retido (V_{UF})- 2,5 l.
 - . sólidos solúveis do retido- 11°Brix
 - . permeado (V_{PUF})- 91,4 l.
- . tempo de processo- 1h 12 min.
- . temperatura
 - . inicial- 0°C.
 - . final- 2,5°C

O fator de concentração (Fc) foi de 27,6.

4.1.1- Fluxo do permeado

O fluxo permeado foi obtido através de medições a cada 10 minutos do processo. A cada tempo, foi medido o volume coletado de permeado durante 1 minuto. Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

O processo de ultrafiltração ocorreu satisfatoriamente, como mostra o valor do fator de concentração obtido (27,6), demonstrando eficiência. Isso se deve à membrana utilizada (módulo tubular), que é eficiente quando utilizada em soluções com alto teor de sólidos em suspensão

(FREEMAN, 1987) e apresenta facilidade em controlar o entupimento e a polarização de concentração através do controle da velocidade do fluxo (STRATHMANN, 1990). Junto às vantagens da membrana, outro fator que contribuiu para a eficiência do processo foi o baixo teor de polpa (1,5%) do suco, minimizando o entupimento da membrana.

TABELA 8 - Resultados mostrando o volume de permeado da ultrafiltração recolhido durante 1 minuto em intervalo de 10 minutos.

tempo (min)	volume lido(l)	volume acumulado (l)
0	1,49	1,49
10	1,39	2,89
20	1,27	4,16
30	1,12	5,28
40	1,06	6,34
50	1,06	7,40
60	0,88	8,28

Devido a limitações do sistema, a etapa de ultrafiltração teve que ser interrompida, pois por falta de fluido no tanque de recirculação começou a entrar ar na linha de processo, o que foi evidenciado pelo início de cavitação da bomba.

4.2- Pasteurização

As frutas contém enzimas que podem alterar o sabor e o aroma, além de produzir outras características indesejáveis. A pectinesterase deve ser inativada para manter a turbidez do suco de laranja. A temperatura necessária para inativá-la deve ser maior do que a temperatura normalmente utilizada em pasteurização, sendo por isso, suficiente para a destruição de microorganismos.

Para promover a pasteurização do retido da ultrafiltração, foi construído um intercambiador de calor, conforme mostra o Anexo 1. A passagem do fluido foi controlada de tal forma que a temperatura

atingisse 90°C. Esta temperatura foi eficiente como mostram os resultados da análise microbiológica e de pectinesterase (Tabela 10). DECIO & GHERARDI (1992), trabalhando com suco de laranja, obtiveram os mesmos resultados utilizando a temperatura de 85°C.

O intercambiador apresentou-se eficiente para o processo. Para alcançar a temperatura de 90°C, foi necessário reduzir consideravelmente a vazão (3l/h) devido à baixa viscosidade. Para fluidos mais viscosos, podem ser utilizadas vazões mais altas. Uma alternativa para o aumento da vazão, seria aumentar o tamanho do trocador de calor.

4.3- Análise do permeado da ultrafiltração

Como já mencionado, a ultrafiltração foi utilizada visando também reter microorganismos e enzimas presentes no suco, e, segundo PHILIP (1989) esta tecnologia é apropriada para esta finalidade. As análises do permeado da ultrafiltração não detectaram a presença de pectinesterase (PEu), bolores e leveduras, e a contagem total em placas não apresentou nenhuma colônia, resultados que vieram a satisfazer a expectativa do uso da ultrafiltração.

O peso molecular de corte utilizado na etapa de ultrafiltração foi o de 50.000 Daltons. KÖSEGLU et alii (1990) também usaram em seu trabalho este mesmo peso molecular de corte e obtiveram resultados semelhantes. Eles testaram ainda membranas com o peso molecular de corte de 100.000 Daltons e também não detectaram pectinesterase no permeado. DECIO & GHERARDI (1992) também utilizaram em seu trabalho com ultrafiltração de suco de laranja membranas com peso molecular de corte de 100.000 Daltons, que mais uma vez mostrou-se eficiente para a retenção de enzimas e dos microorganismos.

HERNANDES et alii (1992), usando membrana com peso molecular de corte de 500.000 Daltons, não detectaram pectinesterase no permeado. Segundo PARK (1995), o peso molecular da pectinesterase varia entre 50.000 a 60.000, mesmo assim membranas com peso molecular de corte superiores apresentaram eficiência na sua retenção.

4.4- Osmose inversa

O Anexo 3 apresenta os resultados dos experimentos de osmose inversa realizados nas pressões de 20, 40 e 60 bar respectivamente.

A partir desses resultados foram traçadas as curvas apresentadas nas Figuras 14, 15, 16, que mostram, respectivamente, o comportamento dos parâmetros teor de sólidos solúveis (Brix), fluxo (J), e em função do tempo (min), para cada pressão transmembrânica (p), e as Tabelas 17, 18 e 19 mostram, respectivamente, as diferentes combinações entre eles: teor de sólidos solúveis (Brix) em função do fator de concentração (Fc), fluxo (J) em função do teor de sólidos solúveis (Brix) e fluxo (J) em função do fator de concentração.

Para avaliar o comportamento de cada tratamento com relação à concentração do suco (Figura 14), foi estabelecido o valor de 25°Brix, todavia, o experimento não foi encerrado ao atingir este valor e sim em virtude da limitação do equipamento, portanto, os demais parâmetros do processo foram avaliados, também, acima do valor de 25°Brix.

A pressão transmembrânica, que foi o parâmetro considerado para diferenciar os tratamentos, influenciou bastante no comportamento das curvas. A Figura 14 mostra o comportamento do teor de sólidos solúveis (°Brix) em função do tempo. Nota-se que no tratamento à 20 bar, não foi possível atingir o valor de 25°Brix. Com os tratamentos feitos a 40 e 60 bar, pôde-se atingir o valor estabelecido, estando a diferença no tempo gasto, pois o tratamento de 60 bar levou praticamente metade do tempo necessário, quando comparado com o experimento à 40 bar.

Observa-se ainda pela Figura 14, que o teor de sólidos solúveis aumenta com o aumento do tempo de processo, concentrando o suco, devido à passagem de água.

Estabelecendo-se um determinado valor de tempo fixo, observa-se que o valor do °Brix aumenta com o aumento da pressão aplicada, isso porque o aumento da pressão favorece a maior passagem da água.

Na Figura 15, observa-se que o fluxo inicial foi bastante diferente para cada um dos testes realizados. À pressão de 60 bar, este foi aproximadamente 4 vezes maior do que o obtido à pressão de 20 bar e duas vezes maior que o fluxo obtido à 40 bar. Observa-se também, que no tratamento à pressão de 20 bar, o tempo necessário para o final do processamento, foi cerca de 6 vezes maior do que no tratamento à 60 bar. Este levou, praticamente, metade do tempo com relação ao tratamento de 40 bar.

O fluxo ao longo do processamento diminui, uma vez que a alimentação torna-se mais concentrada, aumentando sua viscosidade e pressão osmótica. Fixando-se um valor de tempo fixo, observa-se que quanto maior o valor da pressão, maior é o fluxo, indicando a importância da pressão líquida (pressão aplicada - pressão osmótica), para que nestas condições mantenha-se um fluxo aceitável.

Na Figura 16, observa-se que em todos os tratamentos foi possível atingir um fator de concentração de 2,4. A partir deste ponto à 20 bar, o fator máximo foi de 2,77; os tratamentos de 40 e 60 bar, atingiram ambos, o fator 3.

A diferença entre os tratamentos, para o mesmo fator de concentração, é verificada pelo tempo de processo, o que pode ser notado pela diferença na inclinação das curvas. No experimento à 60 bar, observa-se a maior inclinação da curva, conseqüentemente um menor tempo para se atingir o mesmo fator de concentração. Nota-se também que quanto maior o período do processo maior é o fator de concentração, indicando que o fluido está sendo concentrado. Estabelecendo-se um valor de tempo fixo, percebe-se que o fator de concentração é maior para o experimento realizado na maior pressão.

A Figura 17 mostra o comportamento do teor de sólidos solúveis ($^{\circ}$ Brix) para os três tratamentos de pressão (20, 40 e 60 bar), em relação ao fator de concentração. Pode ser observado que os tratamentos até $F_c \cong 1,3$ apresentaram praticamente o mesmo teor de sólidos solúveis. A partir deste ponto, o tratamento à 20 bar começou a se diferenciar dos demais, que mantiveram a semelhança até $F_c \cong 1,75$. Para um valor de F_c fixo, quanto maior a pressão, maior é o valor do $^{\circ}$ Brix.

A presença de solutos no fluido faz com que haja a formação de uma segunda camada adjacente à superfície da membrana. Esta camada atua como uma segunda membrana aumentando a retenção, como mostrado em SCHWAB et alii (1993) e OBERMEYER et alii (1993). Isto explica o fato de se utilizar uma membrana com corte maior do que outra e obter-se a mesma seletividade.

A segunda camada explica, como diferentes pressões influenciam na retenção de solutos. No caso de ser utilizada maior pressão, faz com que seja maior o transporte de massa (fluxo permeado) através da membrana, favorecendo para que a concentração de soluto, próximo à superfície da membrana, seja maior, quando comparado com tratamentos realizados a menor pressão. Este comportamento propicia, quando utilizadas pressões maiores, para que haja maior velocidade na formação da segunda camada e conseqüentemente maior retenção.

A atuação da segunda camada, em diferentes pressões, é ratificada pelos resultados da análise do permeado da osmose inversa, apresentados na Tabela 9. As perdas de sólidos solúveis no permeado da osmose inversa foram maiores no tratamento à 20 bar (3,3) e menores no tratamento à 60 bar (0,3), e o de 40 bar apresentou perda intermediária (1,3). Isso explica a diferença nos valores de sólidos solúveis do suco até o fator de concentração 2,4, que foi comum entre todos, e também a diferença que houve nos tratamentos de 40 e 60 bar no fator 3 (Figura 17).

TABELA 9- Resultados da análise do teor de sólido solúveis (°Brix) e acidez do permeado da osmose inversa.

tratamento	°Brix	acidez (mg de ácido cítrico/100 ml).
20 bar	3,3	262,50
40 bar	1,3	91,50
60 bar	0,3	34,25

As diferentes pressões também exerceram influência na acidez do permeado. A tabela 9 mostra que o comportamento foi igual ao dos sólidos solúveis, tendo-se à 60 bar maior retenção de ácidos.

Na Figura 18, é possível observar a influência do aumento do teor de sólidos solúveis e consequentemente da viscosidade, no fluxo do permeado. Com o seu aumento, o fluxo diminui, e para um valor de grau Brix fixo nota-se que o fluxo é maior para o tratamento realizado a maior pressão.

O aumento do F_c traduz-se num aumento na concentração da alimentação, resultando na diminuição do fluxo (Figura 19) Para um determinado valor fixo de F_c , é possível notar que o fluxo é maior, quando a pressão aplicada é maior.

Nas Figuras 15, 16, 18 e 19 pode ser observado que o aumento da pressão aplicada à membrana resulta no clássico aumento do fluxo do permeado. Estes resultados estão de acordo com a equação fenomenológica que prevê o aumento do fluxo quando a força motriz do processo, neste caso a pressão transmembrânica, aumenta.

Nas figuras 14 e 17 nota-se o mesmo comportamento da pressão em relação ao teor de sólidos solúveis e na Figura 16 em relação ao fator de concentração, pois o aumento de pressão também resulta num aumento dos valores destes parâmetros.

Este comportamento pode ser explicado, lembrando-se que o fluxo do permeado através da membrana é inversamente proporcional à viscosidade da alimentação. Quanto maior for a pressão aplicada, maior é o fluxo do permeado, e portanto a corrente retida pela membrana torna-se mais concentrada, o que resulta no aumento da concentração dos sólidos solúveis e na diminuição do volume desta corrente, consequentemente, no aumento do fator de concentração.

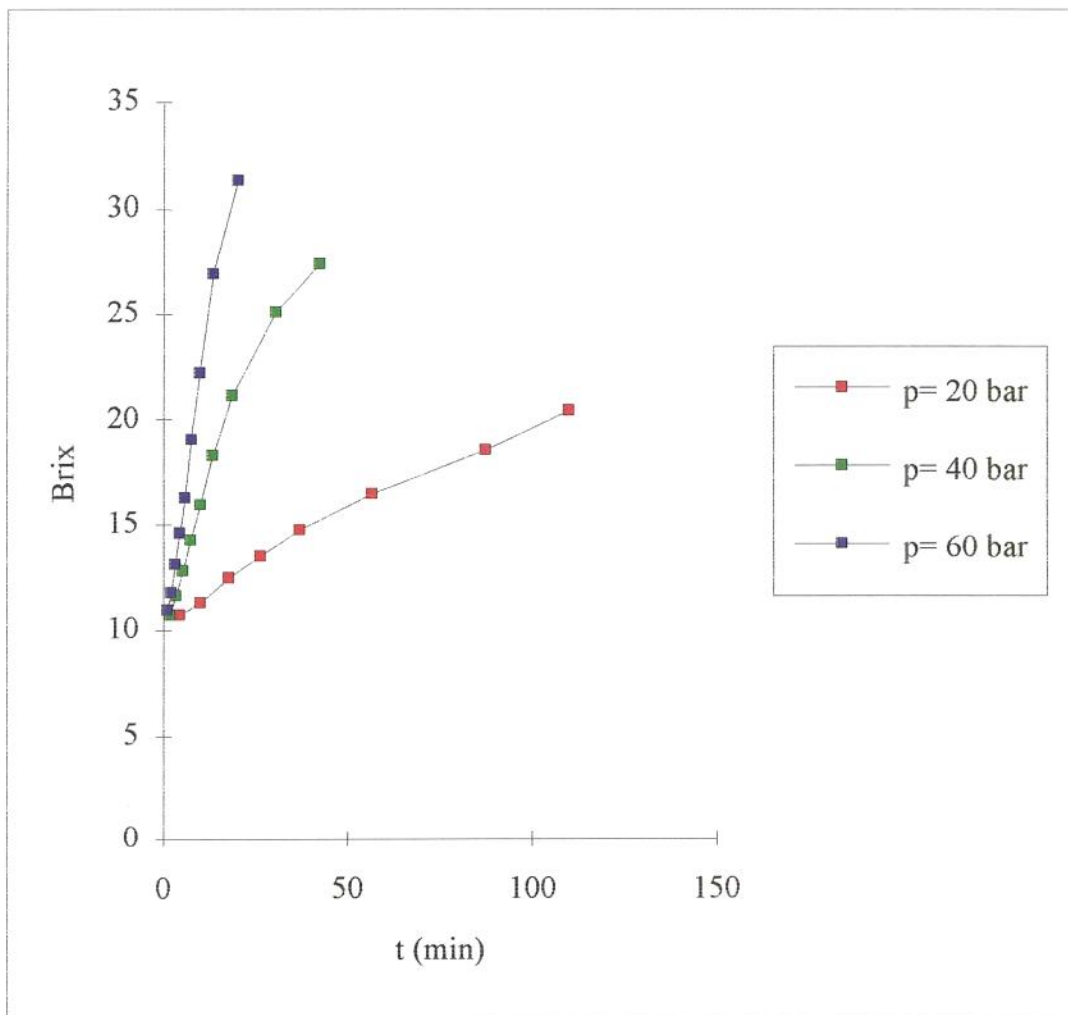


FIGURA 14- Teor de sólidos solúveis (Brix) em função do tempo (min).
no processo de osmose inversa em suco de laranja
(membrana HR 95 PP)

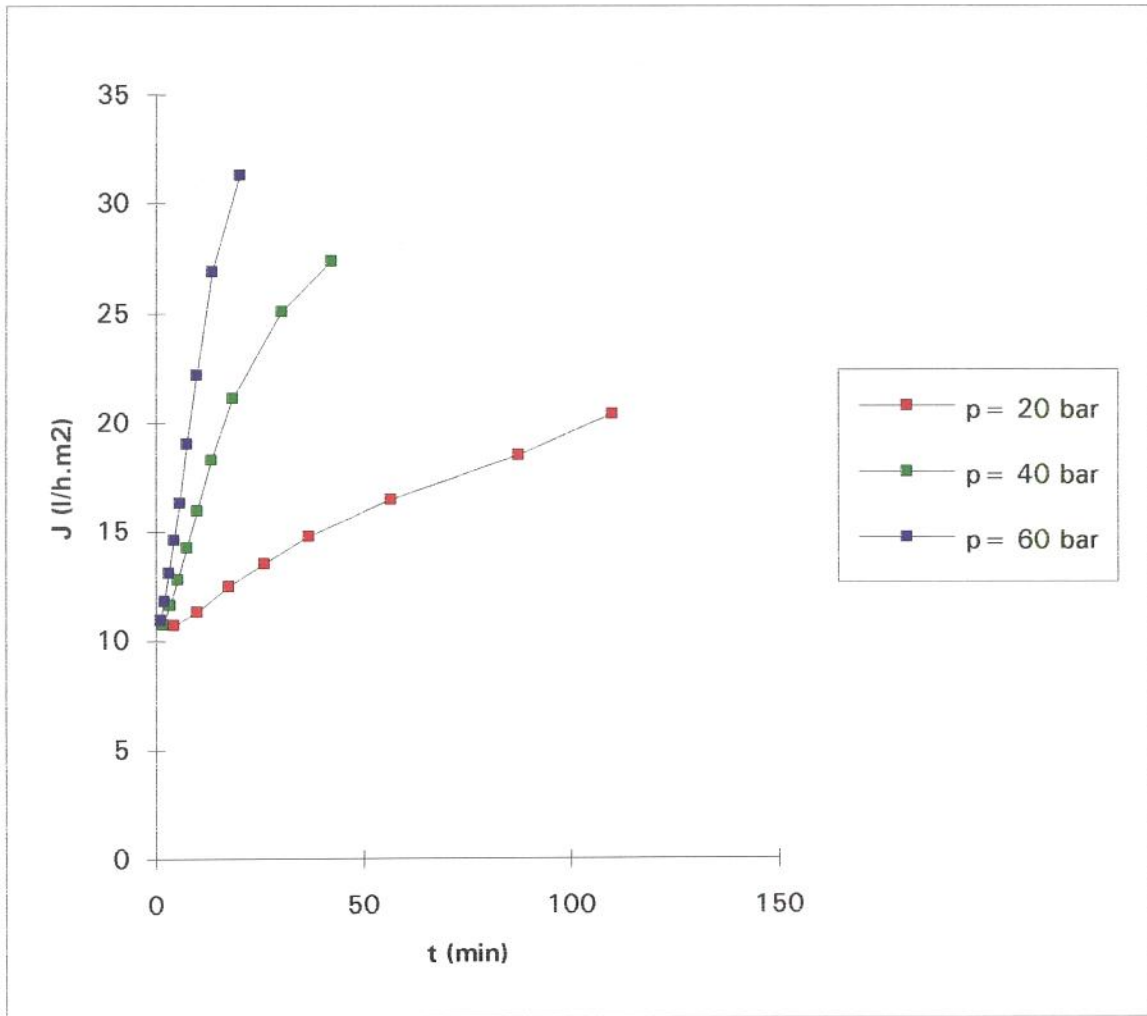


FIGURA 15- Fluxo (J) em função do tempo (min) no processo de osmose inversa em suco de laranja (membrana HR95PP)

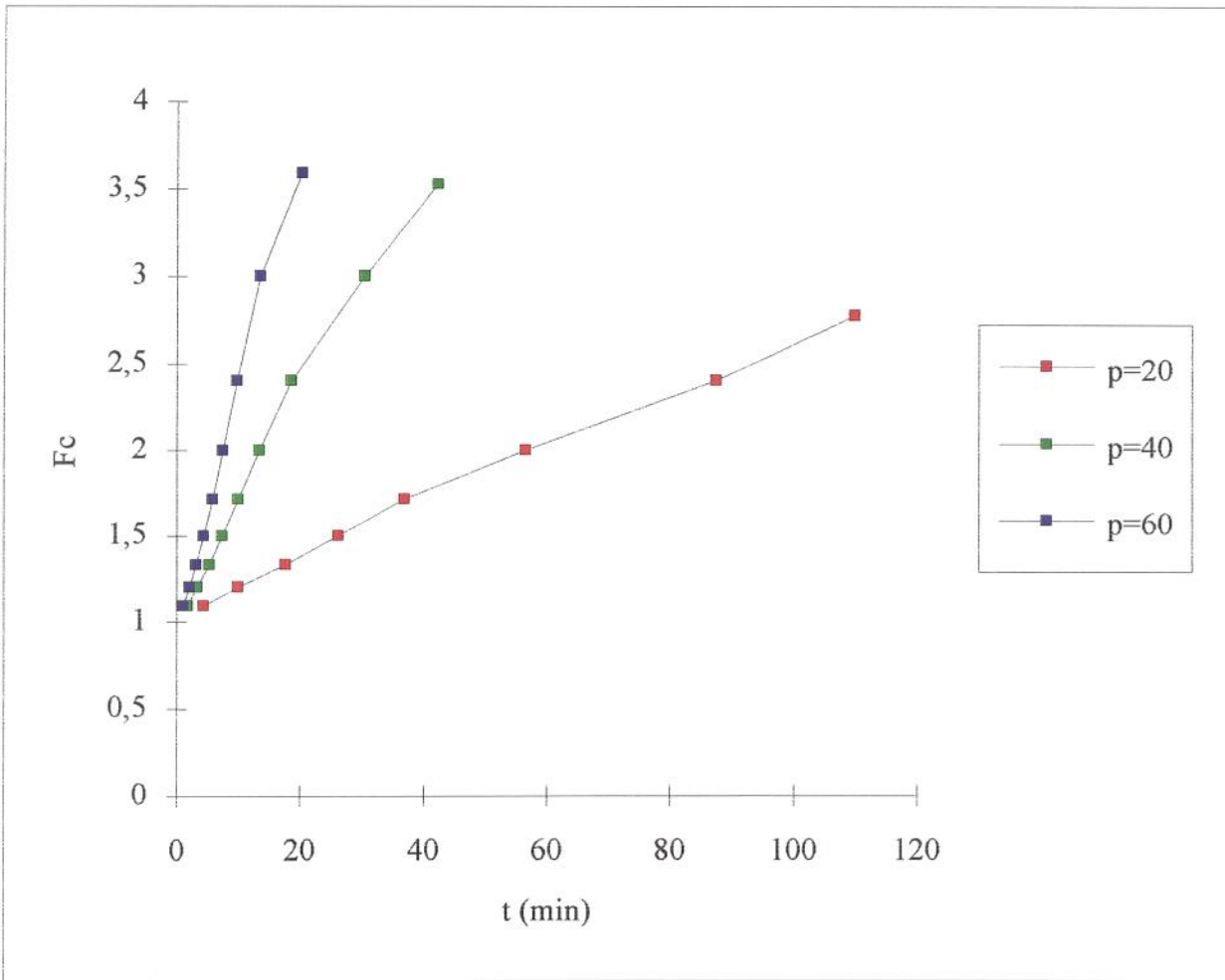


FIGURA 16- Fator de concentração (Fc) em função do tempo (min). no processo de osmose inversa em suco de laran laranja (membrana HR 95 PP)

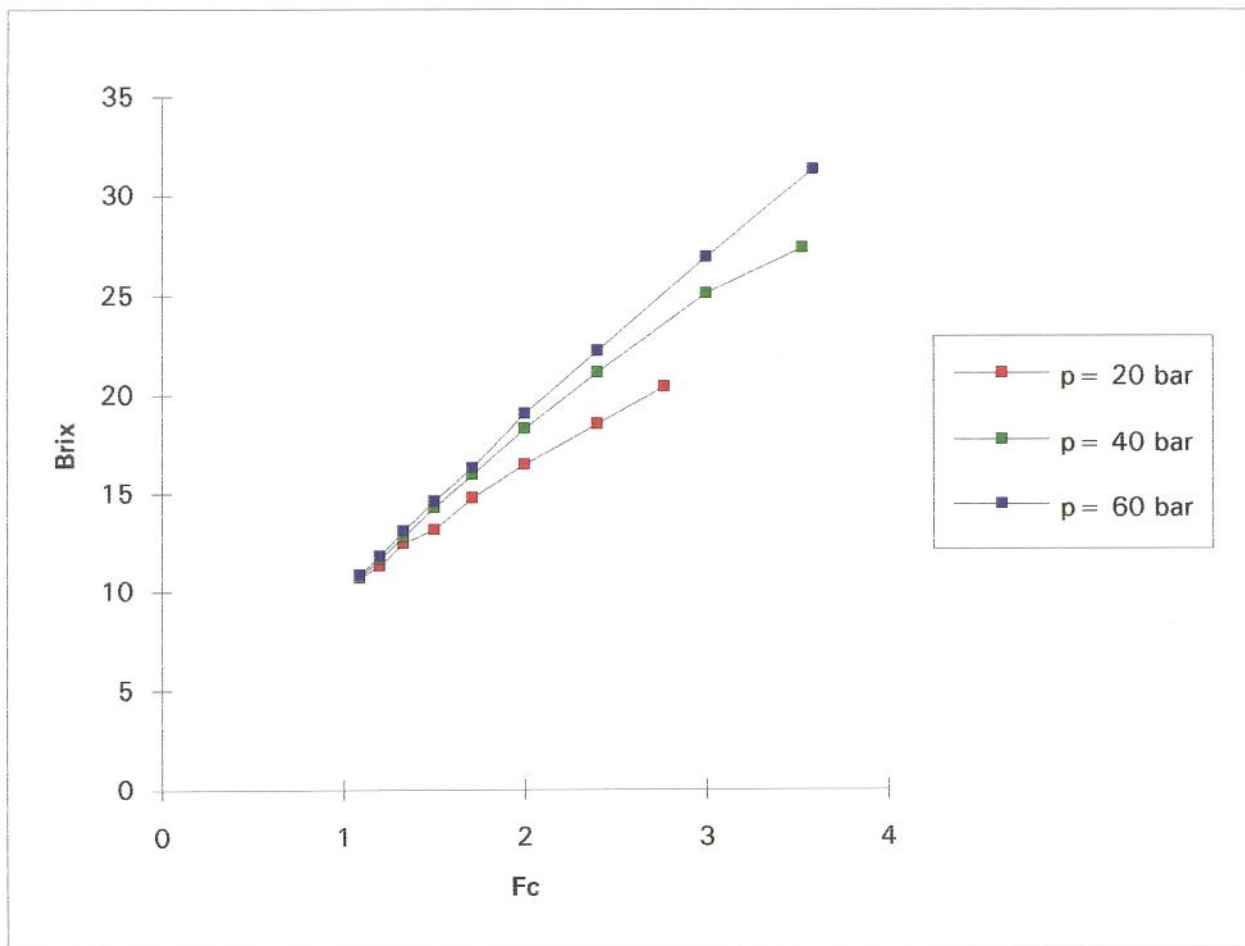


FIGURA 17- Teor de sólidos solúveis (Brix) em função do fator de concentração (Fc) no processo de osmose inversa em suco de laranja (membrana HR 95PP)

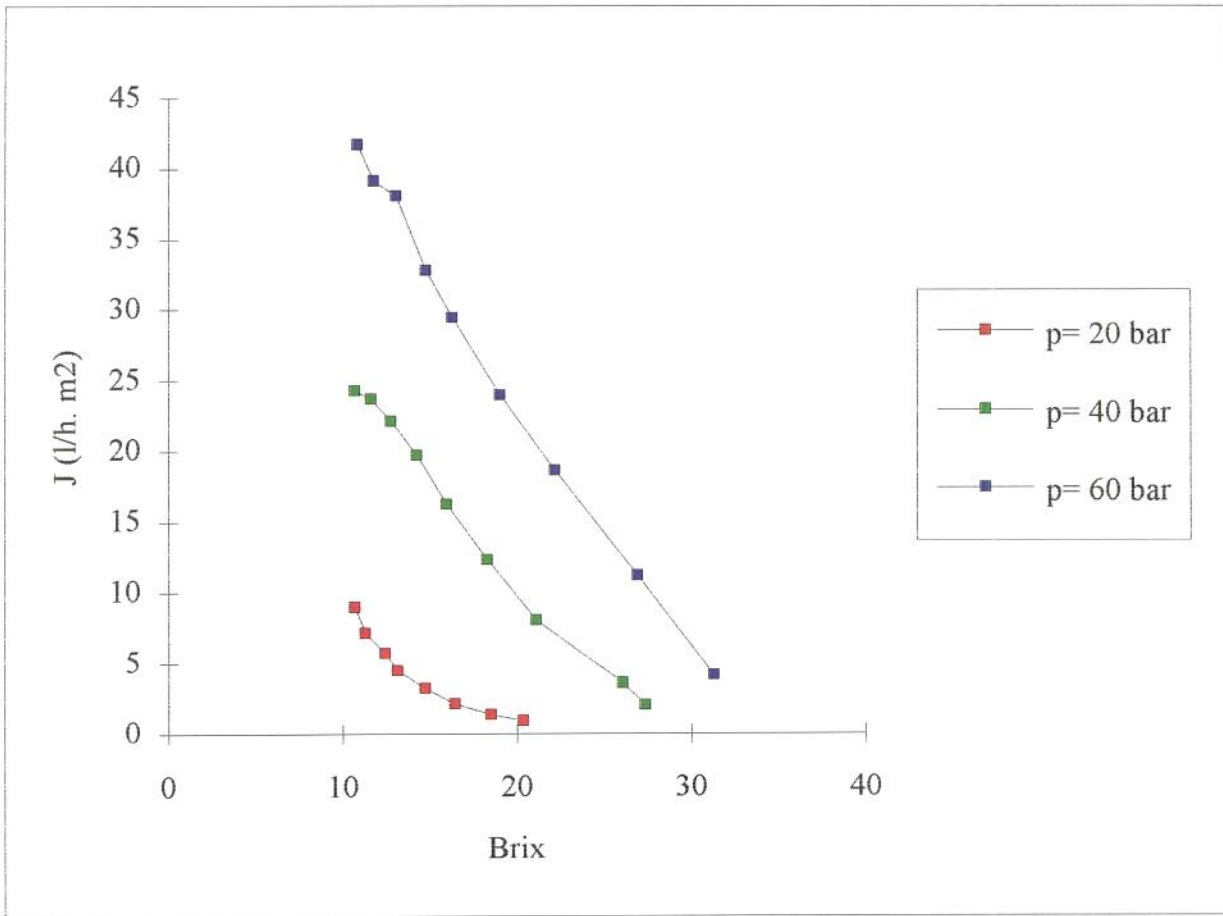


FIGURA 18- Fluxo (J) em função do teor de sólidos solúveis (Brix) no processo de osmose inversa em suco de laranja (membrana HR 95 PP)

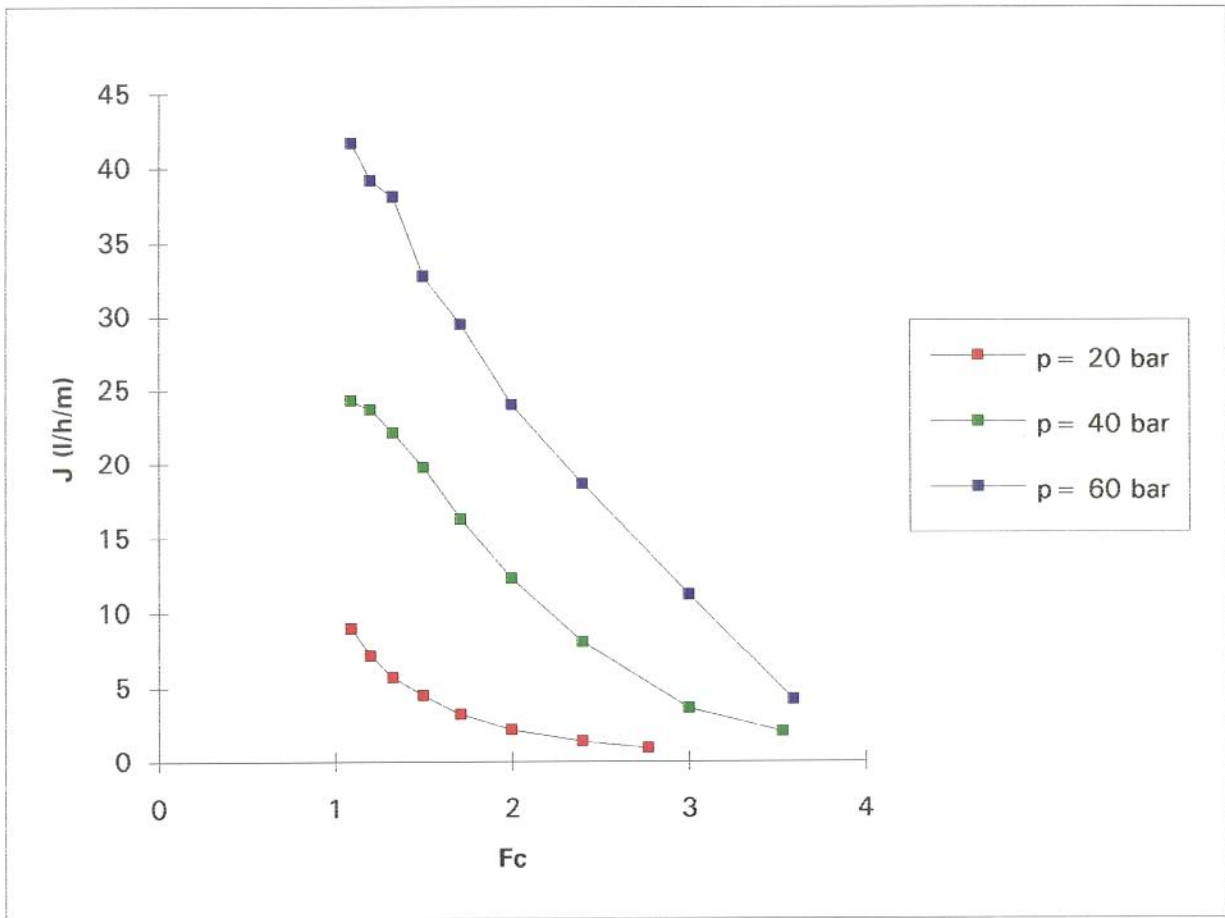


FIGURA 19- Fluxo (J) em função do fator de concentração (Fc) no processo de osmose inversa em suco de laran laranja (membrana HR 95 PP)

4.5- Reconstituição do suco

Nesta etapa foi feita a adição do retido do processo de ultrafiltração ao retido da osmose inversa, visando reconstituir os componentes do suco original.

Abaixo estão os valores fixos utilizados no cálculo da reconstituição:

- .volume utilizado em cada repetição (V) -6 litros
- .número de repetições (n) -3
- .volume total utilizado no experimento de osmose inversa (V_I)- 18 l
- .volume de suco inicial V_0 - 94,8 l
- .volume permeado da ultrafiltração (V_{UF})- 91,4 l
- .volume retido da ultrafiltração (V_{rUF})- 2,5 l

20 bar

Após os cálculos foram obtidos os seguintes valores:

- .rendimento (R)- 14,8 %
- .volume estimado retido da osmose inversa caso fosse utilizado todo o volume permeado da ultrafiltração. (V_1)- 13,5 l
- .volume real retido da osmose inversa obtido nas três repetições (V_{rOI})- 2,7 l
- .volume retido da ultrafiltração a ser adicionado ao volume real retido da osmose inversa (V_2)- 0,500 l

40 bar

Após os cálculos foram obtidos os seguintes valores:

- .rendimento (R)- 13,7 %
- .volume estimado retido da osmose inversa caso fosse utilizado todo o volume permeado da ultrafiltração. (V_1)- 12,5 l
- .volume real retido da osmose inversa obtido nas três repetições (V_{rOI})- 2,5 l

.volume retido da ultrafiltração a ser adicionado ao volume real retido da osmose inversa (V_2)- 0,500 l

60 bar

Após os cálculos foram obtidos os seguintes valores:

.rendimento (R)- 13 %

.volume estimado retido da osmose inversa caso fosse utilizado todo o volume permeado da ultrafiltração. (V_1)- 11,8 l

.volume real retido da osmose inversa obtido nas três repetições (V_{real})- 2,2 l

.volume retido da ultrafiltração a ser adicionado ao volume real retido da osmose inversa (V_2)- 0,460 l

4.6- Análises físico-químicas e microbiológicas.

Na Tabela 10 podem ser vistos os resultados das análises físico-químicas e microbiológicas do suco de laranja original e do suco concentrado por osmose inversa (20, 40 e 60 bar), sem reconstituição, realizados para efeito de controle de qualidade na CTM Citrus.

Com relação ao teor de sólidos solúveis, o tratamento feito a 60 bar foi superior a todos os demais, sendo o de 40 bar superior ao tratamento feito a 20 bar. O suco é concentrado para que, entre outros fatores, favoreça a conservação e diminua os custos com transporte, portanto, o tratamento feito a 60 bar é o mais indicado para a concentração do suco. Com relação à acidez, os tratamentos apresentaram o mesmo comportamento, ou seja, à pressão de 60 bar obteve -se o maior valor.

O valor do "ratio", foi praticamente o mesmo em todos os tratamentos, apesar das perdas no permeado de cada tratamento serem diferentes, como mostra a Tabela 12. Por definição, o ratio é calculado dividindo-se o Brix pela acidez. Os valores de ratio final foram próximos, mostrando que as capacidades de retenção em cada tratamento foram proporcionais.

Os valores de defeito, cor e sabor foram determinados sensorialmente. Após provarem e avaliarem, os analistas conferiram a nota para o suco, segundo o padrão de qualidade da CTM Citrus.

Com relação aos defeitos, o suco concentrado por qualquer dos tratamentos obteve a mesma nota (20), que é considerada ideal, e foi melhor que a nota recebida pelo suco integral (19). As notas para a cor também mostram que todos os tratamentos tiveram nota superior à do suco integral.

TABELA 10- Análises físico-químicas e microbiológicas e sensorial do suco de laranja original e do suco concentrado por osmose inversa (20, 40 e 60 bar).

análises	original	20 bar	40 bar	60 bar
S.S.	11	18,15	23,44	29,80
acidez	0,79	1,26	1,63	2,07
“ratio”	13,98	14,40	14,38	14,39
defeito	19	20	20	20
cor	35	38	38	38
sabor	37	34	36	36
total	91	92	94	94
óleo*	0,0641	0,1103	0,0856	0,0689
pH	3,78	3,89	3,90	3,78
P E u**	-----	0,26	0,26	0,26
formol	-----	2,48	2,10	2,13
cont. tot. (UFC)	4,1x10 ³	100	incontável	190
bol. e lev.(UFC)	3,6 x10 ³	40	incontável	30
vit. C***	38,94	49,66	74,06	90,51

SS- sólidos solúveis (°Brix)

*- %/100ml de suco a 11,5°Brix

** - pectinesterase- meq / ml de NaOH- 0,05N

***- mg por 100 g de concentrado

UFC- unidades formadoras de colônias

Com relação ao “flavor score”, a nota considerada ideal é 37, que foi obtida pelo suco integral. Os tratamentos de 40 e 60 bar tiveram nota 36, bem próxima do ideal, e o de 20 bar teve nota 34. O sistema de resfriamento do equipamento de osmose inversa não funcionou de forma eficiente, ficando

desta forma o suco submetido à temperatura relativamente alta durante o processo, como mostram os Anexo 3, o que pode ter contribuído para a perda de voláteis. Através destas tabelas, pode-se observar também, que o tempo de processo foi bastante longo para o tratamento realizado à pressão de 20 bar, o que favoreceu para que este apresentasse o pior desempenho. O tratamento feito a 40 bar teve tempo de processo superior ao de 60 bar, e ainda assim obteve a mesma nota que este, o que pode ser explicado pela maior temperatura do suco durante o experimento realizado à pressão de 60 bar em função da elevada pressão.

O resultado da determinação de pectinesterase (P.E.u.) mostra que a atividade ficou acima do ideal que é de 0,20. Este valor de 0,26, segundo a CTM Citrus está num bom nível, ou seja, dentro da faixa de tolerância comercial. Esse resultado confirma que o intercambiador construído para a pasteurização foi eficiente.

Conforme mostra a Tabela 9, a carga microbiana do suco original apresenta-se alta, pois o limite para contagem em placa é 10^2 UFC, e para contagem de bolores e leveduras é 10^3 . O resultado da análise microbiana do suco, após o processamento, ficou dentro da faixa permitida, como mostra o resultado do suco concentrado à pressão de 20 bar.

As análises microbiológicas mostram que o suco processado à 40 bar apresentou-se incontável tanto para contagem em placas quanto para bolores e leveduras e o tratamento feito à 60 bar apresentou resultado para contagem em placa superior ao limite máximo. Como a análise do permeado da ultrafiltração, mostra que houve retenção de todos os microorganismos e baseado nos resultados do tratamento feito à 20 bar, que ficou dentro dos limites máximos, pode-se concluir que houve contaminação pós-processo.

Com relação ao índice de formol, nota-se que o tratamento à 20 bar foi o que obteve maior valor e o de 60 bar menor, mas todos eles ficaram dentro da faixa de 1,5 a 2,5, que é a ideal, isso mostra que não houve adulteração no suco. Estes resultados não mantiveram o mesmo comportamento de maior retenção dos componentes, quando o experimento foi realizado à 60 bar, como mostrado na Tabela 10.

Viscosidade

Na Tabela 11 mostra os resultados da análise da viscosidade do suco de laranja concentrado por osmose inversa (20, 40 e 60 bar) e do suco reconstituído.

Nota-se também que o suco concentrado apresentou a mesma característica reológica do suco reconstituído sendo ambos newtonianos ($n=1$) para qualquer tratamento.

O valor da viscosidade para o suco concentrado foi maior para o suco tratado à pressão de 60 bar e menor para o suco tratado à pressão de 20 bar. O suco tratado à 40 bar apresentou valor

TABELA 11- Viscosidade do suco de laranja concentrado por osmose inversa (20, 40 e 60 bar) e do suco de laranja reconstituído.

tratamento	viscosidade absoluta (cP)		característica reológica
	concentrado	reconstituído	
20 bar	254,1	118,2	newtoniano
40 bar	320,3	144,2	newtoniano
60 bar	411,3	174,9	newtoniano

intermediário, o que era esperado pois o suco concentrado à pressão de 60 bar apresentou maior Brix final do que com os demais tratamentos. Nota-se, também, que os sucos, após reconstituídos, mantiveram o mesmo comportamento, embora todos estivessem com 11°Brix.

Em todos os tratamentos houve perda de açúcares e também de ácidos no permeado da osmose inversa, e essa perda foi maior no tratamento feito à pressão de 20 bar e menor no tratamento feito à pressão de 60 bar e intermediário no tratamento feito à 40 bar (Tabela 9). Baseado nisso, supõe-se que outros componentes, como macromoléculas, apresentaram maior retenção no tratamento à 60 bar e menor naquele à 40 bar, influenciando na diferença dos valores da viscosidade.

Análise instrumental de cor

Análise instrumental de cor

Abaixo são apresentados, nas Tabelas 12 e 13, os resultados da análise de cor do suco de laranja concentrado por osmose inversa e do suco de laranja reconstituído, nos três tratamentos (20, 40 e 60 bar).

Na Tabela 12 pode-se observar que, a amostra de 60 bar mostrou-se significativamente mais escura, portanto com menor índice de brancura, além de maiores quantidades das cores de verde e amarela que aquelas com 20 ou 40 bar, que, não diferiram entre si, quanto à luminosidade, índice de brancura e cores verde e amarela. Quanto à turbidez, não houve diferença entre as amostras.

As amostras diferiram significativamente quanto à luminosidade, sendo que aquela com 60 bar foi a mais clara e com 20 bar, a mais escura.

Quanto à cor verde, a amostra com 60 bar apresentou significativamente maior quantidade da mesma, como no suco concentrado, enquanto as demais perderam essa cor; quanto à cor amarela, não houve diferença entre as amostras.

TABELA 12- Análise instrumental de cor do suco de laranja concentrado por osmose inversa (20, 40 e 60 bar).

atributos	Tratamentos			
	20bar	40bar	60bar	QM
L	28,19 ^{ab}	28,73 ^a	26,39 ^b	5,99 [*]
a	-2,99 ^a	-2,99 ^a	-4,89 ^b	4,83 [*]
b	11,65 ^b	11,79 ^b	12,62 ^a	1,10 [*]
W	27,19 ^a	27,67 ^a	25,16 ^b	7,12 [*]
Haze	94,55	95,68	96,48	3,74 ^{ns}

ns - não significativo;

* - significativo a 5%

Segundo teste de Tukey, médias na horizontal, com letras diferentes, diferem entre si (p<0,05)

L = luminosidade (0=preto, 50=cinza, 100=branco) W = índice de brancura

a = -80 (verde) a +100 (vermelho)

Haze = turbidez

b = -100(azul) a +70(amarelo)

Na análise do suco reconstituído (Tabela 13), observa-se que a turbidez foi significativamente maior naquela de 20 bar, sendo que, com 40 ou 60 bar, a turbidez foi semelhante. O suco reconstituído apresentou diferença significativa entre as três amostras para luminosidade e índice de brancura.

Quanto a turbidez, no suco concentrado, não houve diferença entre as amostras, já no suco reconstituído, não houve diferença significativa entre os tratamentos de 40 e 60 bar, que diferiram do suco à 20 bar.

No suco diluído, como no suco concentrado, o tratamento à 60 bar apresentou diferença significativa quanto a cor verde e os demais tratamentos apresentaram diferença significativa quanto a cor vermelha, o que não ocorreu no suco concentrado. Quanto a cor amarela o suco à 60 bar diferiu significativamente dos demais, apresentando maior cor amarela, conforme o correu com a análise do suco concentrado.

TABELA 13- Análise instrumental de cor do suco de laranja diluído a 11°Brix.

atributos	Tratamentos			
	20bar	40bar	60bar	QM
L	25,87 ^c	31,78 ^b	35,38 ^a	92,13 [*]
a	0,70 ^a	2,76 ^a	-2,95 ^b	33,51 [*]
b	13,33 ^a	13,46 ^a	13,71 ^b	0,14 ^{ns}
W	24,68 ^c	30,38 ^b	33,87 ^a	86,08 [*]
haze	92,92 ^a	89,68 ^b	89,50 ^b	14,88 [*]

ns- não significativo; * significativo a 5%.

Segundo teste de Tukey, médias na horizontal, com letras diferentes, diferem entre si (p<0,05)

L = luminosidade (0=preto, 50=cinza, 100=branco) W = índice de brancura

a = -80 (verde) a +100 (vermelho)

Haze = turbidez

b = -100(azul) a +70(amarelo)

4.7- Análise sensorial

4.7.1- Caracterização do suco

Na caracterização sensorial foram realizados 2 testes, obtendo-se os seguintes resultados:

1° teste

suco concentrado por osmose inversa (60 bar):

aroma: característico de laranja processada, cítrico, levemente doce, passado;

sabor : característico de laranja processada, muito ácido, levemente doce, remédio.

suco diluído (11°Brix):

aroma : menos característico que o anterior, menos cítrico;

sabor : mais característico de laranja processada do que o anterior, levemente doce, menos ácido, amargo, remédio.

2° teste

suco concentrado por osmose inversa (60 bar):

aroma: característico de suco processado, ácido, remédio;

sabor: característico de suco processado, casca de laranja, doce, ácido, amargo, remédio;

suco diluído (11°Brix):

aroma: menos característico que o concentrado, menos aroma de remédio;

sabor: menos característico que o anterior, casca de laranja mais acentuado, menos doce, menos ácido, menos amargo, menos sabor de remédio.

Os atributos que caracterizaram sensorialmente os sucos foram:

suco concentrado por osmose inversa (60 bar):

aroma característico de suco de laranja processado, de laranja “passada”, cítrico, remédio; sabor característico de suco de laranja processado, de laranja, ácido, azedo, doce, amargo e remédio;

suco diluído (11°Brix):

aroma característico de suco de laranja processado, fermentado; atributos do sabor semelhantes ao concentrado.

Através dos resultados obtidos nos dois testes, pode-se verificar a repetibilidade dos atributos de aroma e sabor, ocorrendo, como esperado, uma diminuição da intensidade dos mesmos no suco diluído. Pode-se notar também, que após a diluição, o gosto amargo ficou mais evidenciado, provavelmente porque a acidez no concentrado estava alta, mascarando o gosto amargo.

4.7.2- Teste de aceitabilidade a nível de laboratório.

Avaliando a faixa etária dos provadores, pode-se constatar que a maioria (62%) pertence à faixa superior a 30 anos, 21% à faixa de 21 a 30, e 17% à faixa de 15 a 20 anos (Figura 20).

Quanto a apreciação do produto pode-se constatar que a maioria das mulheres (76,5%) ocorrendo o mesmo com os homens (70,5%). Em termos gerais, apenas 15% desgostou e 12% não gostou nem desgostou (Figura 21).

Para o teor de açúcar, 43,6% das mulheres e 72,1% dos homens consideraram bom. No geral, 21% dos entrevistados julgou como pouco doce e 18% como muito doce (Figura 22).

Com relação à acidez do produto, observou-se que 53,8% das mulheres e 44,3% dos homens acharam boa. Em termos gerais, 10% achou pouco ácido e 42% muito ácido (Figura 23).

Quanto à cor do produto, pode-se observar que a maioria das mulheres (51,3%) e dos homens (67,2%) considerou agradável. No geral, 8% achou desagradável e para 31% não foi agradável nem desagradável (Figura 24).

No tocante a concentração do produto, em geral , a maioria dos provadores (74%) considerou boa, 7% muito fraca e 19% muito forte (Figura 25).

Quanto ao questionamento a respeito do que mais gostou no suco, o sabor, seguido do teor de açúcar, cor e acidez , foram os comentários mais marcantes. Estas e outras informações encontram-se na Tabela 14.

Por outro lado sobre o que mais desgostou no suco, a acidez, sabor e teor de açúcar, foram os comentários mais frequentes, além de outros. Estas e outras informações encontram-se na Tabela 15.

Quanto a se comprariam ou não o produto, pode-se observar que 51,3% das mulheres e 55,7% dos homens o fariam. Isto em termos gerais significou que 54% compraria, 32% não compraria e 14% talvez comprasse (Figura 26). No tocante ao conhecimento da fruta, a maioria das mulheres (74,4%) e dos homens (65,6%) afirmou conhecer a fruta, ou seja, no total, 69%; o restante (31%) dos consumidores afirmou não conhecer a fruta (Figura 27).

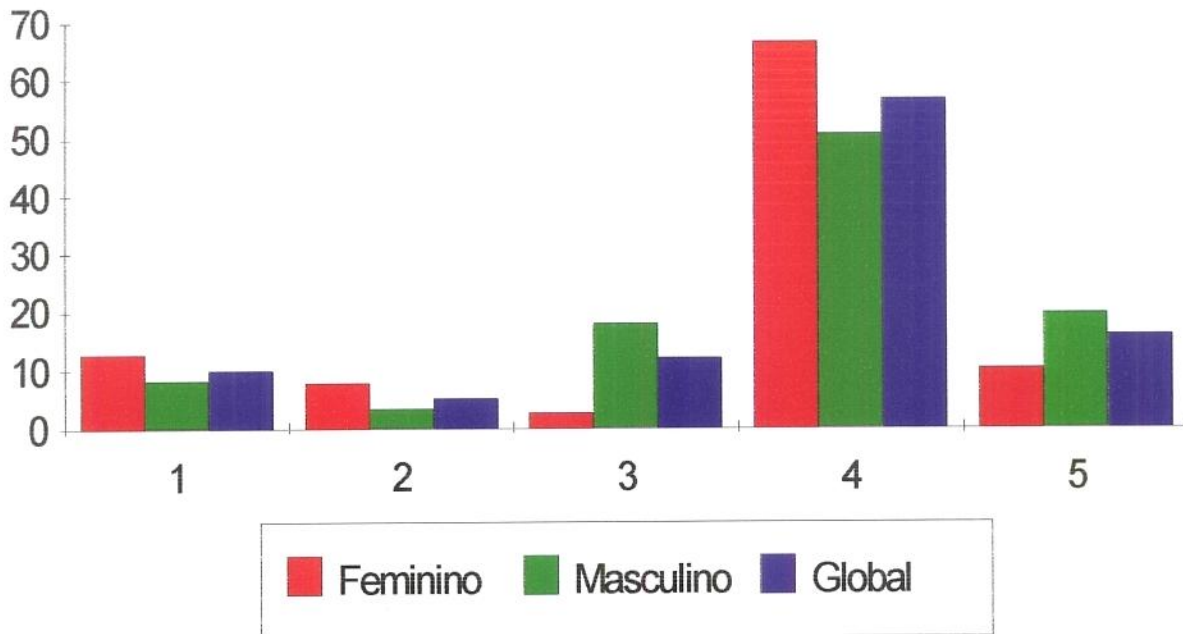
Quando da identificação da fruta, a maioria das pessoas (62%) o fez corretamente, identificando como laranja, 2% identificou o suco como sendo de tangerina ou de pêsego ou de maracujá, e apenas 1% identificou como sendo de acerola ou de kiwi. Os 30% restantes não conseguiram identificar a fruta e 5% não respondeu.

TABELA 14 - Comentários sobre o suco de laranja concentrado por osmose inversa (29,8°Brix) após diluição a 11°Brix. (o que mais gostou)

Atributo	O que mais gostou no suco		
	Feminino	Masculino	Ger al
	(39)	(61)	(100)
Cor	7,7%	13,1%	11%
Aroma	10,2%	1,6%	5%
Sabor	23,1%	32,8%	29%
Teor de açúcar	10,2%	16,4%	14%
Acidez	7,7%	11,5%	10%
Amargor	2,6%	-	1%
Corpo	5,1%	1,6%	3%
Conjunto	2,6%	-	1%

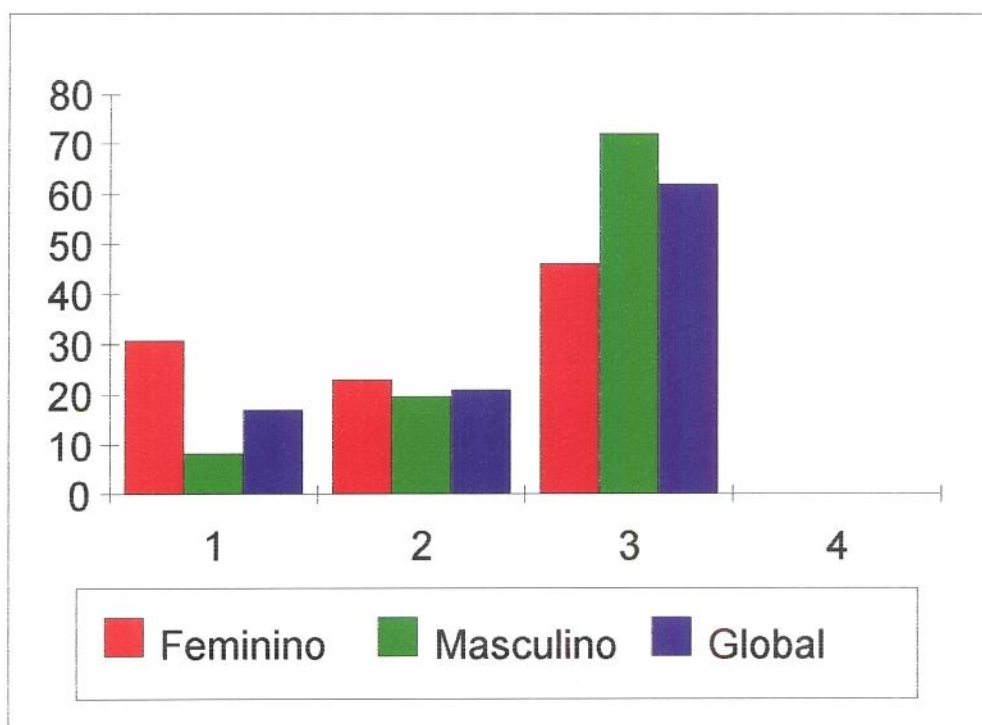
TABELA 15 - Comentários sobre o suco de laranja concentrado por osmose inversa (29,8°Brix) após diluição a 11°Brix. (o que mais degostou)

Atributo	O que mais degostou no suco		
	Feminino	Masculino	Geral
	(39)	(61)	(100)
Cor	-	3,3%	3%
Partículas em suspensão	2,6%	8,2%	6%
Aroma	2,6%	-	1%
Sabor	25,6%	3,3%	15%
Teor de açúcar.	17,9%	9,8%	13%
Acidez	28,2%	26,2%	27%
Amargor	7,7%	3,3%	5%
Corpo	7,7%	6,5%	7%



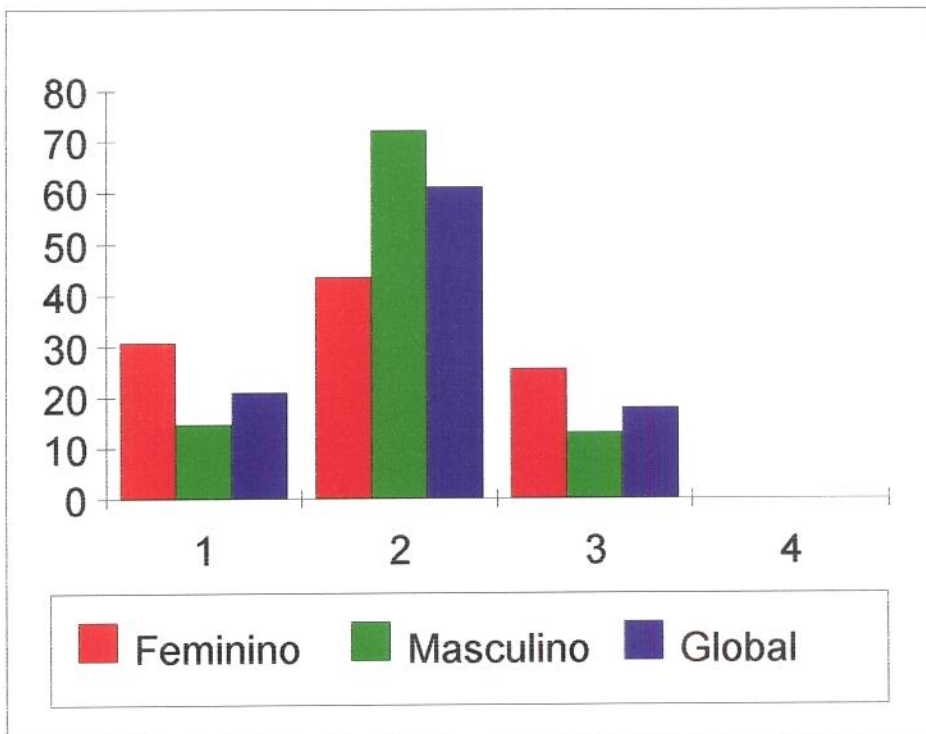
1. Desgostei muito
2. Desgostei ligeiramente
3. Indiferente
4. Gostei ligeiramente
5. Gostei muito

Figura 21 - Apreciação do suco de laranja concentrado por osmose inversa



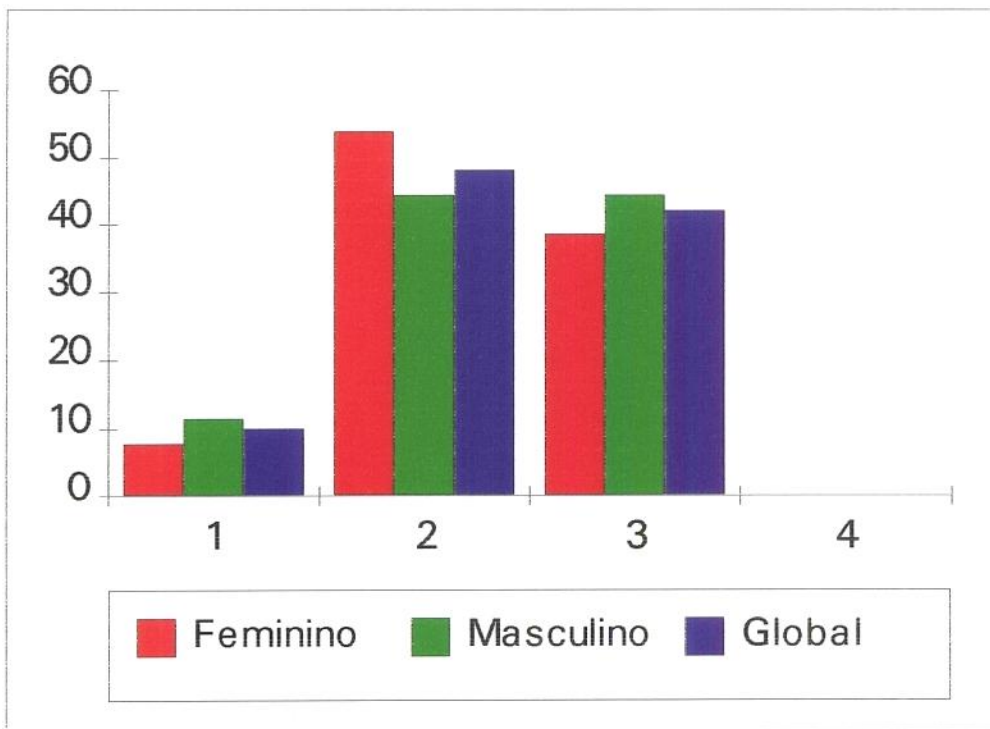
1. 15-20 anos
2. 21-30 anos
3. > 30 anos

Figura 20- Categorias de idade dos provadores participantes da avaliação de aceitabilidade de suco de laranja concentrado por osmose inversa.



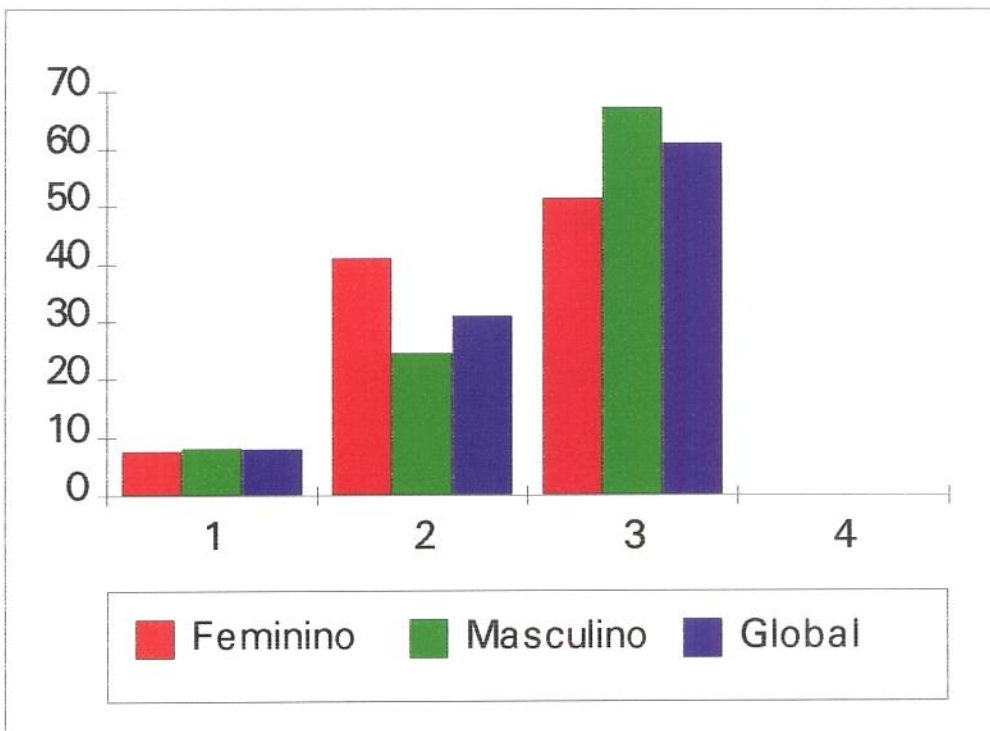
1. Pouco doce
2. Bom
3. Muito doce

Figura 22- Apreciação do teor de açúcar.



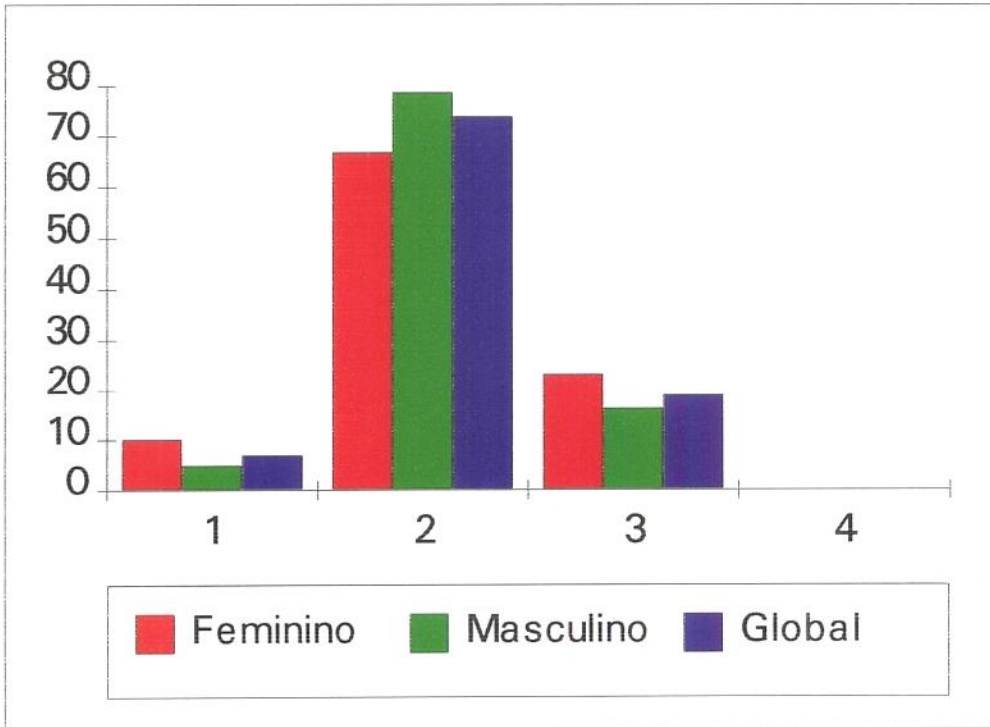
1. Pouco ácido
2. Boa
3. Muito ácida

Figura 23- Apreciação do teor de acidez.



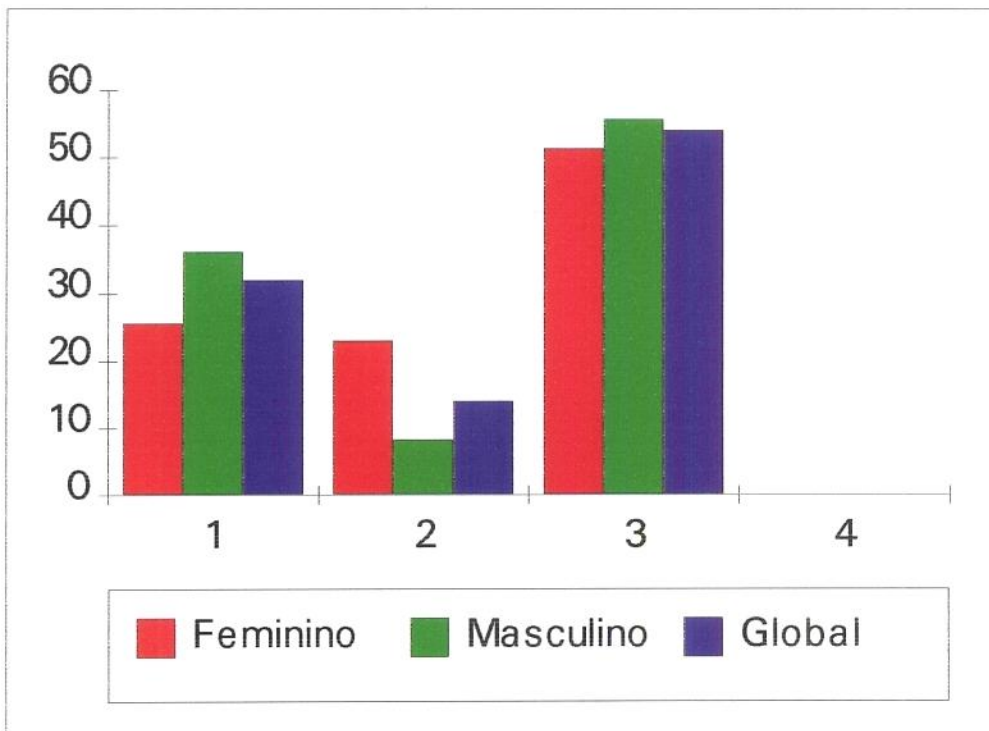
1. Desagradável
2. Indiferente
3. Agradável

Figura 24- Apreciação da cor.



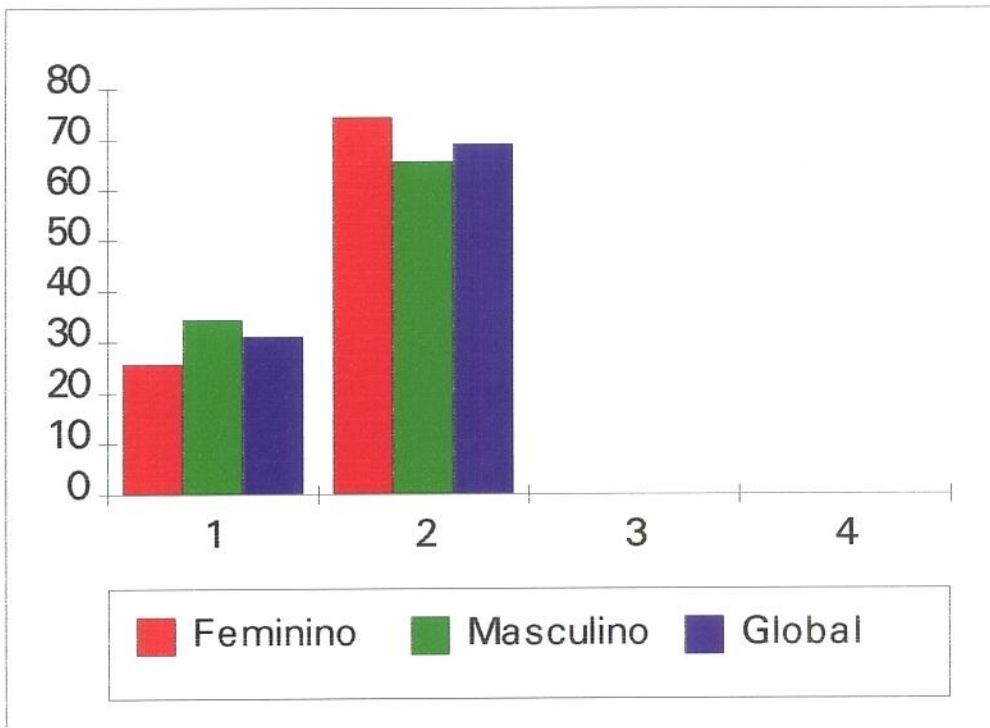
1. Muito fraca
2. Boa
3. Muito forte

Figura 25- Apreciação da concentração do suco.



1. Não
2. Talvez
3. Sim

Figura 26- Questionamento quanto a possibilidade de compra do produto.



1. Não

2. Sim

Figura 27- Questionamento quanto ao conhecimento da fruta.

5- Conclusões

Através dos dados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

- 1- É possível, através da conjugação de ultrafiltração e osmose inversa, concentrar suco de laranja. Com o módulo utilizado (quadro e placas), o nível de concentração obtido não justifica uma aplicação comercial. A literatura cita a osmose inversa como uma etapa para promover a pré-concentração do suco antes da etapa de evaporação, havendo com isso melhoria na qualidade. Para este objetivo o método utilizado teria aplicação comercial imediata;
- 2- A pressão de aplicação ideal para o processo foi de 60 bar, uma vez que com ela foi possível reduzir o tempo de processamento, reter maior quantidade de sólidos solúveis e atingir maior fator de concentração (3,59). Com este tratamento, foi menor a perda de sólidos solúveis e com isso obter-se maior rendimento;
- 3- A utilização do processo de ultrafiltração foi eficiente na retenção de microorganismos e enzimas pectinolíticas e na produção de um permeado clarificado, facilitando o processo de osmose inversa. Portanto, é recomendável a utilização desta etapa, pois torna o processo de osmose inversa mais eficiente e evita que a maior parte dos voláteis do aroma e sabor sofram pasteurização, o que diminuiria a qualidade do suco;
- 4- A avaliação sensorial do produto obtido apresentou boa aceitação pelos provadores;
- 5- O suco obtido em cada um dos tratamentos exibe comportamento reológico de fluido Newtoniano, independente do teor de sólidos solúveis, que foi diferente. Isso mostra que o teor de sólidos solúveis não influenciou no comportamento reológico, embora influencie no valor da viscosidade aparente.

6- Referências bibliográficas

- 1- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard recommended practice for establishing conditions for laboratory sensory evaluation of foods and beverages. Philadelphia, 1973 (E480-73).
- 2- ANON. The quality, treatment and use of condensate and reverse osmosis permeates. **Bulletin of the International Dairy Federation; no 232**, 18 pag., 1988.
- 3- ANON. RO membrane system maintains fruit juice taste and quality. **Food Engineering International 14 (2):54**, 1989.
- 4- ASHTON, A. Flavour for mineral water. **Soft Drinks Management International Jan** :16-17, 1989.
- 5- ATTENBOROUGH, W. M. Evaluation of processes for the production of low and non-alcohol beer. **Ferment 1 (2):40- 44**, 1988.
- 6- BALOH, A. Reverse osmosis in the sugar industry. **The Sugar Journal may (38): 19-25**, 1976.
- 7- BARBANO, D. M. & BYNUM, D. G. Whole milk reverse osmosis retentates for cheddar cheese manufacture: cheese composition and yield. **Journal of Dairy Science 67 (12): 2839-1849**, 1984.
- 8- BARBANO, D. M. Reverse osmosis prior to cheese making. **Proceedings of IDF seminar**, Atlanta, Georgia, USA, Georgia World Congress Center, 8-9 october 1985. New dairy products via new technology, 1986, 31-53. Brussels, Belgium; International Dairy Federation, 1986.
- 9- BARELLI, S. Indústria deve pagar mais pelo suco de laranja. **Folha de São Paulo**, São Paulo, 31 de março, Agrofolha, pag. 1, 1995.
- 10- BEREZOVSKY, N. Future fruit juice technology review. **Confructa Studien 29 (3/5): 185-190**, 1985.
- 11- BERGER, J. L. Auto enrichment of must by reverse osmosis. **Bulletin de 'O.I.V. 64 (721/722): 189-210**, 1991.
- 12- BISSET, D. W. & SCHMIDTKE, N. W. Concentrating whey by hyperfiltration at a smal canadian cheese plant. **Bulletin International Dairy Federation 184:96-97**, 1984.
- 13- BONNOME, J. P. Alcoholic drinks and their manufacture. **European Patent**, 1986.
- 14- BOWDEN, R. P. & ISAACS, A. R. Concentration of pineapple juice by reverse osmosis. **Food Australia 41 (7):850-851**, 1989.
- 15- BRADDOCK, R. J. Ultrafiltration and reverse osmosis recovery of limonene from citrus processing waste streams. **Journal of Food Science 47 (3): 946-948**, 1992.

- 16- BRADDOCK, R. J. & ADAMS, P. Recovery of citrus oils by ultrafiltration and reverse osmosis. **Food Technology december**:109-111, 1984.
- 17- BRADDOCK, R. J.; NIKDEL, S.; NAGY, S. Composition of organic and inorganic compounds in reverse osmosis-concentrated citrus juice. **Journal of Food Science** **53** (2): 508-512, 1988.
- 18- BRADDOCK, R. J.; SADLER, G. D. & CHEN, C. S. Reverse osmosis concentration of aqueous-phase citrus juice essence. **Journal of Food Science** **56** (4):1027-1029, 1991.
- 19- BRADDOCK, R. J. & CADWALLADER, K. R. Citrus by-products manufactured for food use. **Food Technology** **46** (2): 105-110, 1992.
- 20- BRENNAN, J. G.; BUTTERS, J. R.; COWELL, N. D.; LILLY, A. E. V. **Las operaciones de la ingeniería de los alimentos**, 2^a edição, Zaragoza, Acribia, 1980.
- 21- BUI, K.; DICK, R.; MOULIN, G.; GALZY, P. A reverse osmosis for the production of low ethanol content wine. **American Journal of Enology and Viticulture** **37** (4): 297-300, 1986.
- 22- BYNUM, D. G. Cheddar cheese manufacture from reverse osmosis whole milk retentates. **Dissertation Abstracts International-B-Sciences and Engineering** **45** (5): 1416, 1984.
- 23- BYNUM, D. G. & BARBANO D. M. Whole milk reverse osmosis retentates for cheddar cheese manufacture: chemical changes during aging. **Journal of Dairy Science** **68** (1): 1-10, 1985.
- 24- CESARE, C. F. As perspectivas para o suco de laranja. **Gazeta Mercantil**, São Paulo, 16 de abril, Agrobusiness, 1995a.
- 25- CESARE, C. F. O mercado de citrus está virando suco. **Gazeta Mercantil**, São Paulo, 26 de abril, Agrobusiness, 1995b.
- 26- CHERIAN, M.; SARMA, S. C.; PAL, D. Energy considerations in the manufacture of khoa by reverse osmosis. **Asian Journal of Dairy Research**. **6** (3): 143-153, 1987.
- 27- CHIANG, B. H.; CHU, C. L. & HWANG, L. S. Mushroom blanch water concentration by membrane process. **Journal of Food Science** **51** (3):608-613, 1986.
- 28- CHOU, F.; WILEY, R. C. & SCHLIMME, O. V. Reverse osmosis and flavor retention in apple juice concentration. **Journal of Food Science** **56** (2):484-487, 1991.
- 29- CHUA, H. T.; RAO, M. A. ; ACREE, T. E.; CUNNINGHAM, D. G. Reverse osmosis concentration of apple juice: flux and flavor retention by cellulose acetate and polyamide membranes. **Journal of Food Process Engineering** **9** (3): 231-145, 1987.
- 30- CORREIA, I. & POLO, M. C. Stabilization of wines against tartaric precipitation. **Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos** **30** (1):10-22, 1990.
- 31- COSTELLO, S. Cristal clear beer. **Food Processing-UK** **58** (2):19-20.23, 1989.

- 32- COX, G. C. & LANGDON, I. A. Economic evaluation of reverse osmosis for reduction in milk transport costs. **Australian Journal of Dairy Technology** 40 (3): 113-117, 1985.
- 33- CROMIE, S. J. & SCHMIDT, D. The effect of reverse osmosis concentration and subsequent storage on the microflora of raw milk. **New Zealand Journal of Dairy Science and Technology** 21 (1): 1-7, 1986.
- 34- CROSS, S. Membrane Concentration of orange juice. **Proceedings of the Florida State Horticultural Society** :102, 146-152, 1989.
- 35- CUENAT, P.; KOBEL, D.; CRETENAND, J. Potential of reverse osmosis for partial or total dealcoholization of wines. **Semana-Vitivinicola** 42 (2116): 727, 729, 731, 733, 1987.
- 36- CUENAT, P.; KOBEL, D.; ZUFFEREY, E. Reverse osmosis and enology. **Bulletin de O.I.V.** 62 (701/702):519-537, 1989.
- 37- DALE, M. C.; OKOS, M. R. & NELSON, P. Concentration of tomato products: analysis of energy saving process alternatives **Journal of Food Science** 47 (6):1853-1858, 1982.
- 38- DECIO, P. & GHERARDI, S. Freshly squeezed orange juice. **Confructa Studien** 36 (5/6): 162-167, 1992.
- 39- DELFINI, C.; GIACOSA, P. & NICOLINI, G.; BARDI, L.; LANATI, D.; PAGLIARI, A.; BORSA, D.; GARCIA-MORUNO, E. Enrichment of grape musts by reverse osmosis. **Vignevini** 19 (2):49-60, 1992.
- 40- DELON, M. & WAJSFELNER, R. Process for clarification of grape must, and the must so produced. **French Patent Application**, 1990.
- 41- DIKANSKY, J. & TERRE, E. **French Patent Application**, 1989.
- 42- DIXON, B. D. Dairy products prepared from reverse osmosis concentrate- market milk products, butter, skim milk powder and yoghurt. **Australian Journal of Dairy Technology** 40 (3): 91-95, 1985.
- 43- DOWNER, A. W. E. RO and ultrafiltration in juice processing. **Soft Drinks Management International July** :25-26, 1988.
- 44- DUTSCHAEVER, C. L.; ALBA, J. ; BUTEAU, C.; ALLEN, B.. Riesling wines made from must concentrated by reverse osmosis. I. Experimental conditions and composition of musts and wines. **American Journal. of Enology and Viticulture** 42 (1):19- 25, 1991.
- 45- DZIEZAK, J. O. Membrane separation technology offers processors unlimited potential. **Food Technology** 44 (9):107-113, 1990.
- 46- EIPESON, W. E.; RAMTEKE, R. S.; KHALIL. K. E.; NANJUNDASWAMY, A. M. Fruit juice concentration. **Trends in Food Science and Technology, Conference**, 18-23 feb. 1988, Misore, India, 1989.

- 47- FREEMAN, L. K. Membrane filtration. **Food Engineering november:** 107-110, 1987.
- 48- FRICKER, R. Concentration of alcoholic beverages. **European Patent, 1987.**
- 49- FRONING, G. W.; WEHLING, R. L.; BALL, H. R.; HILL, R. M. Effect of ultrafiltration and reverse osmosis on the composition and functional properties of egg white. **Poultry Science** **66** (7): 1168-1173, 1987.
- 50- GHERARDI, S.; BOLZONI, L.; CARERI, M.; ROGNONI, U.; TRIFIRO, A. Possibilities of using membrane processes in preparation of fruit purees. **Industria Conserve** **64** (2): 93-101, 1989.
- 51- GIRARD, J. M. & CUENAT, P. Method for partial or total dealcoholization of wine and/or cider and device for implementing such method. **PCT International Patent Application, 1987.**
- 52- GLORIA, M. B. A. **Contribuição do Estudo da Concentração de extrato de café por osmose inversa.** Campinas, FEA e Agrícola. Tese de Mestrado, 133 pags., 1982.
- 53- GNEKOW, B. R. Simultaneous double reverse osmosis process for production of low and alcohol beverages. **United States Patent, 1989.**
- 54- GOLDSTEIN, H.; CRONAN, C. L.; CHICOYE, E. Preparation of low alcohol beverages by reverse osmosis. **United State Patent, 1986.**
- 55- GOODAL, H. Reverse osmosis- a filtration process. **Food Industries of South Africa june:** 20-21, 1971.
- 56- GOVINDAN, K. P. Membrane processes - a revolutionary trend in food industry. Trends in Food Science and Technology. **Conference** 18-23 feb. 1988. Mysore, India. :26-33, 1989.
- 57- GUHA, B. K. Mass transfer limitations in a membrane module. **Desalination** **89** (3):343-358, 1993.
- 58- HALLSTRÖM, B. Energy consumption in membrane processing of foods. **Energy in Food Processing,** Amsterdam, Netherlands, Elsevier Science Publishers, 239-234, 1986.
- 59- HANSEN, N. L. Recovery of beer from surplus yeast by membrane filtration **Technical Quarterly, Master Brewers Association of the Americas** **26** (1):8-13, 1989.
- 60- HERNANDEZ, E.; CHEN, C. H.; SHAW, P. E.; CARTER, R. D.; BARROS, S. Ultrafiltration of orange juice: effect on soluble solids, suspended solids, and aroma. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** **40** (6): 986-988, 1992.
- 61- HODENBERG, G. W. VON. Production of alcohol free beers using reverse osmosis. **Brauwelt International II** :145-148, 1991.
- 62- HORTON, B. S. Reverse osmosis: its technical, technological, economical and legal achievements and limitations. Milk the vital force - **Proceedings of the XXII International Dairy Congress,** The Hague, september 29 - october 3, 1986 :527-544, 1987.

- 63-Instituto Adolfo Lutz. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. São Paulo, 3^o edição, cap. 4, pag: 25-26, 1985.
- 64- JULIEN, H. Process for manufacture of shelf-stable reconstituted fruit. **French Patent Application**, 1989.
- 65- KANE, A. S.; BHALODIA, V. O.; BORECHA, B. K.; NATARAJAN, R.; NADKARNEE, S. M. Concentration of cane juice by reverse osmosis. **International Sugar Journal** 89 (1068): 221-225, 1987.
- 66- KERR, L. H.; WILEY, R. C. & SHEU, M. J. Solid-liquid extraction of mushroom solids and concentration by reverse osmosis. **Journal of Food Science** 50 (5):1300-1305, 1985.
- 67- KOLLACKS, W. A. & REKERS, C. J. N. Five years of experience with the application of reverse osmosis on light middlings in a corn wet milling plant. **Starch/Staerke** 40 (3): 88-94, 1988.
- 68- KÖRTGEN, C. & GAHLER, P. Process for reduction of the alcohol content of alcoholic beverages, especially wine and sparkling wine. **German Federal Republic Patent**, 1993.
- 69- KÖSEOĞLU, S. S. & LUSAS, E. W. Aqueous, membrane and adsorptive separations of vegetable proteins. **Proceedings of the world congress on vegetable protein utilization in human foods and animal feedstuffs. Conference Singapore, october, 1985 :528-547, 1989.**
- 70- KÖSEOĞLU, S. S.; LAWHON, J. T. & LUSAS, E. W. Use of membranes in citrus juice processing. **Food Technology** 44 (12):90-97, 1990.
- 71- KÖSEOĞLU, S. S.; LAWHON, J. H. & LUSAS, E. W. Vegetable juices produced with membrane technology. **Food Technology** 45 (1):124, 126-128, 130, 1991.
- 72- KÖSEOĞLU, S. S. Applications in edible oil processing. **Short Course in Membrane Separations in Food Processing**, cap. 17. Texas A & M University, 1992.
- 73- KÖSEOĞLU, S. S.; RHEE, K. C.; LUSAS, E. W. Membrane separations and applications in cereal processing. **Short Course in Membrane Separation in Food Processing**, cap.18. Texas A & M, 1992.
- 74- KUO, W. S. & CHIANG, B. H. Recovery of glutamic acid from fermentation broth by membrane processing. **Journal of Food Science** 52 (5):1401-1404, 1987.
- 75- LERCKER, G. & LERICI, C. R. Ultrafiltration and reverse osmosis: principles and applications in dairy industry. **Mondo del latte** 41 (7): 409-415, 1987.
- 76- LIGHT, G. W.. Continous recycle process for the production of low alcoholic content beverages. **European Patent Applications**, 1986.
- 77- LUSS, G. Fouling and cleaning in membrane process involved in dairy applications. **Proceedings, 1984 Whey Products Conference held at Chicago, Illinois, october 25-26, 1984.**

- 78- MALDONADO, J. **Membranas e Processos de Separação**. Instituto Nacional de Tecnologia. Maio 1991.
- 79- MARCHBANKS, C. Non and low-alcohol beers: how they are made. **Brewing & Distilling International** 16 (12): 16-18, 1986.
- 80- MARSHALL, S. C. Use of reverse osmosis for reduction of milk transport costs. **National Conference**, 1984, Broadening Australia's Energy Perspectives, 1984, 173-176, Australian Institute of Energy, 1984.
- 81- MARSHALL, V. & EL-BAGOURY, E. Use of ultrafiltration and reverse osmosis to improve goats' milk yoghurt. **Journal of the Society of Dairy Technology** 39 (20): 65066, 1986.
- 82- MASCHIO, J. Cooperativas do PR investem na laranja. **Folha de São Paulo**, São Paulo, 27 de setembro, pag. 3, 1994.
- 83- MATSUURA, T.; BAXTER, A. G.; SOURIRAJAM, S. Studies on reverse osmosis for concentration of fruit juices. **Journal of Food Science** 39 : 704-711, 1974.
- 84- MEYER, C. H. Nitrates in water. Inadequate standards. **Technique Laitiere & Marketing** 1036: 23-25, 1989.
- 85- MAYES, J. J. Dairy products manufactured from whole milk concentrated by reverse osmosis II- cheddar cheese. **Australian Journal of Dairy Technology** 40 (3): 100-101, 1985.
- 86- MCGREGOR, W. C. Concentration of l-phenylalanine with a reverse osmosis membrane. **Journal of Biotechnology** 10 (3/4):277-283, 1989.
- 86- MEDINA, B. G. & GARCIA, A. Concentration of orange juice by reverse osmosis. **Journal of Food Processing Engineering** 10 (3):217-230,1988.
- 87- MEILGARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. Sensory evaluation techniques. **Boca Raton: CRC Press**, v. 2, 159 p. ,1987.
- 89- MENORET, Y.; HUBERT, C. & KOHLER, O. New low-alcohol beverages. **Comptes Rendus des Seances de L'Academie d'Agriculture de France** 76 (5):101-110, 1990.
- 90- MERCIER, C. Present and future trends in technology of sugar beets and potatoes under limited energy supply. **Acta Alimentaria Polonica** 13 (3):213-223, 1987.
- 91- MERLO, C. A.; ROSE, W. W. ; PEDERSEN, L. D.; WHITE, E. M. ; NICHOLSON, J. A. Hyperfiltration of tomato juice- pilot plant scale high temperature testing. **Journal of Food Science** 51 (2): 403-407, 1986.
- 92- MERRY, A. Reverse osmosis. **Short Course in Membrane Separations in Food Processing**, cap. 4. Texas A & M ,1992a.

- 93- MERRY, A. applications of reverse osmosis in food processing. **Short Course in Membrane Separations in Food Processing**, cap. 7 Texas A & M, 1992b.
- 94- MERSON, R. L. & MORGAN Jr., A. I. Juice concentration by reverse osmosis. **Food Technology** **22**: 631-634, 1968.
- 95- MORALES, A.; AMUDSON, C. H.; HILL, C. G. JR. I. Comparative study of different reverse osmosis membranes for processing dairy fluids. II. Specific solute effects - rejection coefficients for total nitrogen, nonprotein nitrogen, lactose, COD, and ash. **Journal-of-Food-Processing-and-Preservation** **14** (1):59-83, 1990.
- 96- MORESI, M. Apple juice concentration by reverse osmosis and falling-film evaporation. Preconcentration and drying of food materials. **Conference**. Eindhoven, Netherlands, 5-6 nov. 1987 :61-76, 1988.
- 97- OBERMEYER, H. D.; KULOZIK, U.; KESSLER, H.G. Controlled deposit formation to influence the retention of solutes in reverse osmosis and ultrafiltration. **Desalination** **90**: 161-172, 1993.
- 98- OLSEN, Q. J.; NIELSEN, W. K.; HEINEN, N. Membrane filtration; some applications in the food industry. **Alimenta** **1**: 4-10, 1987.
- 99- PANCUSKA, V. & MLYNARCZYK, A. Concentration caffeine by reverse osmosis. **Food Engineering** april: 85-86, 1974.
- 100- PARK, Y. K. Comunicação pessoal. **FEA/UNICAMP**, Campinas-SP, 1995.
- 101- PAULSON, O. J. & WILSON, R. L. Crossflow membrane technology: its use in the food industry, recent innovations. Changing food technology. **Conference**. Lancaster, Pennsylvania, USA, 6-9 oct. 1985:83-123, 1987.
- 102- PEPPER, D. & PAIN, L. H. Concentration of whey by reverse osmosis. **Bulletin of the International Dairy Federation** **212**: 25-26, 1987.
- 103- PERI, C. Orange juice concentration by reverse osmosis retentions, permeation rate and economy of the process. **Report Internacional Federation of Fruit Juice Producers Scientific Technical Comission** **13**:119:145, 1973.
- 104- PHELPS, B. W. Spiral wound crossflow membrane element design for processing high-fouling solutions. **Food Technology** **45** (12) 101-106, 1991.
- 105- PHILIP, T. Food technology - emerging trends: membrane process. Trends in food science and technology. **Conference**. 18-23 feb. 1988. Mysore, India :3-15, 1989.
- 106- Quality control manual for citrus processing plants. Intercit, Inc. 1585, South Tenth St. Safety, Harbor, Florida 34685, 1986.
- 107- QUI, Z. S.; MATSUURA, T.; CHAN, K. Reverse osmosis concentration of green tea juice. **Journal of Food Process Engineering** **14** (2): 85-105, 1991.

- 108- ROBE, K. Hyperfiltration methods for preconcentrating juice save evaporation energy. **Food Processing** *january*: 100-101, 1983.
- 109- SARNSRIVICHAI, T. A study on rheological properties of tomato concentrates as affected by concentration methods, processing conditions and pulp content. **Dissertation Abstracts International-B** 47 (2): 452, 1986.
- 110- SCHIEK, W. A. & BABB, E. M. Impact of reverse osmosis on southeast milk markets. **Southern Journal. of Agricultural Economics** 21 (2):63-75, 1989.
- 111- SCHMIDT, D.; FEDRICK, I. A.; DONOVAN, H. M. Quality and yield of cheddar cheese manufactured from reconstituted reverse osmosis milk concentrates. **New Zealand Journal of Dairy Science and Technology** 21 (2): 125-131, 1986.
- 112- SCHMIDT, D. Milk concentration by reverse osmosis. **Food Technology in Australia** 39 (1): 24-26, 1987.
- 113- SCHWAB, C.; KULOZIK, U.; KESSLER, H. G. Effect of structure controlled deposited layers on the retention of flavour compounds in reverse osmosis. **Desalination** 90:173-182, 1993.
- 114- SCHWAB, C. & KESSER, H. G. Deposits formed during reverse osmosis as secondary membranes. **Lebensmitteltechnik** 25 (9): 32-35, 1993.
- 115- SELIN, M. M.; AZAROV, M. V.; MAZOV, M. Y. Use of reverse osmosis for extracting fructose from aqueous mothersolutions. **Khimiko Farmatsevticheskii Zhurnal** 23 (8):997-1001, 1989.
- 116- SHEU, M. J. Applications of ultrafiltration and reverse osmosis for apple juice clarification and concentration. **Dissertation Abstracts Internacional** 47 (8):3185-3186, 1987.
- 117- SKURRAY, G. R. & NGUYNEN, M. H. An evaluation of osmotically distilled grape juice. **Australian Grapegrower & winemaker** 340: 27-28, 1992.
- 118- SPANGLER, P. L. & AMUNDSON, C. H. Concentration of milk and whey using composite, spiral wound, reverse osmosis membranes. **Journal of Dairy Science** 69 (6): 1498-1509, 1986.
- 119- STRATHMANN, H. The use of membranes in downstream processing. **Food Biotechnology.** 4 (1):253-272, 1990.
- 120- TOCCHINI, R. P.; MORI, E. E. M.; FERREIRA, V. L. P; PASCHOALINO, J. E. Efeito do processamento térmico e do tipo de embalagem na qualidade de suco de laranja concentrado e pasteurizado. **Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos, São Paulo, v.21, n°1, p. 61-71, 1984.**
- 121- VAN BOXTEL, A. J. B. & OTTEN, Z. E. H. New strategies for economic optimal membrane fouling control based on dynamic optimization. **Desalination** 90:363-177, 1993.

- 122- VIGLIA, A. Use of reverse osmosis to correct low sugar contents in grape musts. **Vignevisini** 18 (12):37-40, 1992.
- 123- WAGNER, F. Spiral wound membranes. **Danish Dairy & Food Industry Worldwide** 749-51, 1985.
- 124- WESTBROOK, J. Technology of reverse osmosis. **Process & Control Engineering**. 42 (4):82, 1989.
- 125- WU, Y. V. Recovery of stillage soluble solids from corn and dry-milled corn fractions by high-pressure reverse osmosis and ultrafiltration. **Cereal Chemistry** 65 (4):345-348, 1988.
- 126- WU, Y. V.; NIELSEN, H. C.; BAGBY, M. O. Recovery of protein-rich by-products from sugar beet stillage after alcohol distillation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** 37 (4):1174-1177, 1989.
- 127- WU, Y. V. Recovery of protein-rich by-products from oat stillage after alcohol distillation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** 38 (2):588-592, 1990.
- 128- ZALL, R. R. Membrane processing of milk on the dairy farm. **Food Technology** 38 (12): 88-91, 1984.
- 129- ZANINI, J. M. Reaproveitamento de águas de lavagem das lavadoras de garrafas em indústria de bebidas. **Engarrafador Moderno** 36 (nov/dez): 8-13, 1994.
- 130- ZHANG, S. Q.; FOU DA, A. G.; MATSUURA, T. Reverse osmosis transport and module analysis for green tea juice concentration. **Journal of Food Processing Engineering** 16 (1):1-20, 1993.

ANEXO 2

FICHA PARA ACEITABILIDADE E AVALIAÇÃO DA ACEITAÇÃO DO SUCO DE LARANJA.

A - Por favor, responda as seguintes questões :

Data: _____

Sexo : [] Fem. [] Masc. Idade : [] 15 a 20:
[] 21 a 30
[] > 30

B - Experimente o suco

C - Marque em cada fileira de quadros o termo que melhor expressa sua opinião.

1 - Você gostou do suco ?

Gostei muito	Gostei ligeiramente	Não gostei/ Nem desgostei	Desgostei ligeiramente	Desgostei muito
[]	[]	[]	[]	[]

2 - Como você descreveria o teor de açúcar ?

Muito doce	Bom	Pouco doce
[]	[]	[]

3 - Como você descreveria a acidez ?

Muito ácido	Boa	Pouco ácido
[]	[]	[]

4 - Como você descreveria a cor ?

Agradável	Nem agrad/Nem desagr.	Desagradável
[]	[]	[]

5 - Como você descreveria a concentração ?

Muito forte	Boa	Muito fraca
[]	[]	[]

6 - O que você mais gostou no suco ? _____

7 - O que você mais desgostou no suco ? _____

8 - Você compraria esse suco ? _____

9 - Você conhece a fruta ? _____

10 - Identifique a fruta se você conhece. _____

ANEXO 3

Resultados da temperatura, fluxo, sólidos solúveis (Brix) e fator de concentração (Fc) em função do tempo de operação (20 bar).

tempo (min)	temperatura (°C)	fluxo (l/h.m ²)	sólidos solúveis*(Brix)	Fc
4,42	31,5	8,98	10,70	1,09
9,93	32	7,15	11,30	1,20
17,66	32	5,70	12,46	1,33
26,22	32,5	4,44	13,50	1,50
36,93	32,5	3,20	14,76	1,71
56,59	32,5	2,12	16,46	2,00
87,46	33	1,36	18,53	2,40
109,92	33	0,91	20,40	2,77

* retido

As leituras foram feitas a cada 500 ml de permeado que era recolhido, sendo que na última leitura o volume do permeado foi de 330 ml.

Resultados da temperatura, fluxo, sólidos solúveis (Brix) e fator de concentração (Fc) em função do tempo de operação (40 bar).

tempo (min)	temperatura (°C)	fluxo (l/h.m ²)	sólidos solúveis* (Brix)	Fc
1,73	29	24,29	10,73	1,09
3,38	30,5	23,69	11,63	1,20
5,27	31,5	22,12	12,80	1,33
7,43	32	19,74	14,26	1,50
10,00	32,5	16,25	15,96	1,71
13,39	33	12,31	18,30	2,00
18,60	33	8,04	21,13	2,40
30,43	33,5	3,59	25,10	3,00
42,33	34	2,01	27,40	3,53

* retido

As leituras foram feitas a cada 500 ml de permeado que era recolhido, sendo que na última leitura o volume de permeado foi de 200 ml.

Resultados da temperatura, fluxo, sólidos solúveis (Brix) e fator de concentração (Fc) em função do tempo de operação (60 bar).

tempo (min)	temperatura (°C)	fluxo (l/h.m2)	sólidos solúveis* (Brix)	Fc
1,07	33,5	41,69	10,86	1,09
2,06	34	39,18	11,80	1,20
3,14	35	38,13	13,10	1,33
4,42	35	32,77	14,60	1,50
5,80	35,5	29,45	16,30	1,71
7,54	36	23,97	19,06	2,00
9,80	36	18,62	22,20	2,40
13,52	36,5	11,18	26,93	3,00
20,25	36,5	4,14	31,30	3,59

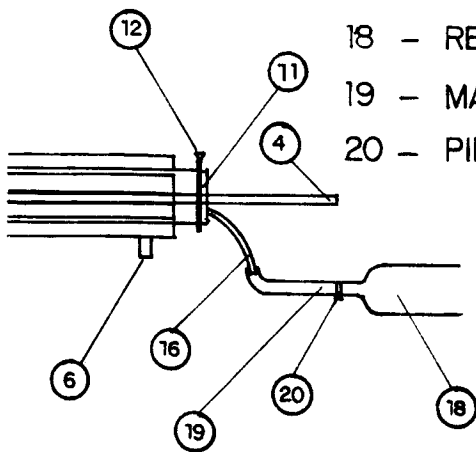
* retido

As leituras foram feitas a cada 500 ml de permeado que era recolhido, sendo que na última leitura o volume de permeado foi de 330 ml.



LEGENDA

- 01 - TUBO DE PASSAGEM DO FLUÍDO
- 02 - CAMISA DE RESFRIAMENTO
- 03 - CAMISA DE AQUECIMENTO
- 04 - EIXO CENTRAL
- 05 - ALETA
- 06 - ENTRADA DE VAPOR
- 07 - SAÍDA DE VAPOR
- 08 - ENTRADA DE ÁGUA
- 09 - SAÍDA DE ÁGUA
- 10 - TERMÔMETRO
- 11 - ROLAMENTO
- 12 - ABRAÇADEIRA
- 13 - POLIA
- 14 - CORREIA
- 15 - MOTOR
- 16 - ENTRADA DO FLUÍDO
- 17 - SAÍDA DO FLUÍDO
- 18 - RECIPIENTE
- 19 - MANGUEIRA
- 20 - PINÇA



Corte \overline{AB}

ANEXO 1

TESE DE MESTRADO - FEA / UNICAMP

ROBERTO HERMÍNIO MORETTI, FERNANDO TEIXEIRA SILVA e JOSÉ GILBERTO JARDINE

Des.: ANDRÉ LUÍS

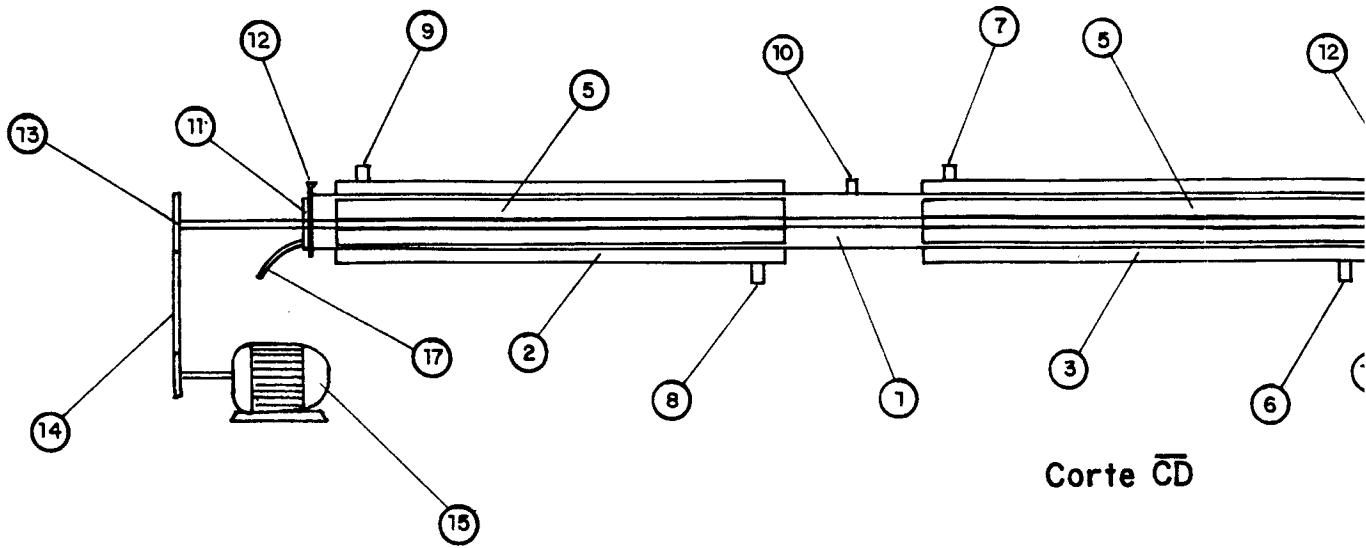
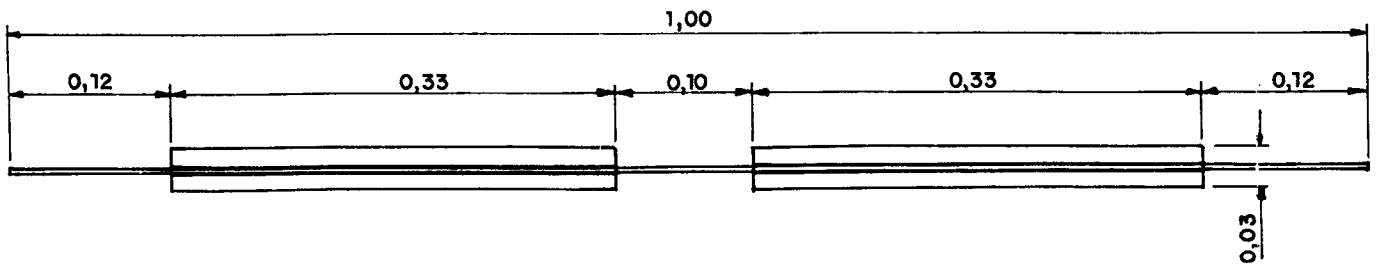
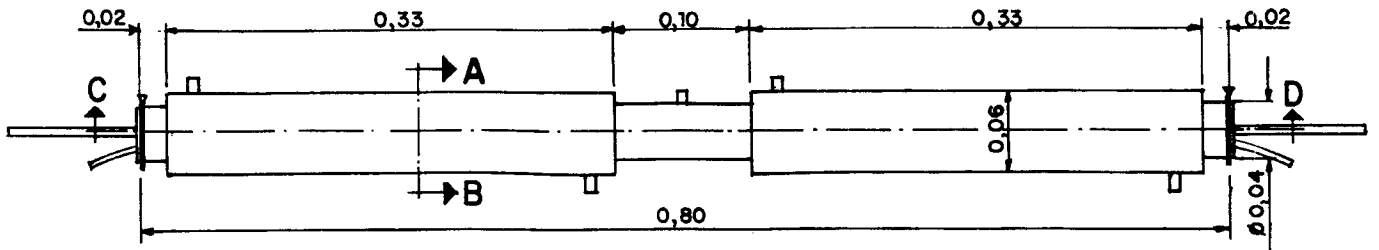
Data: Julho/95

Cota em metros

*INTERCAMBIADOR DE CALOR
DE SUPERFÍCIE RASPADA.*

Escala

1:500



Corte \bar{CD}

F
De
Da
Cc