

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS E AGRÍCOLA

Contribuição ao Estudo da Concentração
de Extrato de Café por Osmose Inversa.

MARIA BEATRIZ DE ABREU GLÓRIA

Engenheira de Alimentos

ORIENTADOR

PROF. DR. ROBERTO H. MORETTI

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrí-
cola da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do Tí-
tulo de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Janeiro / 82

À minha avó Antoninha,
meu marido Ubiratan e
minha filha Maria.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Roberto Hermínio Moretti, meu orientador, pelo incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola e à Universidade Estadual de Campinas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq.

À Companhia Iguaçu de Café Solúvel, Cornélio Procópio.

À Fundação Tropical de Pesquisa e Tecnologia.

Aos professores Ramón Hinojosa Gutierrez, Nelson Horácio Pezoa Garcia, Maria Regina Bueno Franco, Ruth dos Santos Garruti e Frederick Carl Strong III.

Aos laboratórios e funcionários da Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola.

Aos amigos João e Celina Passarinho e Luiz Fernando e Laila Vanetti.

Aos colegas de trabalho Silvio Honório, Isabel Vieira e Zilda Luiz Maria.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho.

E acima de tudo, à Deus, pela vida e pelas vitórias alcançadas.

ÍNDICE

	página
RESUMO	i
SUMMARY	iv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
3. MATERIAL E MÉTODOS	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5. CONCLUSÕES	99
6. LITERATURA CITADA	101
7. ANEXOS	108

ÍNDICE DE FIGURAS

	página
1. Fluxograma da produção de café solúvel	8
2. Fluxograma de processo de osmose inver sa	20
3. Sistema de captura de voláteis do espaço livre de extrato de café por sucção em porapak Q.	61
4. Teste utilizado na análise sensorial do extrato de café concentrado.	64
5. Concentração vs tempo a diferentes pressões de operação (membrana ROGA).	67
6. Concentração vs tempo a diferentes pressões (membrana TFC).	68
7. Concentração vs tempo para dois tipos de membrana (ROGA e TFC) à 28 kg/cm^2	69
8. Vazão do permeado vs tempo a diferentes pressões.	72

9.	Concentração de sólidos solúveis no permeado vs tempo a diferentes pressões (TFC).	74
10.	Concentração do permeado vs tempo a diferentes pressões (ROGA).	76
11.	Vazão do concentrado vs pressão a diferentes temperaturas.	77
12.	Concentração do concentrado vs tempo a diferentes temperaturas.	78
13.	Concentração do permeado vs tempo a diferentes temperaturas.	80
14.	Vazão do concentrado e permeado vs tempo.	81
15.	Cromatografia dos voláteis do permeado obtido a: (a) 42 e (b) 56 kg/cm ²	84 85
16.	Cromatografia dos voláteis do concentrado a: (a) 42 e (b) 56 kg/cm ²	86 87
17.	Cromatografia dos voláteis do concentrado a 56 kg/cm ² e 17°C.	90

18.	Cromatograma dos voláteis dos permeados obtidos em: (a) 42 e (b) 7 horas de ope ração.	92
19.	Cromatograma dos voláteis do extrato de café original, concentrado e permeado a 56 kg/cm ²	96 97

ÍNDICE DE QUADROS

página

1.	Produção e exportação de café verde, café beneficiado e café solúvel no Brasil (1975-1979).	4
2.	Indústrias Brasileiras de café solúvel: localização, capacidade, processos de concentração e secagem. Sivetz, 1978.	6
3.	Pressão osmótica e pressão necessária à osmose inversa de alguns produtos.	18
4.	Características das membranas de acetato celulose e polieteramida (Fluid Systems, UOP)...	23
5.	Classificação das membranas quanto ao tipo de suporte e suas características.	24
6.	Custo de processamento para processos competitivos de separação (Porter, 1970).	40
7.	Custo de concentração por 100 kg de água removida (Thijssen 1975).	41

8.	Custo estimado para plantas de osmose inversa de várias capacidades (Miller 1968). ...	43
9.	Análise dos permeados obtidos a 42 e 56 kg/cm ² .	83
10.	Análise do permeado obtido a 56 kg/cm ² em diferentes temperaturas.	88
11.	Análise do permeado a 56 kg/cm ² recolhida em 1/2 e 7 horas de operação.	91
12.	Análise comparativa do extrato de café original e o concentrado por osmose inversa a 56 kg/cm ²	93

ÍNDICE DE ANEXOS

	página
1. Plantas industriais em uso da osmose inversa.	108
2. Curva padrão para determinação da con centração do sódio.	111
3. Curva padrão de absorbância da cafeína.	112
4. Curva padrão da glucose. Método Antrona sul fúrica.	113

RESUMO

A concentração de extrato de café por osmose inversa foi estudada a nível de laboratório, visando um melhor conhecimento do comportamento e da qualidade do extrato de café assim concentrado.

Extrato de café, fornecido por indústria de café solúvel a 20^oBrix, foi utilizado neste processo.

Foram estudados os efeitos de pré-tratamento aplicado na matéria prima anterior ao processo de concentração quando se constatou ser de grande importância a filtração do extrato.

Ensaio de concentração foram efetuados em regime de recirculação variando-se: tipo de membrana (acetato de celulose e polieteramida), pressão e temperatura de operação. Taxas de concentração e permeação, foram analisadas em cada um dos experimentos realizados.

Após cada operação, foram feitos testes de limpeza e higienização da membrana, verificando a eficiência de agente de limpeza e higienização químicos.

Os concentrados e permeados resultantes de

cada experimento, com as variáveis acima estabelecidas, foram analisados quanto a Brix, pH, acidez, sólidos solúveis e sólidos totais, cinzas, ferro, potássio, magnésio, cálcio, sódio, cafeína, açúcares totais, viscosidade, cromatografia em fase gasosa dos aromas do espaço livre do recipiente com o extrato de café.

O produto final foi submetido à avaliação sensorial com referência a sabor e preferência.

A membrana de polieteramida foi considerada melhor que a de acetato de celulose por possibilitar maior: remoção de água, rejeição de sólidos solúveis, resistência mecânica, pode ser usada numa faixa menos ampla de pH e temperatura o que permite melhores condições de sanificação.

O extrato foi concentrado até 42°Brix (pela membrana de polieteramida e suas qualidades sensoriais foram significativamente menos danificadas quando comparado com extrato original.

As condições ideais de operação foram consideradas: 56,25 kg/cm² e temperatura de 12°C.

Com o uso da osmose inversa, o uso de derivados de petróleo seria reduzido na indústria de café solúvel e energia elétrica seria então usada. Isto traz uma boa chan-

ce da osmose inversa ser também um processo alternativo mais econômico, desde que não há mudança de fase da água. A água é removida em seu estado líquido, o que exige menor gasto em calorias.

SUMMARY

The concentration of coffee extract by reverse osmosis was studied in laboratory scale with the purpose of obtaining better knowledge of its behavior and quality.

The Coffee extract (20° Brix), provided by an Instant Coffee Industry, was used.

The effects of pre-treatments applied to the raw material prior to the concentration process were studied and filtration was observed to play an important role in the process.

Concentration assays were done by recirculation systems where type of membrane (cellulose acetate and polyeter amide- TFC), pressure and temperature were studied. Concentration and permeation rates were analyzed in each of the experiments performed.

The resulting concentrates and permeates from each experiment were analyzed for: Brix, pH, total acidity, soluble and total solids, ash, iron, potassium, magnesium, calcium, sodium, caffeine, total sugars, viscosity, volatiles by gas chromatography.

The concentrated product was sensorily evaluated with reference to flavor and preference.

The TFC membrane gave better results with respect to: water removal, soluble solids rejection, mechanical resistance, resistance to pH and temperature changes and sanitation conditions. The extract was concentrated up to 42° Brix, which

improved its quality and flavor.

The ideal operating conditions were found to be: pressure of 800 psi and temperature of 129°C.

By using reverse osmosis, the consumption of petroleum derivatives in the Instant Coffee Industry will be reduced and electrical energy used instead.

Reverse osmosis is also a more economical alternative process because there is no water phase change. Water is removed in its liquid state, which reduces the heat energy required.

1. INTRODUÇÃO

O café é um dos produtos de maior importância na economia brasileira e de grande destaque no mercado mundial.

A produção e exportação de café do Brasil tem aumentado ano a ano no mercado mundial do café e, apesar de sua produção percentual relacionada a outros países produtores ter decrescido, o café brasileiro ressalta por sua qualidade (maior parte proveniente do café arábica) e mantém bom preço.

Nos últimos dez anos, tem-se observado uma grande preferência no mercado mundial pelo café solúvel que além de permitir um elevado índice de extração, é de grande conveniência ao consumidor.

A produção do café solúvel no Brasil cresceu rapidamente e hoje conta com quinze indústrias na região sudeste do país em plena produção e elevada produtividade. Isto resultou em aumento na exportação de café solúvel bem superior ao aumento na exportação do café verde, o que significa melhor preço e maior lucro a nação.

Atualmente, o Brasil, assim como todo o mundo, se encontra em crise energética. O petróleo está se tornando - escasso e a disponibilidade de combustível cada vez menor.

Para aumentar, ou até mesmo manter a produção industrial, vários processos alternativos para o petróleo tem sido estudados.

O objetivo principal deste trabalho é testar o uso da Osmose Inversa como substituto a uma das etapas da produção de café solúvel visando uso de energia elétrica como fonte de energia alternativa para o petróleo e ainda melhoria da qualidade do café solúvel, além de gastar menos calorias - equivalente para remover quantidades idênticas de água.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. O café na economia brasileira

A produção de café solúvel em escala comercial teve o seu início durante a segunda guerra mundial, e o café solúvel constitui atualmente parte importante no consumo mundial de café devido ao elevado índice de extração e conveniência ao consumidor.

O Brasil tem contribuído grandemente com o mercado internacional, exportando a cada ano, maior quantidade de café solúvel. Como pode ser observado no Quadro 1 o aumento anual da exportação de café solúvel tem superado o incremento na exportação do café verde.

A exportação de produto processado sobressaindo-se com relação a exportação da matéria prima constitui-se no carreamento de grandes divisas ao país: significa a própria ascensão e desenvolvimento da tecnologia, maiores lucros e até mesmo maior fonte de emprêgo.

O café solúvel do Brasil é considerado de boa qualidade no mercado internacional principalmente pelo fato de ser obtido quase que totalmente de café arábica.

QUADRO 1. Produção e Exportação de Café Verde, Café Beneficiado e Café Solúvel no Brasil (1975 - 1979).

	ANO				
	1975	1976	1977	1978	1979
Produção					
1. café verde (10 ⁶ sacas)	42,1	11,8	31,9	40,85	42,75
2. café beneficiado (10 ⁶ sacas)	22,2	6,0	16,1	20,0	21,6
Exportação					
Café verde					
a) 10 ⁶ sacas	14,6	15,6	10,1	12,6	12,0
b) US\$ 10 ⁶	934,15	2.398,05	2.613,34	2.294,49	2.325,71
Café solúvel					
a) 10 ⁶ sacas	1,6	2,2	1,6	2,2	2,6
b) US\$ 10 ⁶	79,63	225,36	325,79	347,98	408,09

* saca = 60 kg

O Brasil conta (de acôrdo com Sivetz, 1978) com 15 indústrias de café solúvel em São Paulo, Paraná, Rio de Janeiro, Minas Gerais e Espírito Santo, o que equivale a capacidade instalada de quase 3 milhões de sacas. Ver Quadro 2.

Hoje, a capacidade instalada para a produção de café solúvel no Brasil deve ser bem superior a este valor devido a incentivos dados pela crescente demanda do mercado internacional, preço elevado, como também pelo próprio aumento da produção do café.

Por outro lado, estamos frente a uma crise energética mundial, onde o petróleo e seus derivados, tão importantes na indústria do café solúvel e alimentos de modo geral, se tornaram e continuam a se tornar a cada dia mais escassos e mais caros.

Estudos tem sido feitos em busca de fontes alternativas de energia: álcool proveniente da cana de açúcar , mandioca, energia solar, gasogênio, carvão vegetal, energia elétrica, etc.

Estudos ainda tem sido feitos em sistemas de equipamentos, visando uma maior eficiência em termos de consumo de energia em evaporadores, secadores.

QUADRO 2. Indústrias Brasileiras de Café Solúvel Sivetz.1978.

Indústria	Localização	(10 ³ sacas) Capacidade	Concentração	Secagem
1. Cacique	Londrina-Pr	300	APV	spray
2. Vigor	Cruzeiro-SP	210	CT	spray
3. Frusol (Tenco)	Campinas-SP	200	APV+CC	liofili- zação
4. Nestlé	Araras - SP	200		spray
5. Dominion	São Paulo - SP	500		spray
6. Cia.Indus- trial de Café solú- vel	Rio de Ja- neiro	82,5		spray
7. Liobrás	São Paulo - SP	12		spray
8. Liotécnica Química Li- mitada	São Paulo - SP	12		liofili- zação
9. Café solú- vel natu - ral	São José Pinhais-Pr	23		
10. Cia.Iguaçu de café so- lúvel	Cornélio Pro- cópio - Pr	210	CT	spray
11. Cafezin	Londrina-Pr	125 225		liofili- zação spray
12. Café solú- vel Brasília	Varginha-MG	200		spray
13. Real café	Vitória-ES	100	CT	spray
14. Cocam	Catanduva SP	200	APV+CT	liofili- zação
15. Mogi	Mogi Cruzes- SP	150		liofili- zação

2.2. Tecnologia do café solúvel

De acordo com Sivetz (1963): "O café não é comprado ou consumido pelo seu valor nutricional. O café tem apenas um valor: dar ao consumidor prazer e satisfação através do sabor, aroma e desejáveis efeitos fisiológicos e psicológicos".

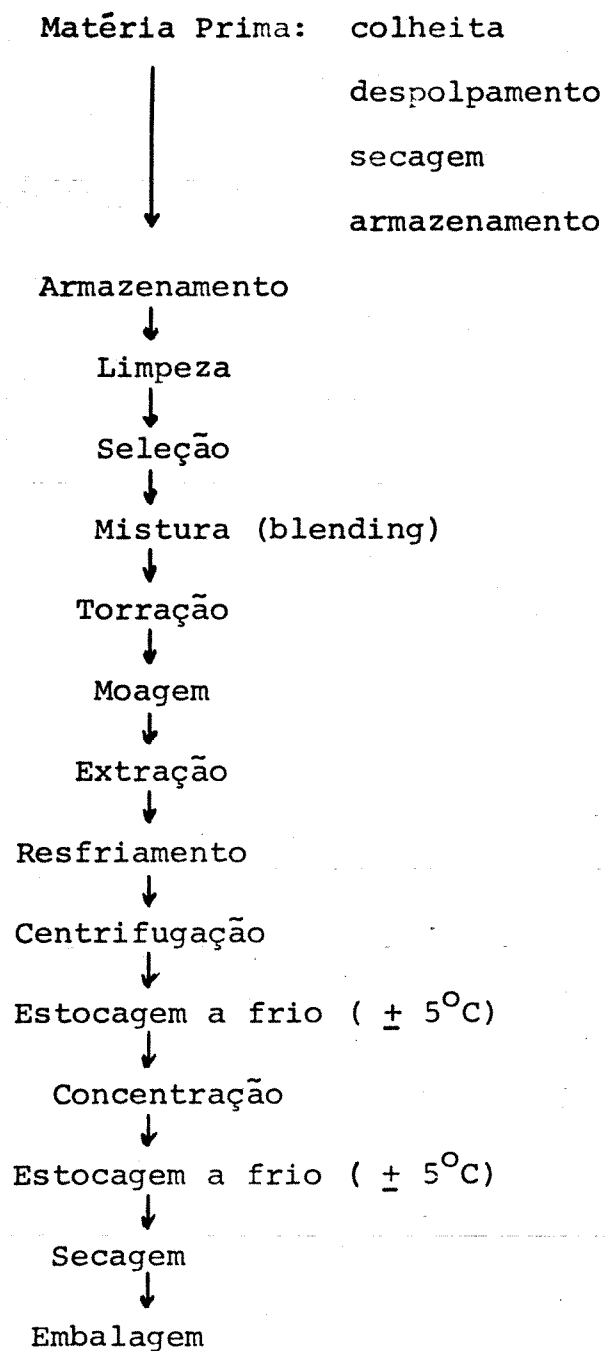
O café solúvel do Brasil é considerado como - sendo de boa qualidade no mercado internacional, em grande parte pelo fato de ser obtido quase que totalmente de café arábica: de destaque pela riqueza em aroma e sabor (Sivetz 1978).

A qualidade do café solúvel depende ainda de cuidados dispensados a matéria prima (desde seu plantio, co-lheita) assim como do processamento industrial que varia de acordo com a indústria e exigências do mercado.

A Figura 1 ilustra o fluxograma básico da produção do café solúvel.

Ao chegar na indústria, o café é armazenado - até que seja necessário à produção, quando então passa por limpeza e seleção. A mistura "blending" é feita de acordo com as exigências do comprador e dará características marcantes à bebida como: mais ou menos paladar, aroma, amargor, acidez, côr, corpo. A mistura se refere a uso de diferentes porcentagens de diferentes espécies; arábica, canefora e robusta , além de diferentes variedades dessas espécies de maior importân - cia.

FIGURA 1. Fluxograma da Produção de Café Solúvel.



A torração é uma etapa relacionada ao desenvolvimento do aroma e sabor característicos da mistura. O grau de torração está relacionado com o tipo de café sendo processado e o mercado. É geralmente feita em torradores a 200°C por 25 minutos.

Nesta etapa, pirolise ou decomposição térmica e mudança química ocorrem no grão.

A moagem consiste na quebra do grão de café em partículas menores (2 a 4 mm) de forma a se obter maior eficiência na extração dos solúveis e voláteis do café torrado.

A percolação ou extração é feita em uma bateria de 5 a 7 colunas ou percoladores. Água quente pressurizada (100-190°C) entra na primeira coluna e o extrato sai da última coluna, depois de ter passado através de todas as outras.

O processo consiste de três fases distintas: umidificação das partículas, extração dos solúveis do café e hidrólise de grandes moléculas de carboidrato insolúveis em água em moléculas menores, solúveis em água. É um processo básico na solubilização de amido e dextrinas na obtenção de xarope de milho.

A percolação pode ser grandemente influenciada

da pela geometria do equipamento ; mistura, moagem, torração e qualidade da água; técnicas do processamento como maneira pela qual a coluna é carregada com o café moído, razão da extração, relação água: café moído usados e perfil de temperaturas nas colunas de extração. E, de acordo com os fatores acima citados, teremos: qualidade sensorial do extrato de café, produtividade de solúveis proveniente do café torrado e moído, concentração de solúveis no extrato final, perfil de temperatura no sistema de extração e resistência ao fluxo pela camada do café torrado e moído.

Por volta de 1950, a percolação era feita a baixa temperatura e produzia extratos de baixo teor de sólidos. Este extrato era incorporado a açúcares de milho na razão 50:50 (pêso seco) e então secado em secador spray, produzindo um café solúvel de qualidade inferior.

Mais tarde, a extração em percoladores passou a ser feita a elevada temperatura e a maior relação água/café torrado e moído (a produção de solúveis estabelecida pelo Mercado Comum Europeu passou a ser de 1 parte de solúvel por 2,5 partes de café verde), o que aumentou o índice de extração e a eficiência do processo, porém, um extrato de baixa concentração era produzido e este, ao ser secado em secador spray, formava um pó mais fino (menos de 40 mesh) e com pouca solubilidade.

Um problema adicional proveniente de uma maior

produção de solúveis reside no aumento da formação de gel ou borra de natureza pectica e insolúvel em água (Sivetz e Desrosier - 1978). Esta borra causa carbonização durante a secagem em secador "spray" e deixa um sedimento preto na xícara. Ainda, esta borra absorve solúveis do café, o que constitui perda significativa na produção de solúveis. Tornou-se prática, para solucionar este problema, o uso de centrífuga tipo "desludger" contínua, para remoção da borra coloidal e assegurar a limpidez do extrato.

Estudos posteriores indicaram que o extrato de café a 33% ou mais de sólidos poderia ser secado por secador "spray" sem adição de carboidratos, produzindo um café solúvel de excelente qualidade.

Em 1970, a maioria dos processadores de café solúvel no Brasil já haviam instalado o evaporador "flash" APV ou o evaporador de filme, operado a vácuo. "Centritherm", Alfa Laval, com o objetivo de aumentar a concentração do extrato de 18-20% a 30-33% e reduzir a carga evaporativa no secador spray e na maioria dos casos, aumentar a capacidade nominal de produção de secadores spray de 35 a 75%.

No sistema APV, o extrato de café com baixo teor de sólidos é aquecido à medida que flui sobre placas de aço inoxidável. Então, o extrato aquecido evapora rapidamente nas próprias placas do evaporador e nas suas camaras de separa

ção, liberando e separando a água evaporada que vai a um condensador. O extrato de café concentrado é coletado por um ciclone e pode ser recirculado até que a remoção de água tenha atingido o valor desejado.

O evaporador "Centritherm" da Alfa Laval é desenhado de tal forma que permite a entrada de apenas um filme de extrato que se espalha em um determinado número de cones aquecidos por vapor e girando em alta velocidade em uma câmara de vácuo. O extrato de café em contacto com superfície trocadora de calor a aproximadamente 100°C por apenas 0,1 segundos.

Em qualquer sistema de evaporação, não importando a suavidade do processo, a evaporação da água, também leva consigo aromas do café: a evaporação é o processo mais crítico na perda de aroma.

O evaporador centrífugo "Centritherm", dá melhores resultados que o APV, mas custos energético e capital são muito elevados.

A crioconcentração também tem sido usada na indústria do café solúvel. (Sivetz, 1978) constitui em congelamento da água em cristais de gelo seguido de um processo de separação destes cristais de gelo dos solúveis mais concentrados - por compressão, centrifugação ou lavagem da coluna. Mafart 1978, considera a crioconcentração como um método que permite melhor retenção de aroma, mas põe em dúvida o estágio de separação de

fase pelos métodos acima citados. Ressalta ainda o elevado custo de operação.

Vários outros processos de concentração foram sugeridos para o café e até mesmo patenteados: Tiktak (1961) sugeriu a produção do concentrado, através de extração por água fria.

Cameron (1960) sugeriu o uso das partículas finas (menos de 40 mesh), refugo da secagem spray e ainda uso de águas residuais da borra de extração na água a elevada temperatura que irá passar pelo percolador, depois de passar por tratamento com gás especial visando a remoção de CO_2 .

Thijssen e Paardekooper (1968) descreveram e testaram o método de concentração por difusão através de uma camada líquida de origem vegetal que funciona como uma camada com permeabilidade seletiva sobre um suporte. A temperatura do extrato na célula de difusão foi de 60°C e a capacidade de difusão por m^2 de superfície da célula foi de 5 kg de água por hora.

Ehrgott, 1971, propôs o processo de separação por difusão térmica e gravitacional. O processo foi desenhado para extratos de café concentrado com teor de sólidos superior a 30%.

Friedman (1972), usou técnica de centrifuga -

ção pulsante em sistema de filtração gel para a separação da fração contendo os voláteis do café que depois foi adicionada ao extrato concentrado para então ser secado.

Outra tentativa para a melhoria da qualidade do extrato concentrado foi feita através da recuperação de voláteis que se evaporam juntamente com a água extraída. A literatura de patentes está repleta de trabalhos nesta área, mas todos, resultam em elevado custo pelo fato de lidarem com processos caros e de difícil controle.

Uma vez recuperados, os voláteis do café são reincorporados ao produto final seco, quer em forma de óleo ou não.

A secagem do extrato de café tem sido feita por dois processos: secagem em secador "spray" ou liofilização. A secagem em secador "spray" resulta em perda e deterioração de muitos compostos voláteis aromáticos do café. Apesar de ser um dos processos de secagem mais favoráveis a retenção de aroma, apresenta um período crítico que pode ser minimizado se elevada concentração inicial for seguida de secagem rápida de grandes partículas em fluxo paralelo com ar quente, a elevada temperatura (Mafart, 1978).

A liofilização tem sido empregada atualmente como processo alternativo para a secagem, muito embora seja ainda responsável pela perda de grande parte de componentes vo

lâteis e reflita elevado custo. Mafart (1978) ressalta o potencial futuro de microondas sob vácuo, mas poucos dados são encontrados sobre este aspecto.

2.3. Osmose inversa

A osmose inversa, também conhecida como hiperfiltração ou ultrafiltração ao nível de Angstron, é uma técnica baseada na habilidade de membranas polimericas com certa permeabilidade separarem substâncias de acordo com peso molecular, forma, e/ou composição química, quando sobre elas é exercida uma pressão hidraulica superior à pressão osmótica do produto a ser concentrado.

A osmose inversa teve seu início durante os anos sessenta quando foi considerada um processo ideal para a separação e concentração de diversos produtos industriais. Destacou-se pelo fato de ser um processo simples, e altamente econômico. Em 1973, de acordo com Hill e Amundson (1973), o mercado para o equipamento de osmose inversa excedia 500 milhões de dólares.

Como pode ser observado no Anexo 1, atualmente, um elevado número de plantas industriais de grande capacidade de remoção de água encontram-se em operação (UOP - Fluid Systems, 1980).

No Brasil, o problema energético também é realidade e além do elevado custo de combustível derivado do petróleo, sua disponibilidade se torna cada vez mais crítica.

É por isto que se estima que um processo de osmose inversa, possa vir a ser uma alternativa de concentração de alimentos altamente vantajosa.

2.3.1. Pressão osmótica

A pressão usada para osmose inversa é de modo geral superior a 21 kg/cm^2 . Essa pressão elevada é necessária para superar o diferencial de pressão osmótica através da membrana e portanto deve ser superior à pressão osmótica do líquido a ser concentrado.

A teoria da pressão osmótica pode ser adequadamente expressa pela relação do gás ideal proposta por Van't Hoff ou outras expressões derivadas, quando se trata de substâncias puras. Entretanto, quando se trata de alimentos compostos com várias substâncias em diversas concentrações, estas relações (dependentes da concentração molar) não podem ser usadas.

Thijssen (1975) sugere que a pressão osmótica para suco de frutas, pode ser calculada pela seguinte equação empírica: $\pi = 132 \frac{c}{1-c}$ (pressão em atm) onde c é a concentração de sólidos solúveis.

Existem ainda, alguns equipamentos sofisticados: osmômetros automáticos de alta velocidade, osmômetro de pressão de vapor,... mas são caros, dependem da concentração molar da solução e ainda os resultados serão específicos com relação à membrana usada.

Alguns valores de pressão osmótica e pressão ne cessários à osmose inversa foram publicados por Lowe (1968) , Fowler (1970) e Leightell (1972), Quadro 3, mas informações sobre como estes valores foram obtidos não foram apresentadas.

QUADRO 3. Pressão Osmótica e Pressão Necessárias a Osmose Inversa de Alguns Produtos Alimentícios (Lowe, 1968 ; Fowler, 1970 e Leightell, 1972).

Produto	Sólidos Solúveis (°Brix)	Pressão Osmótica kg / cm ²	Pressão necessária à osmose inversa kg / cm ²
Água do mar	35	25,3	84,37
Suco de beterraba	20	35	105,37
Extrato de café	28	24,6 - 35	84,37
Suco de fruta	12	16	56,25
	45	105,5	175,77
Suco de laranja	45	16	
Suco de maçã	14	21	
Suco de uva	14-18	7	
Suco de abacaxi	14	7	
Maple sap	4-5	7	
Soro	6-7	7	

2.3.2. Equipamentos

A Figura 2 mostra um fluxograma simplificado de um processo de osmose inversa para a concentração de uma solução. Hill e Amundson, 1973.

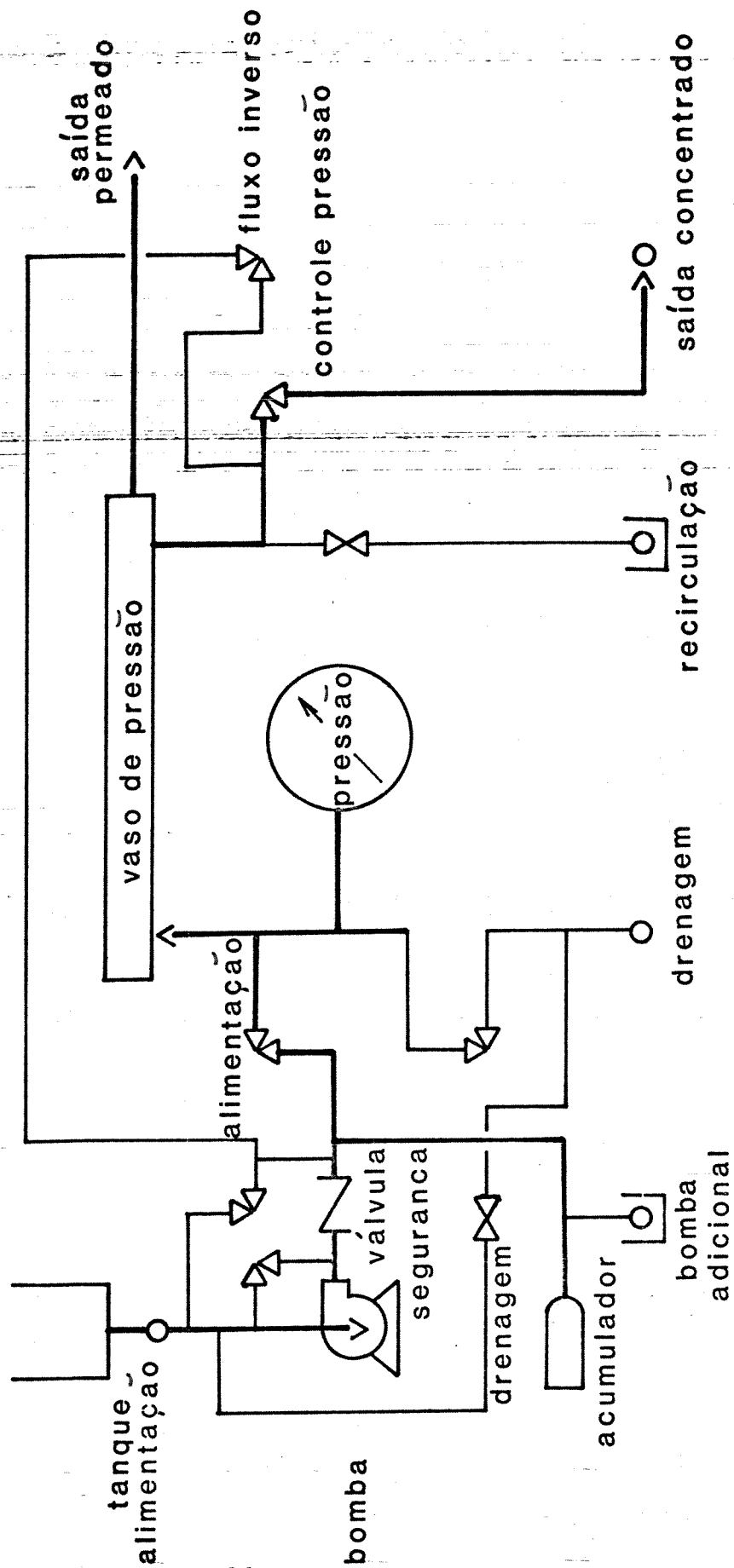
Como se pode observar, é um processo simples que requer: membrana, vaso de pressão, bomba de alta pressão - (bomba centrífuga multi-estágio, bomba pistão ou de deslocamento positivo), dispositivos de segurança, válvulas hidráulicas, filtro.

Em instalação típica, a solução na alimentação é filtrada para remover partículas de maior tamanho. Em seguida, o pH da solução na alimentação é ajustado a um valor desejado, principalmente, se a membrana for de acetato de celulose.

O líquido alimentado é pressurizado e enviado aos permeadores: módulos que podem estar combinados em paralelo ou em série (em alguns casos ambos). O concentrado obtido no primeiro estágio é enviado ao segundo estágio e a um terceiro .Os permeados de todos os estágios são combinados e estocados ou levados ao sistema de esgoto. A pressão na solução concentrada do último estágio é mantida com válvula de contra pressão.

Os filtros, tanques, bombas e tubulação usados

FIGURA 2



são os convencionais usados em indústria alimentícia. O único requerimento especial é a capacidade de uso à pressão envolvida, que depende da aplicação.

A membrana é obviamente o componente essencial da osmose inversa. O sucesso do processo depende fundamentalmente da qualidade, quantidade, tipo de membrana usada e de suas características.

Para a concentração de alimentos, algumas características da membrana são desejadas e importantes tais como: deve ser química e biologicamente inerte;

ser resistente a amplas faixas de pH e temperatura;

de fácil sanificação;

de fácil limpeza mecânica;

de fácil manutenção;

de alta permeação,

ter permeabilidade seletiva;

ser de alta resistência mecânica e

capacidade para concentrar soluções com alto teor de sólidos.

Um dos primeiros materiais a ser considerado - como membrana na osmose inversa foi o acetato de celulose. Ainda é bastante usado apesar de apresentar problemas como: se degrada na presença de álcalis e ácidos; só funciona bem quando o solvente é água; não resiste a pressão superior a (80 kg/cm^2) ; exige baixa viscosidade do produto, faixa de tempera

tura e pH a ser usada é estreita.

A produção atual de membranas tem procurado colocar maior flexibilidade na seleção de polímeros, pelo desenvolvimento da eficiente membrana composta, com capacidade de rejeição e características superiores. Dentre elas, destacam-se polietaramida e a polieletrolita. Friedlander e Rickles (1966) sugerem que com o desenvolvimento na tecnologia de produção de membranas, a capacidade de rejeição destas poderia chegar a 100% das moléculas, impurezas, até mesmo bactérias e provavelmente virus.

O Quadro 4 mostra características de membrana de acetato de celulose e polietaramida da "Fluid Systems U.O.P."

Para suportar a elevada pressão empregada no processo, as membranas estão associadas a suporte, geralmente constituídos de materiais filtrantes, filtro miliporoso, vidro poroso, cerâmica, porcelana, etc. Atualmente, são cinco os tipos de suporte existentes no mercado em escala comercial. No Quadro 5 temos os tipos de suporte e suas principais características.

QUADRO 4. Características das Membranas de Acetato, Celulose e Polietaramida (UOP)

		Acetato celulose	Polietaramida
Rejeição a NaCl(%)		96	98,8
Pressão de operação:			
(kg/cm ²) - Ideal		29,53	57,65
Máxima		42,18	70,31
Temperatura			
(°C) Ideal		25	25
Faixa		0-30	0-45
pH			
Ideal		5,5	5,5
Faixa		4,0-6,5	3,0-8,0

QUADRO 5. Comparação dos Tipos de Suporte de Membranas (Anon., 1976).

TIPO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Placa e Armação (convencional)	Pequena obstrução por unidade de área de membrana. ² Menor espaço físico por m ² . Muita experiência de operação.	Pode ser obstruída nos pontos de estagnação da solução. Difícil de limpar. Pouco utilizada em alimentos. Cara.
Placa e Armação (canais finos)	Menor área por m ² . Ótima para líquidos viscosos. Menor obstrução por unidade de área de membrana. Alta conversão por passo.	Poucas operações em grande escala até o presente. Difícil de limpar. Cara. Em alguns projetos difícil reposição das membranas.
Tubular (convencional)	Maior espaço por m ² . Fácil de limpar. Muitas operações em experiência. Tubos recolocáveis.	Alta obstrução por unidade de área. Relativamente cara. Grande espaço físico.
Tubular (tubo helicoidal)	Menor espaço por m ² . Fácil limpeza.	Experiências em andamento. Alta obstrução por unidade de área.
Espiral	Baixo custo. Compacta. Muitas operações em experiência.	Fácil obstrução nas tomadas de produto. Difícil de limpar.
Fibra oca	Baixo custo. Compacta.	Difícil sanificação. Montagem fácil.

2.3.3. Fatores que afetam a eficiência de um sistema de osmose inversa.

a) Pré e/ou pós tratamento.

Baxter et al. 1980, consideram de grande importância o pré e/ou pós tratamento de líquidos envolvidos neste processo devido a mecânica do módulo isto é, filtração avançada para remover partículas capazes de entupir o módulo. Sugerem o uso de filtro de terra diatomácea para filtração de 1 a 10 μ , filtro de areia para 10 a 25 μ e filtro tela para mais que 25 μ .

Ajustes de pH, bactericidas e fungicidas podem ser necessários para proteger a superfície ativa da membrana entretanto limitação da membrana deve ser considerada assim como, possibilidade de deixar resíduos tóxicos na membrana que possam ser transferidos ao produto a ser processado principalmente se este for destinado ao consumo humano.

O pré tratamento ainda deve ser necessário para eliminar a possibilidade de precipitação, formação de gel ou camada limite. Samnon 1975, sugere que no caso de uso de materiais gelatinosos e viscosos, tais como óxido de ferro, a solução deve ser acrescida de um varredor de oxigênio para manter o ferro no estado ferroso, com maior solubilidade ou para atacar o precipitado gel hidróxido férrico com sulfato de sódio e reduzi-lo a ferro ferroso.

b) Pressão

Um acréscimo na pressão de operação resulta em aumento do fluxo do permeado. Entretanto, a vida útil da membrana decresce rapidamente (Boer et al., 1977).

c) Temperatura

O uso de maiores temperaturas é limitado pelo tipo de membrana usada. Ao aproximar-se do valor máximo, há um aumento na taxa de hidrólise da membrana assim como na compactação (Friedlander e Rickles, 1966).

De um modo geral, aconselha-se uso de temperatura inferior a 38°C, para reduzir custo capital com trocador de calor ou ainda onde o efluente resultante da osmose apresenta temperaturas elevadas. Em tais casos é desejável prever maiores pressões e aceitar uma menor vida útil da membrana. Breslau e Agranat, 1975.

d) pH

Deve ser ajustado cuidadosamente para se obter maior vida útil da membrana.

Breslau (1975), observou que a taxa de permeação é afetada pelo pH, em seu trabalho com soro de queijo.

e) Compatibilidade química

Embora as membranas existentes sejam razoavelmente estáveis, sua compatibilidade química é limitada. Solven-

tes orgânicos tais como cetonas, ácidos alifáticos concentrados, hidrocarbonetos clorados e ácidos minerais concentrados - devem ser evitados (Webster , 1979).

f) Concentração por polarização

Ocorre e cresce devido a hidrodinâmica da situação sob investigação, pela resistência da própria membrana ou de géis ou precipitados que podem se formar na superfície da membrana causando aumento da pressão osmótica no local e redução na permeação.

Leightell, 1972 observou que uma fase oleosa - pode se separar do suco de limão ou laranja e bloquear a membrana.

Baxter et al., 1980, observou geleificação de pectina em alta concentração na membrana e conseqüentemente - grande redução no fluxo de permeado.

g) Viscosidade

Fowler, 1970 , considera 10 cP a viscosidade máxima em processo de osmose inversa. Em valores superiores a este, há acúmulo de soluto produzindo uma camada limite estagnada sobre a membrana.

Copas, Dejmeck, Lowe, Thomas, Pitera e Shen, dentre outros (1980), sugerem o uso de dispositivos capazes de promover turbulência e convecção para solucionar tal problema,

assim como o de concentração por polarização.

h) Compactação

Deformação provocada por excesso de pressão que acarreta diminuição de fluxo de permeado. Matthews et al., 1973, observaram que a compactação de modo geral é bem pequena e que até mesmo em elevadas pressões de operação, o fluxo é diminuído de apenas 45% em 3 anos.

i) Estocagem e manuseio

Todas as membranas são embaladas molhadas, cuidadosamente empacotada e selada. É de grande importância que a membrana seja mantida assim. Temperatura de estocagem também é de importância e deve ser de 0 a 27°C, preferivelmente - abaixo da temperatura ambiente. Roga Reverse Osmosis, 1970.

j) Montagem adequada

É de grande importância. Vazamentos, principalmente por parte da membrana devem ser testados. Um método rápido de detectá-lo seria pela adição de azul de Zulu que é totalmente rejeitado por membranas que rejeitam sal. A presença de indicador no permeado indica vazamento físico no sistema. Matthews et al., 1973.

2.3.4. Sanificação da membrana

Desde que a membrana de acetato de celulose é facilmente danificada por valores extremos de pH e temperatura

elevada, sua sanificação torna-se bem problemática e sua aplicação na indústria de alimentos se restringe.

Dentre os métodos de sanificação testados, sem danificar a membrana, destacam-se: uso de luz ultra violeta , uso de compostos químicos de acordo com especificações do fabricante da membrana, uso de fluxo inverso.

O fluxo inverso tem sido usado com grande sucesso. (Nommensen, 1976; Markind, 1974; Stana, 1974). Hill e Amundson, 1973 , sugerem que o próprio permeado produzido durante o funcionamento seja usado na limpeza.

Ainda existem: lavagem com bola esponjosa (Ebra et al., 1975, 1976; Izumi et al., 1976), operação pulsante (Kenedy, 1974), lavagem a gás (Brown e Ray, 1976).

Com o atual e rápido desenvolvimento da tecnologia de membranas, as opções de sanificação de membrana serão ampliadas.

Kissinger (1970), sugere o uso de luz ultra violeta na linha de processamento de (seiva de bordo) "maple sap" para evitar que microorganismos cheguem até a membrana e contribuam a sua deterioração. Em seus estudos, observou que ao exercer esta prática a sanificação com uso de agentes químicos desinfetantes poderia ser prolongada a intervalos de 3 dias.

Hill e Amundson, 1973, sugerem que na indústria de alimentos seria preferível a troca de membrana do que sua limpeza.

2.3.5. Aplicação na indústria de alimentos

A osmose inversa encontra várias áreas de aplicação na indústria de alimentos: concentração, purificação, tratamento e aproveitamento de resíduos e tratamento de água. A concentração se destaca pelo fato de poder ser feita sem perda de flavor, sem aumento de temperatura, com remoção de sais e com remoção de ácido, e ainda, pelo fato do custo de remoção de água por este método ser bem inferior a métodos convencionais.

Suco de frutas.

O suco de fruta pode ser considerado como sendo uma solução aquosa complexa de açúcares, ácidos, substâncias aromáticas e substâncias pécticas. Os açúcares (hexoses e dissacarídeos) e ácidos orgânicos são os principais responsáveis pela pressão do suco. As moléculas responsáveis pelo aroma, não tem efeito significativo à pressão osmótica, mas são de extrema importância ao suco e portanto devem ser mantidas. A habilidade da membrana em reter estas moléculas é um dos fatores de grande importância na determinação da qualidade do produto concentrado. As pectinas são significantes no aumento da viscosidade do concentrado e podem causar queda na taxa de permeação (Leightell, 1972).

Suco de maçã

No suco de maçã, de acordo com Leightell, 1972, as substâncias aromáticas consistem principalmente de alcalis-
de $C_2 - C_6$, esteress de $C_4 - C_8$ e aldeídos de $C_2 - C_6$. Essencialmente três destes dão à maçã a sua individualidade: etil-2 metil butarato, hexanol e 2-hexanol. Por razões econômicas, a taxa de permeação é tal que existe uma perda em sabor e aroma, a qual, entretanto, não diminui seriamente a qualidade do produto final e poderia ainda ser diminuída pelo 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/m^2 devido a sua elevada pressão osmótica (Leightell).

Suco de laranja

O aroma de suco de laranja é consideravelmente mais complexo que o de maçã porque grande proporção deste está contido em fase oleosa (no suco), na forma de emulsão. Estas moléculas aromáticas são hidrocarboretos na sua maioria e são apenas levemente solúveis em água. Elas ainda são insolúveis em membranas de acetato de celulose e portanto são facilmente retidas. Outros compostos aromáticos são os ésteres, alcoóis e aldeídos solúveis em água. Ao usar técnicas de evaporação convencionais, todos os compostos aromáticos solúveis em água e até mesmo alguns solúveis em óleo (devido a elevação da pressão de vapor com aumento de temperatura) são completamente removidos. A compensação do sabor e aroma é feita após reconstituição do suco com óleo da casca. Com o uso da osmose inversa,

não haverá problema de perda de aroma no permeado. Isto faz com que as substâncias aromatizantes sejam mais estáveis durante a estocagem.

Os problemas encontrados na osmose inversa seriam provenientes de partículas no suco de laranja que tendem a cobrir a membrana formando uma camada, o que exige limpeza-frequente da membrana. Uma clarificação anterior do suco de laranja evita este problema.

A pressão aquecida para a operação é elevada, frente a sua pressão osmótica que é de 16 kg/m^2 (Leightell, 1972).

Watanabe, 1978, desenvolveu método para a limpeza de membranas na concentração de suco de laranja. Processamento efetuado por 4 a 5 h com alimentação a 10°brix , seguido de 10 segundos de limpeza promoveram recuperação da vazão de permeado, mantendo 90% de seu valor original. A limpeza era feita com o uso do próprio suco de laranja em maior fluxo dado pela força de expansão de gás comprimido.

Açúcar de cana

Na refinação do açúcar de cana são praticados: sedimentação e filtração que podem ser substituídos pela osmose inversa à baixa pressão para proporcionar uma solução clara e incolor de sacarose.

O suco clarificado é submetido a um processo - com membranas capazes de reter a sacarose e concentrá-la e permear açúcares de baixo peso molecular, sais, ácidos orgânicos, aminoácidos, purinas, pirimidinas, amidos e ions inorgânicos. Concentrações superiores a 50% de sacarose são possíveis apesar da alta viscosidade da solução, com considerável redução no custo da evaporação e aquecimento como também redução na perda de açúcar por decomposição térmica. (Fowler, 1970).

É um processo de grande utilidade no preparo de açúcar a partir de vegetais. (Hill e Amundson, 1973).

"Maple sap"

Xarope de "maple" é produzido pela evaporação da seiva de "maple". Para produzir um galão de xarope, 33 galões de água devem ser removidos por evaporação. O custo de combustível é muito alto. O aquecimento entretanto é essencial para desenvolver sabor e textura do produto final.

Estudos conduzidos pela "Eastern Utilization Research and Development Division :USDA", indicaram que o custo de remoção de água poderia ser reduzido a metade se a osmose inversa fosse feita antes do processamento térmico.

Uma unidade de osmose inversa contendo 74 m^2 de membrana de acetato de celulose foi construída. O "maple sap" é bombeado a vazão de 19 l/minuto, à pressão de 42 kg/cm^2 e perde 50% de seu volume original. Este concentrado é leva-

do a "maple sap" por método convencional de evaporação e tinha o sabor desejado em "maple sap" e ainda apresentava a vantagem de estar ausente de sabores desagradáveis e indesejáveis - (Willits e Underwood, 1967).

Clara de ovo

Clara de ovo para uso em confeitaria e indústrias alimentícias tem sido concentrada por osmose inversa com sucesso. Além do baixo custo de concentração, sólidos secos a partir do concentrado obtido por osmose inversa, reconstitui com maior facilidade do que o do pó produzido por simples concentração. O fato de não ter uso de calor é de particular importância na preservação da albumina intacta, sem sofrer desnaturação.

A clara do ovo tem uma baixa pressão osmótica - $4,9 \text{ kg/cm}^2$ (70 psi) com um teor de 12% sólidos. Entretanto, mesmo a elevada pressão de operação, o fluxo do permeado é sempre pequeno devido a problema de concentração polarizada. Uma membrana de baixa capacidade de rejeição foi usada para este processo e permitiu a saída de glucose e de sal no permeado. Esta propriedade foi considerada de utilidade, desde que a glucose teria de ser removida por fermentação ou tratamento enzimático, importante para promoção da estabilidade necessária ao armazenamento da clara desidratada. Aparato especial foi estudado de forma a evitar dano mecânico na clara de ovo (Lowe et al., 1968).

Leite

Tem sido concentrado por osmose inversa até 12,5 - 15% de sólidos totais com o objetivo de substituir o leite adicionado, na forma de leite em pó desnatado, para produção de yogurte.

Trabalhos realizados mostraram que o leite concentrado por osmose inversa tem características pelo menos iguais ao leite adicionado de sólidos com relação a crescimento de cultura, produção de ácido, produção de acetaldeído, viscosidade e aroma, (Hill e Amundson, 1973).

Cerveja

A osmose inversa tem sido usada em grande extensão na Alemanha para concentração e/ou redução do teor de álcool em cerveja. Vantagens do processo residem no fato de reduzir o teor de álcool de até 27% e do calor específico de 55% além de melhorar o sabor e aparência dado pelo lúpulo. (Matthews et al., 1973).

Cafeína

Rejeição e concentração de cafeínas foram determinadas por dois tipos de membranas (Havens 310 e 610) sob várias pressões de operação. A temperatura foi mantida a $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ na alimentação. A pressão variou de 14,06 a 56,25 kg/cm². Maiores rejeições foram obtidas com a membrana Havens 610: 72 a 90% com concentração de 2526 a 19 685 ppm de cafeína. Pancuska, 1974, observou que quando a concentração de cafeína a-

tinge 10 700 ppm, há formação de cristais finos que quando atingem elevada concentração, formam uma camada na superfície da membrana aumentando resistência ao fluxo de permeado.

Soro de leite

A aplicação de osmose inversa na concentração e fracionamento do soro de leite foi intensamente pesquisada em 1967-73 (Moretti, 1971; Marshall et al., 1968, McDonough, 1968) e o progresso foi tal que são inúmeras as indústrias utilizando o processo. De um modo geral, a planta usa osmose inversa em dois estágios: um primeiro para separação da lactose e sais da proteína e outro para a concentração destes. Vários tipos de membrana foram testados: tubular e espiral (McDonough, 1968 e Moretti, 1971), placas (Aerojet-General), hollow fiber (Havens osmotik) várias pressões de operação - foram usadas sendo que quanto maior a pressão, maior o fluxo de permeação.

Outro uso tem sido feito em pesquisas industriais de queijo que concentram o soro até 12% de sólidos ou até obter metade do volume inicial e o enviam à indústria de maior porte. Com isto, há grande redução no custo de transporte e evita problemas de eliminação de efluentes.

2.3.5.9 Aproveitamento e tratamento de resíduos

Aproveitamento de resíduos de chocolate por produtor de xarope de chocolate, tem sido efetuado com sucesso como descreve Hess, 1972.

Durante o processo de enlatamento, a água de lavagem destas latas, continha elevado BOD e teor de chocolate-equivalente a 170 a 500 dolares/dia na recuperação por osmose inversa, o nível de BOD é levado de 150.000 ppm na alimentação para 500 ppm no permeado. O concentrado retorna ao processo constituindo grande economia.

A maior indústria de doce dos USA tem usado a osmose inversa para concentrar a água de lubrificação dos cortadores usados para subdividir uma placa de bala em barras retangulares. Esta água de lubrificação continha elevado BOD e era concentrada para recuperação de sacarose glucose, pedaços e óleo de côco em níveis de 99%. 25% dos sólidos totais foram recuperados por osmose inversa e usados na confecção de doce. O tempo necessário para recuperar o capital investido no equipamento foi bem inferior a um ano.

Porter (1970), descreveu experimentos em escala piloto onde resíduos de indústria de amido de batata contendo 0,5% de sólidos (base umida) era concentrado até seu quádruplo, promovendo redução no BOD de 98%, com uso de membrana de média porosidade.

Baxter et al. (1979) recuperaram os componentes aromáticos provenientes da água removida na concentração de suco de maçã e uva. Estes compostos foram concentrados por osmose inversa a 5°C e $70,3 \text{ kg/cm}^2$ usando membrana aromática de poliamida.

Woo et al (1980), estudaram a recuperação de antocianina de águas residuais de "cranberry". A osmose inversa foi usada como etapa de purificação e concentração depois da polpa passar por processos de mistura, percolação e extração de solvente. O concentrado final continha 0,11% de antocianina (pêso sêco). Os autores sugerem este processo para a produção de corantes vegetais.

Uma aplicação da osmose inversa que tem se tornado comum na indústria de alimentos em geral consiste no preparo da água de alimentação de caldeira. Ao usar o permeado da unidade de osmose inversa como alimentação da unidade de deionização por troca iônica obtem-se mais economia do que se estivesse usando água municipal.

A osmose inversa tem sido usada em escala comercial em: suprimento de água para hotéis, hospitais, indústrias; pré-tratamento de água para resfriamento, cozimento ou água para processamento; desalinização de água do mar na obtenção de água potável (Miller, 1968 e Arana, 1972); redução do BOD de águas residuais.

2.3.6. Aspectos econômicos

Embora algumas aplicações do processo de separação por membrana seja único, a maioria envolve separação que pode ser efetuada por mais operações convencionais tais como evaporação, crioconcentração,...

Em alguns casos a operação de separação é escolhida pelas considerações da qualidade do produto, mas o fator investimento capital e custo de operação por processos competitivos é de grande importância.

A osmose inversa é considerada por Mafart, 1978 como um processo de concentração e/ou purificação com produto final de ótima qualidade para certos produtos. Thijssen, 1975, alega que a osmose inversa é um processo bastante promissor, pois além de fornecer um produto final de ótima qualidade com relação a retenção de aroma, requer baixo custo de processamento.

Os Quadros 6 e 7 apresentam uma comparação dos custos relativos para várias operações competitivas e indicam claramente que para muitas aplicações o processo de separação por osmose inversa é econômico.

Os fatores-chaves a influenciar estes cálculos são: custo de membrana, vida útil da membrana, taxa de fluxo, tendência da membrana estragar em dada aplicação (Porter, 1970).

Estes fatores determinam os parâmetros de operação e requerimentos energéticos, custo de reposição de membranas, e mão de obra associado com operação de limpeza e sanificação.

QUADRO 6. Custo de Processamento para Processos Competitivos de Separação (custo para remoção de 3.800 litros - de água). Porter, 1970.

Processo	Custo US\$		
ultrafiltração e osmose inversa	0,10	-	5,00
eletrodialise	0,20	-	5,00
centrifugação	0,30	-	10,00
evaporação a vácuo	0,40	-	15,00
filtração em gel	20,00	-	100,00
diálise	640,00	-	1.000,00
precipitação seletiva	5.000,00		

QUADRO 7. Custo de Concentração por 1000 kg de água removida-
Thipsen, 1975.

Custo Concentração US/1.000 kg água removida.

Processo	Especificação	Custo	
		60 dias/ano	220 dias/ano
Evaporador duplo	custo + manutenção	4,91	1,50
Efeito (com torre retifi cação)	utilidade	4,96	4,96
	total	9,87	6,46
Centrifugal Film	custo + manutenção	7,03	2,16
Evaporator	utilidade	8,61	5,61
	total	11,64	7,77
Osmose inversa	custo + manutenção	8,50	2,32
4 galões/ ft/dia dia).1621/m ² /dia	utilidade	0,11	0,11
	total	8,61	2,43
Osmose inversa			
2 galões/ ft/dia)	custo + manutenção	17,00	4,62
	utilidade	0,11	0,11
	total	17,11	4,73
Crio-concentração	custo + manutenção	8,07	2,49
	utilidade	2,73	2,73
	total	10,80	5,22

A vida útil da membrana depende da aplicação e varia de 1 a 5 anos de trabalho em condições drásticas.

O Quadro 8, mostra o custo estimado para plantas de osmose inversa de várias capacidades. Observa-se que quanto maior a capacidade de remoção de água, menor seria o custo. (Isto é confirmado por Thijssen, no Quadro 6). Estima-se ainda que futuras membranas poderão reduzir ainda mais o custo.

Portanto, a estimativa do custo para processo de separação por membrana irá variar dependendo da aplicação, capacidade de operação requerida e suposições que entram na análise. Uma completa comparação requer um exame detalhado em todo o esquema de processamento de modo que todo o processo - possa ser otimizado.

QUADRO 8. Custo Estimado para Plantas de Osmose Inversa de Diferentes Capacidades.

Custo (45 cents /1.000gal) por capacidade (gal./dia).

M E M B R A N A

	Acetato			Celulose			Futuras		
Capacidade (ga- lões/dia)	1 milhão	10 milhões	100 milhões	100 milhões	1 bilhão	1 bilhão	100 milhões	1 bilhão	1 bilhão
Custo:									
Amortização da planta	14	9	7	5	5	7	5	5	5
Reposição de membranas	12	12	12	12	12	1	1	1	1
Energia	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Operação e manutenção	28	12	6	3	3	6	6	3	3
Custo total	59	38	30	25	19	14	14	14	14

Água salina : 5000 pm

52.73 kg/cm²

Miller (1968)

2.3.7. Vantagens da osmose inversa

Se baseia em conceito simples que gera menor custo de energia do que concentração por mudança de fase (evaporação ou congelamento) (Anon, 1976).

Menor custo de equipamento (Hill e Amundson , 1973).

Opera a temperatura ambiente, eliminando superfície de troca de calor e degradação térmica (Morgan et al., 1965).

Utiliza energia elétrica ou mecânica: a localização da planta não traz problema. É um processo alternativo - para o uso do petróleo e derivados. (Hill e Amundson, 1965).

É um processo automático e simples, que responde prontamente a mudança na demanda da alimentação. Requer pouca mão de obra (Hill e Amundson, 1965).

Tamanho do equipamento é bastante reduzido , principalmente relacionado às toneladas de litros por dia por m^3 de volume. (Anon., 1976).

Pode ser usada juntamente com outros equipamentos provocando um aumento em capacidade. Como exemplo, produtos com propriedades funcionais melhoradas podem ser obtidos -

pela secagem em "spray" do líquido concentrado. Obtem-se então, um produto mais denso que se reconstitui prontamente.

Maior retenção de aroma comparado a evaporação e crioconcentração que permitem a perda de voláteis com vapor de água e gelo durante a extração deste quer por centrifugação, quer por prensagem. (Thijssen, 1975 e Mofart, 1978).

Permite, com alguma dificuldade, passar sais e ácidos de baixo peso molecular, o que traz vantagem à remoção de ácido de produtos derivados de frutas para criar produtos mais doces. (Morgan et al., 1965).

2.3.8. Desvantagens

A sanificação pode constituir problema, além de que o custo de reposição de membranas pode ser elevado. (Altena, 1975).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

3.1.1. Matéria Prima

Utilizou-se como matéria prima, extrato de café fornecido pela Companhia Iguaçu de Café Solúvel, Cornélio Procópio - Paraná.

O extrato foi obtido de café arábica (Coffea arabica L) torrado a 200°C/25 minutos, moído em partículas de 2 a 4 mm, extraído em bateria de 6 colunas onde água quente (180°C) pressurizada entra numa relação de 2,5 D.O.R. O extrato ao sair da coluna de extração, foi resfriado, centrifugado, colocado em saco de polietileno de 2 litros e congelado a -8°C.

3.1.2. Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram puros prô análise, obtidos das firmas:

Baker

Carlo Erba

Ecibra

Milnes

Merck

3.1.3. Equipamentos e acessórios utilizados

"Roga Model III Laboratory Unit" da Gulf General Atomic.

Membranas em espiral:

- Roga 3003-B acetato de celulose

área - $0,46 \text{ m}^2$

comprimento - $0,27 \text{ m}$

diâmetro - $0,05 \text{ m}$

vazão do permeado - $2,05 \text{ litros/m}^2 \text{ dia}$

- TFC 7005 PA poli-eteramida

área - $1,0 \text{ m}^2$

comprimento - $0,60 \text{ m}$

diâmetro - $0,05 \text{ m}$

vazão do permeado - $20,50 \text{ litros/m}^2 \text{ dia}$

rejeição a NaCl - 98,9%

Crio concentrador . Modelo 3-100. Capacidade: 5 litros .

The Virtis Company

com espiral de aço inox de 6 m. de comprimento e

$3/8$ polegadas de diâmetro.

Potenciômetro , marca Horiba, modelo H-5.

Refratômetro, marca Zeiss, modelo PZ0

Mufla, Indústria Forlabo Ltda - 1.200°C

Sistema de captura de voláteis

Cromatógrafo a gás - Perkin-Elmer - modelo 990

Estufa - modelo retilínea Fanem Ltda.

Centrífuga International Equipment, modelo B-20A

Viscosímetro de tubo Capilar Cannon - Fenske

Espectrofotômetro Karl Zeiss

Espectrofotômetro de Absorção Atômica Rye Unicam SP 90 A

Congelador

Termostato

Cronômetro

3.1.4. Material de laboratório

Além da vidraria comum em laboratório, foram utilizados: banho-maria, balanças, funil de Buckner, baldes plásticos, picnômetro, trompa de vácuo, termômetro.

3.2. Método

3.2.1. Estocagem da amostra

As amostras (extrato de café) eram fornecidas congeladas e eram estocadas em congelador à -8°C .

3.2.2. Preparo da amostra

Anteriormente a cada ensaio de concentração, a amostra era descongelada e filtrada com o objetivo de eliminar sólidos insolúveis presentes no extrato e que poderiam diminuir a capacidade e a eficiência da membrana.

A filtração era feita com uso de filtro de 100"mesh" em funil de Buckner, Kitassato, e vácuo produzido-

por trompa de água.

3.2.3. Ensaios de concentração

Foram feitos vários ensaios em regime de recirculação com o objetivo de se determinar as condições ideais de operação.

As principais variáveis estudadas foram:

a) Tipo de membrana

Os dois tipos de membrana: acetato de celulose (ROGA) e polieteramida (TFC) foram testadas e suas características relacionadas à capacidade de concentração, permeação, rejeição, pressão de operação, limpeza da membrana e qualidade do produto final foram observadas.

b) Pressão de operação

Várias pressões foram testadas com o objetivo de se determinar uma pressão capaz de promover: rápida concentração, lento decréscimo na vazão do permeado, menor dano físico à membrana, melhor qualidade do produto final.

c) Temperatura de operação

A variação de temperatura é de importância e foi observada quanto a: vazão do concentrado e permeado, taxa de permeação, capacidade de rejeição, qualidade do produto final e ainda capacidade e eficiência da membrana.

Em cada um dos estudos realizados, o concentrado e permeado eram analisados quimicamente.

3.2.4. Sanificação

Após cada operação de concentração e até mesmo nos intervalos de concentração, foram feitos estudos de sanificação da membrana.

De modo geral, a limpeza consistiu de várias etapas:

- Fluxo de água destilada em fluxo normal de modo a eliminar o extrato de café que ficou retido na membrana.
- Fluxo inverso com água destilada, para eliminar partículas - de extrato presente nos poros da membrana, desobstruindo-os.
- Uso de solução de ácido cítrico: o ácido cítrico tem sido usado como agente redutor de polarização geralmente formada - na superfície da membrana e que passa a ter influência na seletividade da mesma. A concentração e pH desta solução dependem do tipo de membrana:

ROGA - solução 0,75%

pH corrigido para 4

TFC - solução 2%

pH corrigido para 3 com uso de hidróxido de amônio

- Uso de solução sanificante

Como a membrana ROGA tem restrição quanto ao uso de sanificantes (devido a limite de pH e temperatura a que pode estar sujeita), foi feito estudo das enzimas que poderiam ser usadas para a membrana de acetato de celulose. Como a maioria das enzimas específicas para o café atacam também a celulose, não puderam ser usadas. Foi testado o uso da Enzima "Clarex" do Laboratório Miles do Brasil que é basicamente enzima-alfa amilase fúngica com forte ação dextrinizante e sacarificante. Esta enzima foi testada a concentração 1/1000 em pH 4,0 e temperatura 25°C.

Solução de sulfato de cobre (1g/l) foi também usada para sanificação e desinfecção da membrana.

Membrana TFC

Seguindo instruções do fabricante, foi usada como solução sanificante:

- | | |
|---------------------|------|
| - borax | 10 g |
| - EDTA | 10 g |
| - fosfato dissódico | 10 g |

para um litro de água.

Dow Chemical-Versene 220 pode também ser usado.

- ROGA

Esta membrana foi estocada em solução de sulfato de cobre (1g/l) a 4-5°C.

- TFC

Para sua estocagem, esta membrana foi imersa na própria solução sanificante, acrescida de 13,5 ml de formaldeído-37% por litro de solução.

Para a reutilização da membrana, um considerável volume de água destilada foi usado de forma a eliminar todo o sanificante usado para sua conservação e estocagem.

Antes e depois de cada ensaio de concentração, um teste para calibração do equipamento e da membrana era efetuado de forma a se certificar da manutenção das características iniciais de operação e eficiência da limpeza e sanificação efetuada.

A solução usada era 2000 ppm de cloreto de sódio ou 5% sacarose e medidas eram tomadas relacionadas à: concentração do concentrado e permeado e fluxo do permeado.

3.3. Determinações

Todas as determinações realizadas, foram feitas em duplicata e o resultado final foi obtido pela média dos valores em duplicata.

a) pH

Foi determinado diretamente em potenciômetro.

b) Acidez total titulável

Foi medida pela titulação de 10 ml de amostra

com hidróxido de sódio 0,1N até pH 8,2 e o resultado foi expresso em ml de hidróxido de sódio 1N por 100 ml de amostra.

c) Sólidos solúveis - °Brix

Determinado por leitura direta em refratômetro com correção de temperatura e acidez total titulável.

d) Sólidos solúveis - %

Dez gramas da amostra foram colocadas em erlenmeyer de 500 ml. Adicionou-se 200 ml de água e pesou-se. Aqueceu à ebulição com agitação e ferveu-se exatamente 5 minutos. Esfriou-se, pesou-se novamente, e juntou-se água para recuperar o peso original. Filtrou-se. Evaporou-se 25 ml do filtrado. Secou-se em estufa a 105°C até obter peso constante.

% sólidos solúveis: $\frac{\text{Peso solúveis} \times 8 \times 100}{\text{Peso amostra}}$

e) Sólidos insolúveis

Dez gramas da amostra foram colocadas em cápsula de níquel de fundo chato. Evaporou-se a fase líquida em banho-maria. Levou-se a estufa por 6 h a 105°C. Resfriou-se em dessecador e pesou-se.

% sólidos totais: $\frac{\text{Peso resíduo sêco} \times 100}{\text{Peso amostra}}$

f) Cinzas

Cinco gramas da amostra foram colocadas em cápsula de porcelana previamente aquecida em mufla a 550°C, resfriada em dessecador até a temperatura ambiente e pesada. Se cou-se em estufa, carbonizou-se a baixa temperatura e incinrou-se em mufla a 550°C. Resfriou-se em dessecador até a temperatura ambiente e pesou-se.

$$\% \text{ cinzas} = \frac{\text{Peso cinzas} \times 100}{\text{Peso amostra}}$$

g) Ferro, Potássio, Magnésio, Cálcio e Sódio

Foram determinados através das cinzas solubilizadas com ácido nítrico (1 ml) e quando necessário, ácido clorídrico e transferência para balão de 50 ml com uso de água destilada.

A determinação destes cátions foi feita em espectrofotômetro de absorção atômica Unicam SP 90 A por leitura direta ou na diluição adequada. Para todos os cátions, com exceção do sódio, foi usada absorção. Para o sódio, usou-se emissão e a leitura transformada em ppm através do uso de uma curva padrão. (Anexo 2).

h) Cafeína

Pesou-se 1g da amostra (5 g do permeado) em ba

lão volumétrico de 100 ml. Adicionou-se 50 ml de água destilada em ebulição ao balão volumétrico e ferveu-se por 5 minutos. Esfriou-se à temperatura ambiente, ajustou-se o volume com água destilada, agitou-se intensamente. Filtrou-se uma parte - em papel de filtro.

Preparo da Coluna Inferior:

Adicionou-se 4 g de celite 545 a becker de 100 ml. Adicionou-se 4 ml de solução de H_2SO_4 4N (55 ml H_2SO_4 96% para 500 ml). Misturou-se perfeitamente com uso de bastão de vidro ou espátula de aço inox. Colocou-se um pouco de lã de vidro no fundo da coluna. Adicionou-se a Celite ácida em 3 porções uniformes socando levemente cada porção para evitar a formação de canais durante a eluição. Adicionou-se lã de vidro na parte superior da coluna e ajustou-se sobre a Celite.

Preparo da Coluna Superior:

Colocou-se um pouco de lã de vidro no fundo da coluna. Adicionou-se 1 grama de Celite 545 e socou-se suavemente. Pegou-se 2 ml do filtrado obtido no preparo da amostra, colocou-o em becker de 100 ml. Adicionou-se 0,2 g de carbonato de sódio e agitou até a efervescência. Adicionou-se 3 g de Celite e misturou bem usando um bastão de vidro. Transferiu a mistura da amostra-Celite em 3 porções à coluna, socando após

colocação de cada porção. Lavou-se o becker a seco com 1 g de Celite adicional, transferiu à coluna e socar. Adicionou-se lã de vidro na parte superior da Celite.

Eluição da Cafeína:

Ajustou-se a coluna superior sobre a inferior. Adicionou 150 ml de éter etílico saturado de água em três porções de 50 ml. Depois que a coluna superior foi drenada completamente, lavou-se a sua haste com 50 ml de éter etílico hidratado. Depois que o éter drenou completamente para a coluna inferior, colocou-se um balão de 100 ml sob a coluna inferior para que este recebesse os 50 ml de clorofórmio hidratado que foram adicionados nesta coluna. Depois que a coluna secou completamente, lavou-se a haste da coluna com clorofórmio seco (recolhendo este clorofórmio no balão). Ajustou-se o volume do balão a 100 ml com clorofórmio seco. Leu-se a absorvância a 276 nm em cubeta de 1 cm, com outra cubeta cheia de clorofórmio puro como referência no espectrofotômetro.

Curva padrão de absorvância de cafeína: (Anexo 3).

Pesou-se cuidadosamente 50 mg de cafeína P.A. em um balão volumétrico de 100 ml usando balança analítica. Ajustou-se o volume a 100 ml com clorofórmio seco e agitou bem. Conferiu se a tampa estava bem ajustada para prevenir evaporação e deixou repousar 1 hora. Pipetou-se 1, 2, 3, 5 ml desta

solução de clorofórmio em balões volumétricos. Isto corresponderia a 0,5, 1,0, 1,5 e 2,5 mg de cafeína. Ajustou-se o volume a 100 ml com clorofórmio puro e agitou bem. Leu-se a absorvância em cubeta de 1 cm com outra cubeta de referência com clorofórmio puro a 276 nm. Construiu-se gráfico da concentração de cafeína em gramas/litro vs absorvância. A tangente da reta foi a absorvância: 1/g cm. Anexo 3.

Cálculo de % de cafeína:

$$\% \text{ cafeína} = \frac{A}{a \times c \times l} \times 100$$

sendo: A - absorvância da amostra

a = absorvância em 1/g cm

c = concentração do produto no clorofórmio g/litro

l = comprimento da cubeta em cm.

i) Açúcares totais

Pesou-se 10 g da amostra em balão de 250 ml de álcool 50%. Agitou e deixou em banho maria por 1 hora a 83 - 87°C usando funil no pescoço do frasco para condensar vapor. Resfriou-se e deixou a mistura descansar durante a noite. Diluiu ao volume com álcool 95% neutralizado. Misturou e deixou decantar ou centrifugar 15 minutos a 1500 rpm. Pipetou 200 ml do sobrenadante com becker e evaporou até obter 20-30ml. Transferiu-se este, com auxílio de água para balão de 100 ml. Adicionou 2 ml de solução saturada de $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ para produzir-

precipitado floculento, agitou e deixou descansar por 15 min. Diluiu ao volume com H_2O , misturou e filtrou em papel de filtro. Adicionou-se carbonato de sódio (Na_2CO_3) anidro ao filtrado para precipitar todo o chumbo. Transferiu-se 1 ml do filtrado para balão de 100 ml e reservou.

Determinação de açúcar: Método Antrona Sulfúrica:

Curva padrão (Anexo 4)

Pesou-se 20 mg de glucose. Transferiu para um balão de 100 ml volumétrico, dissolveu bem e completou ao volume com água. Preparou-se uma série de padrões transferindo-se 5, 10 e 15 ml para balões volumétricos de 100 ml. Juntou 2 ml da diluição em tubo de ensaio e colocou sobre gelo picado. Em seguida adicionou, com agitação contínua, 4 ml de antrona-sulfúrica (0,2 g em 100 ml H_2SO_4 96%). A cor não se desenvolve a frio nos padrões, porém nas amostras aparece cor. Colocou-se em seguida em banho fervente por 20 minutos. Resfriou em água corrente e leu-se a um comprimento de onda de 625 nm. Para o branco, usou-se 2 ml de H_2O no lugar da amostra.

$$\% \text{ açúcar total (glucose)} = \frac{\text{leitura}}{8} \text{ leg/ml}$$

j) Cromatografia gasosa dos voláteis do espaço livre do extrato de café

1. Captura dos voláteis por sucção em porapak Q.

O sistema de captura foi baseado em técnica de senvolvida por Franco (1980) com pequenas modificações.

A amostra (100 g) foi colocada em balão redondo de 2 bocas de 500 ml. Em uma das bocas foi colocado um termômetro, fixado por meio de borracha revestida com fita teflon para evitar adsorção dos voláteis pela borracha. Na outra, foi conectada uma coluna de destilação, a armadilha (de Porapak) e em seguida um kitassato ligado a trompa de água (Fig.8).

A modificação consistiu no aquecimento da amostra a 60°C durante a captura, portanto foi necessária a introdução de uma coluna de destilação entre o balão e a armadilha para evitar que o vapor de água condensasse na armadilha.

A armadilha consistiu-se em coluna de vidro de borossilicato de 0,4 cm de diâmetro interno por 14 cm de comprimento. Quatro centímetros desta coluna foram empacotadas com Porapak Q, retido entre mechas de lã de vidro silanizadas.

Todas as conexões anteriores à armadilha são de vidro ou de teflon para evitar adsorção dos voláteis da amostra em tubos plásticos ou rolhas de borracha.

Dentre as condições de captura testadas, optamos por:

100 g de amostra mantida a 60°C e 0,45 kg/cm² de pressão absoluta.

2. Desorção dos voláteis

Para desorção dos voláteis, foi feita eluição por solvente com éter etílico de alto grau de pureza (Merck)- para análises espectrográficas.

A armadilha foi colocada em tubo de ensaio imerso em gelo. Aplicou-se 300 ul do solvente no topo da armadilha- (no mesmo sentido de entrada dos voláteis na captura) e pressão pneumática de uma seringa para gás foi aplicada para forçar o solvente a atravessar a armadilha arrastando consigo os voláteis.

Foram tomados 5 ul desta solução de voláteis - com uma seringa de 10 ul e imediatamente injetados no cromatógrafo.

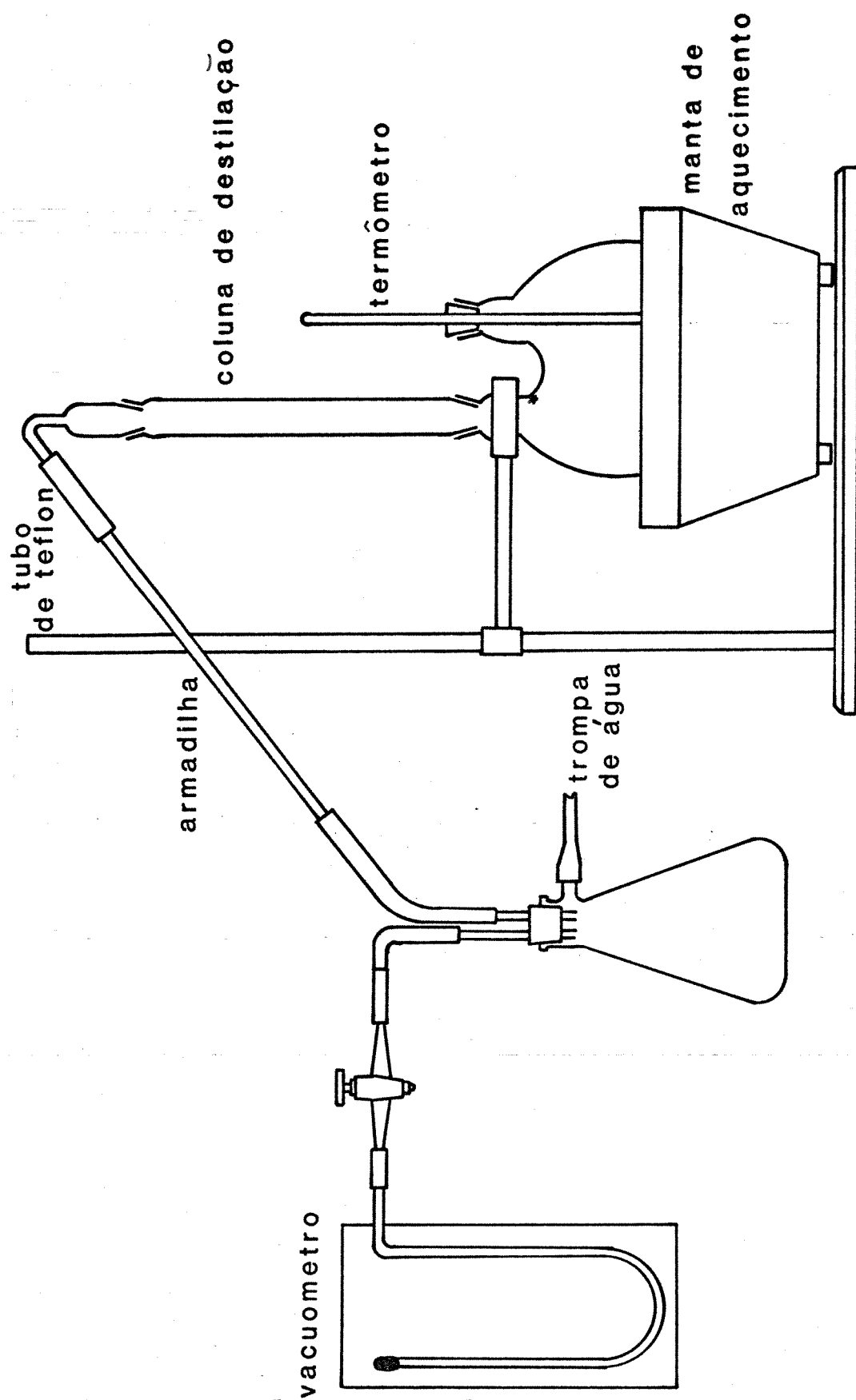
O acondicionamento da armadilha foi efetuado - pela introdução desta no injetor do cromatógrafo a 200°C e com um fluxo de nitrogênio de 30 ml/min por 2 horas. Ver Figura 5.

3. Cromatografia gasosa

O cromatógrafo a gás usado foi da Perkin-Elmer, modelo 990 com detector de ionização de chama.

A coluna utilizada foi coluna capilar de aço inoxidável de alta resolução: 500 pés de comprimento por 0,02

FIGURA 3



SISTEMA DE CAPTURA DE VOLÁTEIS

polegadas de diâmetro interno. A fase líquida escolhida foi SF 96 (óleo de metil silicone) contendo 5% de Igepal CO 880.

As condições de operação foram:

fluxo de N_2 - 8 ml/min

fluxo de ar sentílico - 300 ml/min

fluxo de H_2 - 35 ml/min

temperatura do injetor - $200^{\circ}C$

temperatura do detector - $200^{\circ}C$

A coluna foi mantida isotêrmicamente a $60^{\circ}C$ - por 44 minutos e a programação foi então iniciada com um aumento de $1^{\circ}C/min$ até atingir a temperatura final de $110^{\circ}C$ e a coluna foi mantida nessa temperatura até o final da análise (aproximadamente 3 horas).

Para a amostra original e permeados foi usada atenuação 1×8 e para a amostra concentrada, 1×16 .

1) Viscosidade

Foi feita em viscosímetro capilar Cannon Fenske à temperatura de $37,8^{\circ}C$.

3.4. Análise sensorial

As amostras obtidas foram submetidas a testes de diferença, preferência e qualidade.

Para teste de diferença e preferência, as amostras foram testadas por 40 provadores. O teste utilizado foi o "Duo-Trio" em ficha como mostra a Figura 4 e a avaliação foi feita com relação a sabor.

Para teste de qualidade, as amostras foram levadas a provador especializado e avaliada por eles.

Uma primeira avaliação foi feita comparando-se o concentrado por osmose inversa a $56,25 \text{ kg/cm}^2$ e 12°C e o extrato original. A avaliação foi descritiva.

Na avaliação pelo segundo provador, extrato original e extratos concentrados a 28,0, 42 e $56,25 \text{ kg/cm}^2$ e 12°C foram testados e a cada uma das amostras foi atribuído uma nota, baseada em escala de qualidade de valores de 1 a 10 onde, 10 se refere ao valor máximo : excelente e 1 a amostra não aceita.

Para a avaliação sensorial, as amostras foram diluídas a 3,0% de sólidos solúveis com uso de água fervente no momento da análise.

FIGURA 4

TESTE DUO - TRIO

NOME: _____

DATA: _____

Trata-se de um teste de sabor.

Você recebeu 3 amostras. A amostra codificada como P é a sua "amostra referência". Prove-a em primeiro lugar.

Em seguida você terá 2 amostras desconhecidas, sendo uma delas igual a "P". Por favor, prove as amostras na ordem apresentada, da esquerda para a direita. Registre abaixo, o número da amostra que é igual a "P".

_____ é igual a "P"

Comentários:

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Preparo da amostra

Após o descongelamento da amostra, foi observada a presença de géis insolúveis no extrato de café. Em processo de filtração com uso de filtro inox de 100 mesh, estes géis foram facilmente separados.

Entretanto, como a retirada destes géis, acarretaria perda no rendimento final, testes de solubilização foram executados e constatou-se que, o uso de determinadas enzimas, como a enzima Clarex do laboratório Miles, era capaz de solubilizar estes géis e incorporá-los no extrato.

Desde que a maioria das membranas podem sofrer danos irreversíveis, na presença de enzimas ou condições adversas, o uso de qualquer agente solubilizante deve ser testado com maior ênfase, e no caso de se usar enzimas, estas devem ser inativadas antes do processo de osmose inversa. Observou-se ainda que a presença de géis no extrato é mais frequente em caso de congelamento do extrato, etapa esta de pouca prática na indústria de café solúvel.

4.2. Ensaios de concentração

4.2.1. Concentração a várias pressões de operação

Conforme descrito anteriormente dois tipos de membranas foram testadas no mesmo equipamento de osmose inversa.

Nas Figuras 5 e 6 são apresentados os resultados da concentração a diversas pressões. Na Figura 5, observa-se que a pressão neste tipo de membrana (pressão máxima possível 35 kg/cm^2) tem uma influência razoável no aumento dos sólidos solúveis do concentrado com o tempo. Pode-se observar que um aumento de $7,00 \text{ kg/cm}^2$ na pressão de trabalho ($28 - 35 \text{ kg/cm}^2$) resulta em aumento de 13 a 15% nos sólidos solúveis do concentrado.

Na Figura 6 são apresentados os resultados de concentração com a membrana de polieteramida (TFC 7005 PA) para diferentes pressões de trabalho. Com esta nova membrana, foi possível utilizar pressões bem mais elevadas que a anterior e os resultados obtidos foram em consequência bem melhores. Para este caso, um aumento de 28 kg/cm^2 resultou em 58% de aumento no teor de sólidos solúveis do concentrado.

4.2.2. Uso de diferentes membranas

Apenas para efeito comparativo, na Figura 7,

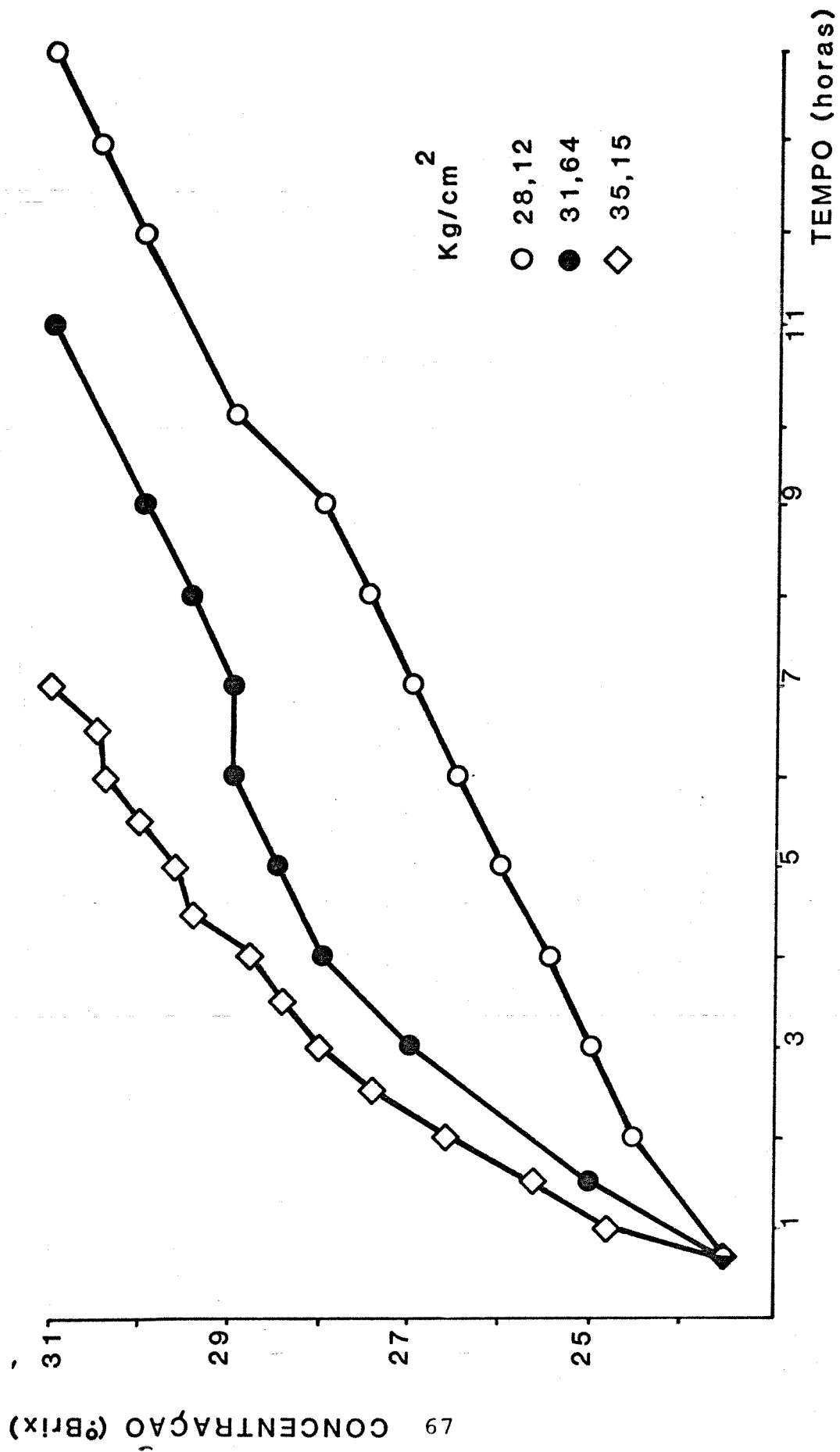


FIGURA 5
CONCENTRAÇÃO vs TEMPO A DIFERENTES PRESSÕES (Roga)

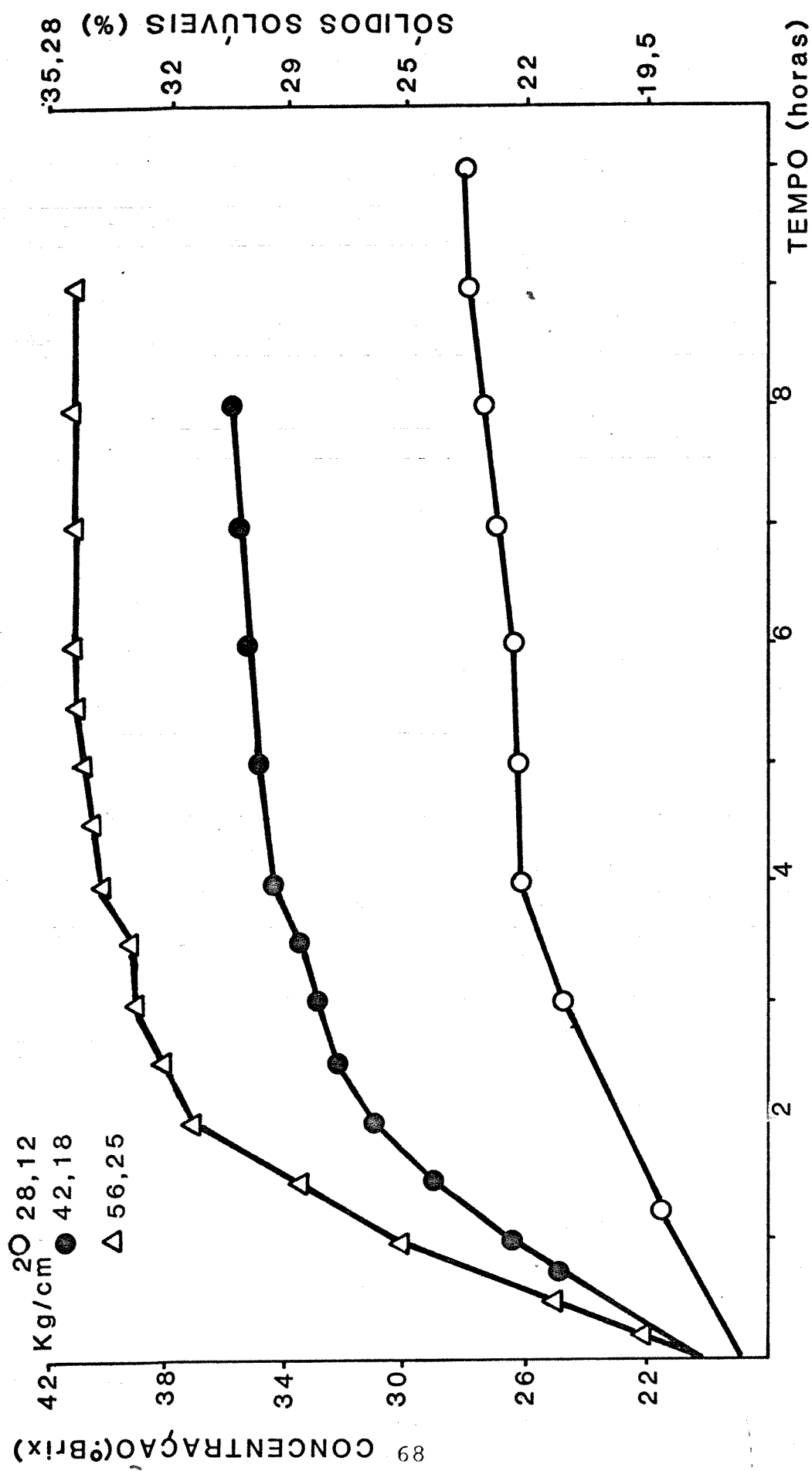


FIGURA 6
CONCENTRAÇÃO vs TEMPO A DIFERENTES PRESSÕES (TFC)

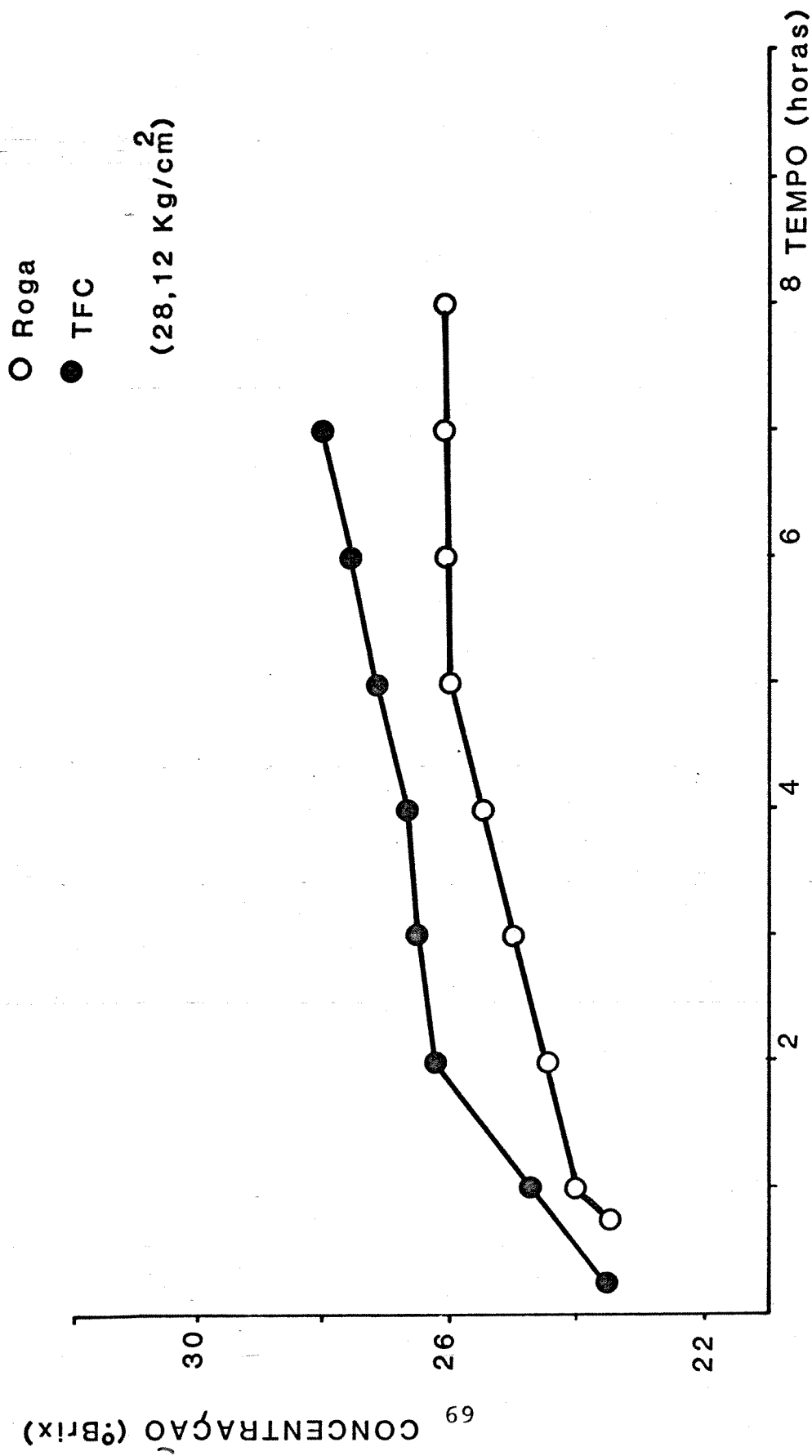


FIGURA 7

CONCENTRAÇÃO vs TEMPO PARA DOIS TIPOS DE MEMBRANA

temos o resultado de concentração a uma pressão de trabalho (28 kg/cm²) para as duas membranas utilizadas. A polietaramida (TFC) apresenta melhores resultados apesar de que a pressão de trabalho foi a mínima ensaiada. Através desta - mesma experiência, observou-se que a membrana de acetato de celulose apresentou sinais de entupimento em menor tempo - que a outra.

Estes resultados indicam que além da melhor capacidade de rejeição da membrana TFC, sua maior área favorece grandemente o rendimento da permeação.

4.2.3. Permeação a várias pressões de operação

Com relação ao permeado removido pela membrana TFC, na Figura 8, observa-se que nas condições testadas, a sua vazão decresce rapidamente com o tempo de operação e este fenômeno se repete para todas as pressões testadas.

Em 4 horas de operação, tem-se um decréscimo de 78% na vazão do permeado a pressão de 56 kg/cm^2 e um decréscimo de 84% para 42 kg/cm^2 de trabalho e um decréscimo próximo a 87% e também observado a 28 kg/cm^2 .

Observa-se que a membrana de osmose inversa vai sofrendo perda na capacidade de permeação com o tempo de operação.

Observa-se nesta mesma figura que a vazão inicial de permeado depende basicamente da pressão de operação. Assim temos que para um aumento de 14 kg/cm^2 de pressão (de 42 para 56 kg/cm^2) ocorre um aumento de quase 76% na vazão inicial do permeado. Ainda para a menor pressão de 28 a 42 kg/cm^2 observou-se um aumento da vazão inicial do permeado da ordem de 84%.

Outro aspecto importante com relação ao permeado se refere aos sólidos solúveis que começam a sair nes-

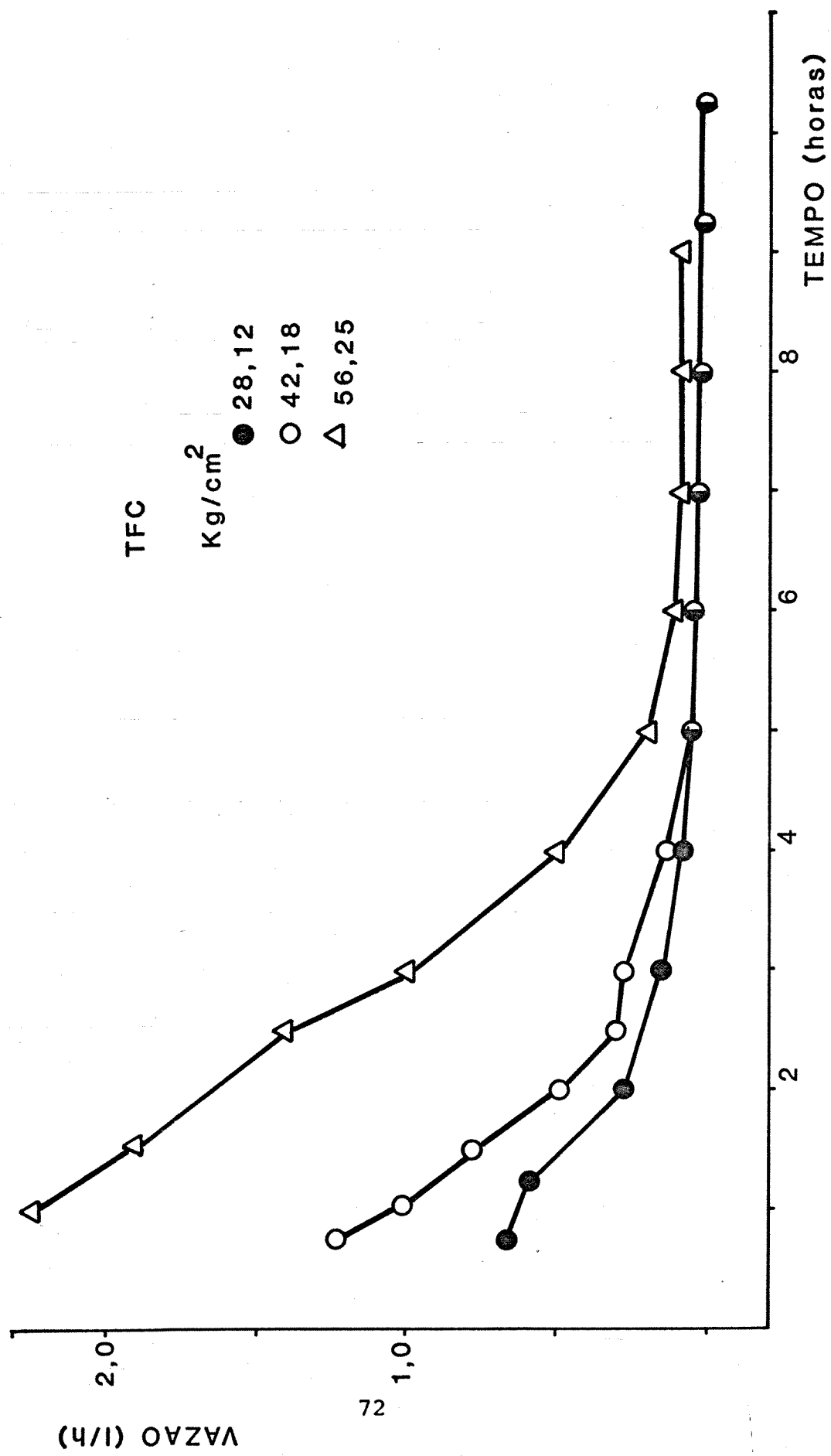


FIGURA 8

VAZÃO DO PERMEADO vs TEMPO A DIFERENTES PRESSÕES

ta fração após determinado tempo de operação. A Figura 9 mostra que quanto maior a pressão de trabalho maior é o tempo para se iniciar a saída de sólidos solúveis no permeado, entretanto o aumento destes sólidos é muito mais rápido se comparado com pressões menores de operação.

Nas diversas experiências realizadas com a membrana ROGA o fenômeno de aumento de sólidos solúveis no permeado foi também observado a diferentes pressões.

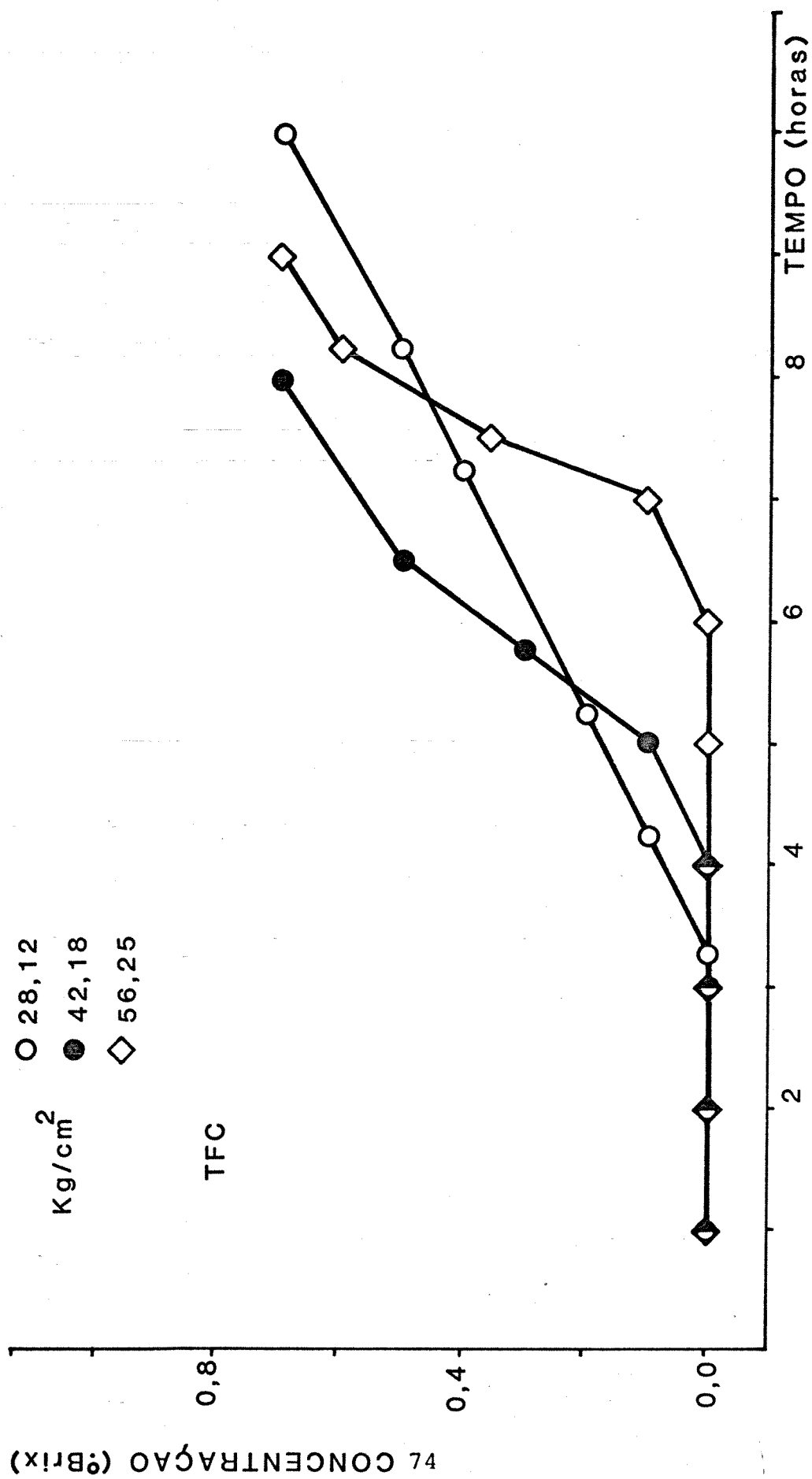


FIGURA 9

CONCENTRAÇÃO DO PERMEADO vs TEMPO A DIFERENTES PRESSÕES

Para esta membrana porém, o teor de sólidos solúveis foi bem mais acentuado, alcançando valores acima de 1^oBrix que indicaria que esta membrana possui um menor grau de rejeição comparada à membrana TFC. Durante esta mesma experiência foi necessário efetuar limpezas periódicas através das experiências de concentração e observou-se que após cada limpeza (indicado por uma seta na Figura 10) se produziu um decréscimo no teor de sólidos solúveis do permeado. Provavelmente um efeito combinado de aumento de pressão interna e entupimento, diminuem a capacidade de rejeição da membrana e originam, como consequência, a saída de sólidos solúveis no permeado.

4.2. Concentração a diferentes temperaturas

Afim de medir o efeito da temperatura na vazão do concentrado foram experimentadas 3 diferentes temperaturas em três diferentes pressões de operação, sendo que a Figura 11 mostra os resultados obtidos neste ensaio. Pode-se observar que a um aumento na temperatura do extrato, produz também um aumento na vazão do concentrado devido provavelmente a uma diminuição da viscosidade deste extrato, o que permitiria um melhor escoamento do extrato pela membrana e em consequência uma maior permeação de sólidos. Ainda, como pode ser observado na Figura 12 (concentração do extrato de café a 56 kg/cm² nas temperaturas de 12 e 17°C), um aumento na temperatura do extrato resultou em concentração ligeiramente

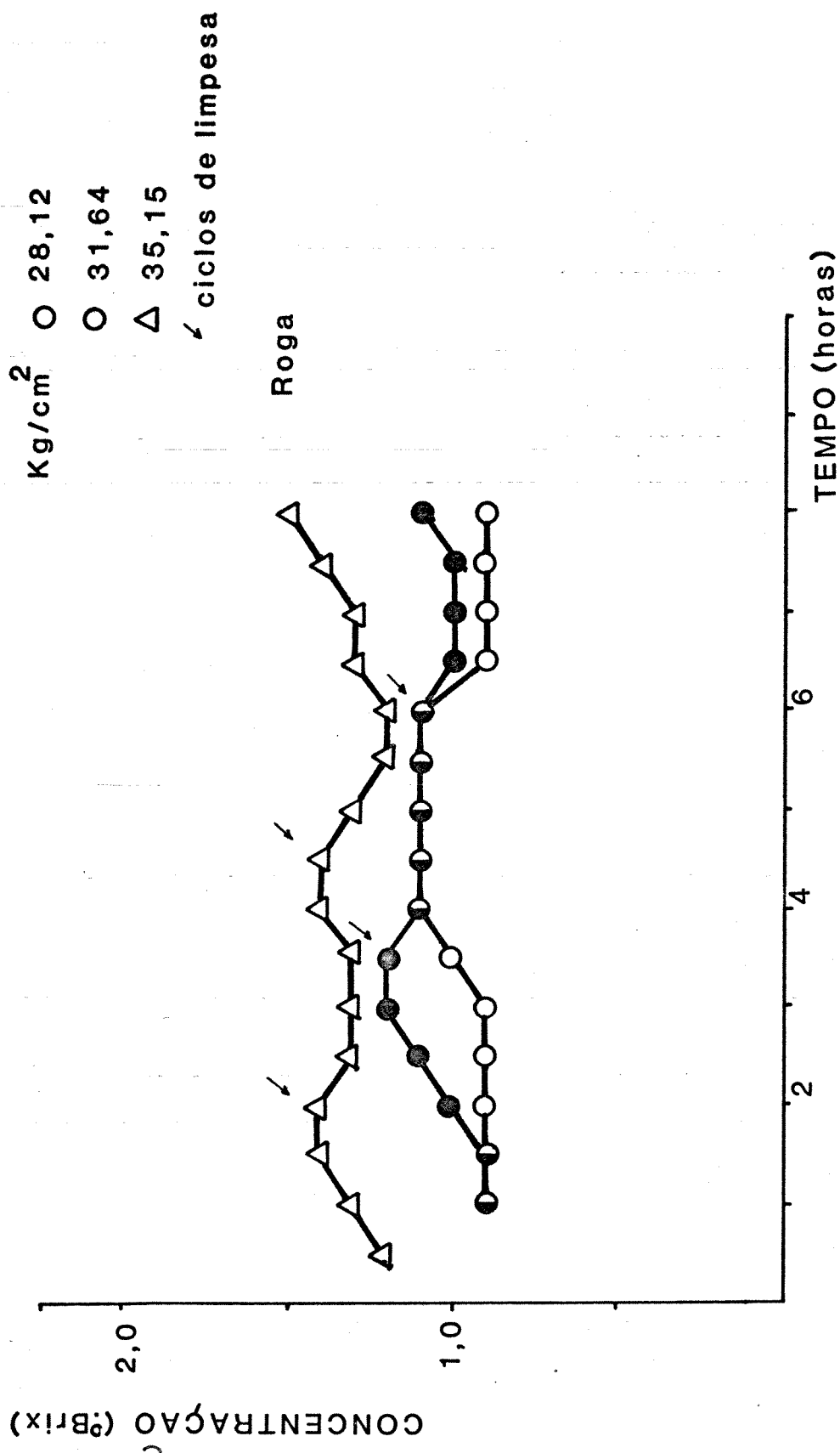
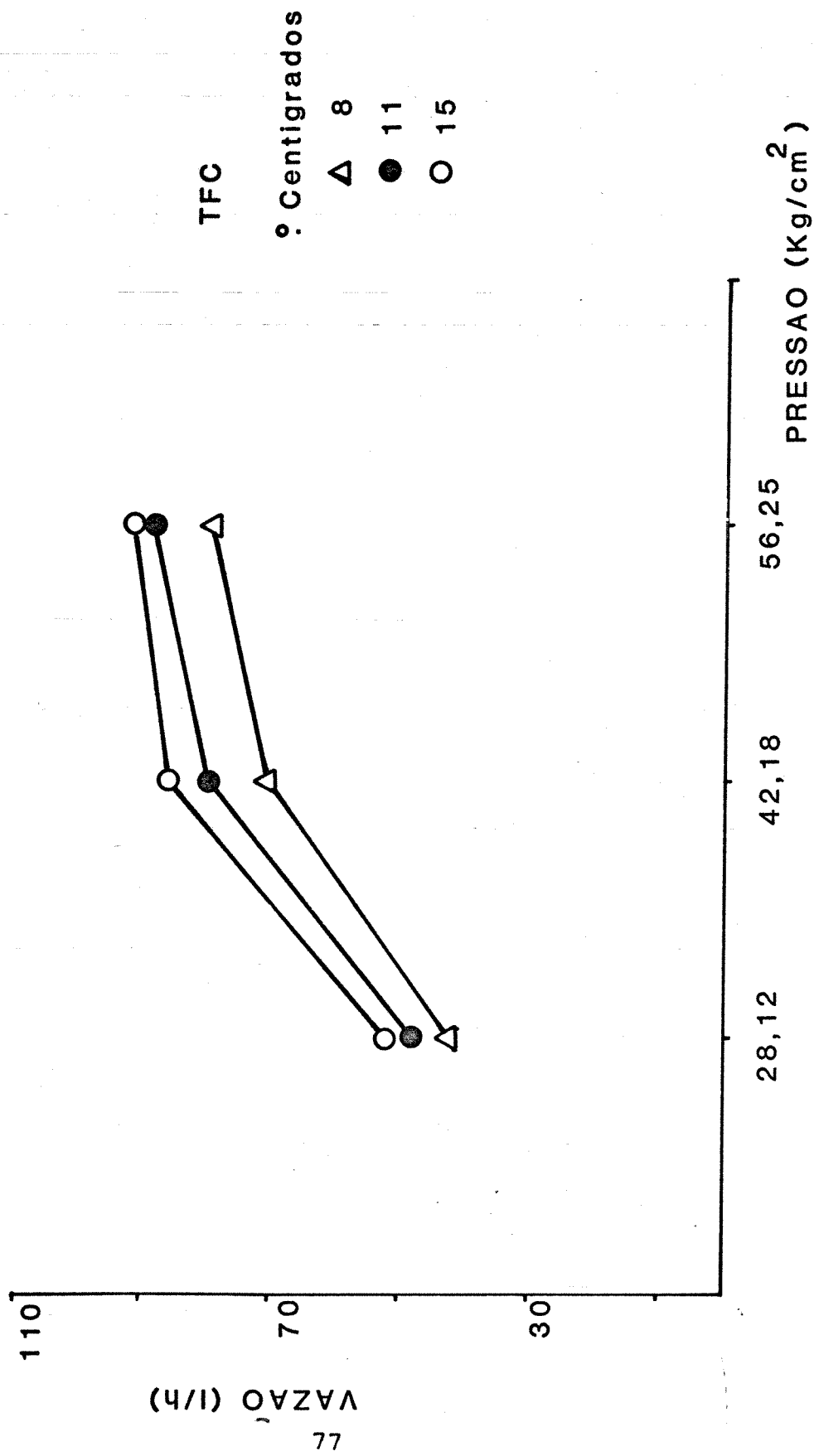


FIGURA 10

CONCENTRAÇÃO DO PERMEADO vs TEMPO A DIFERENTES PRESSÕES



VAZÃO DO CONCENTRADO vs PRESSÃO A DIFERENTES TEMPERATURAS

FIGURA 11

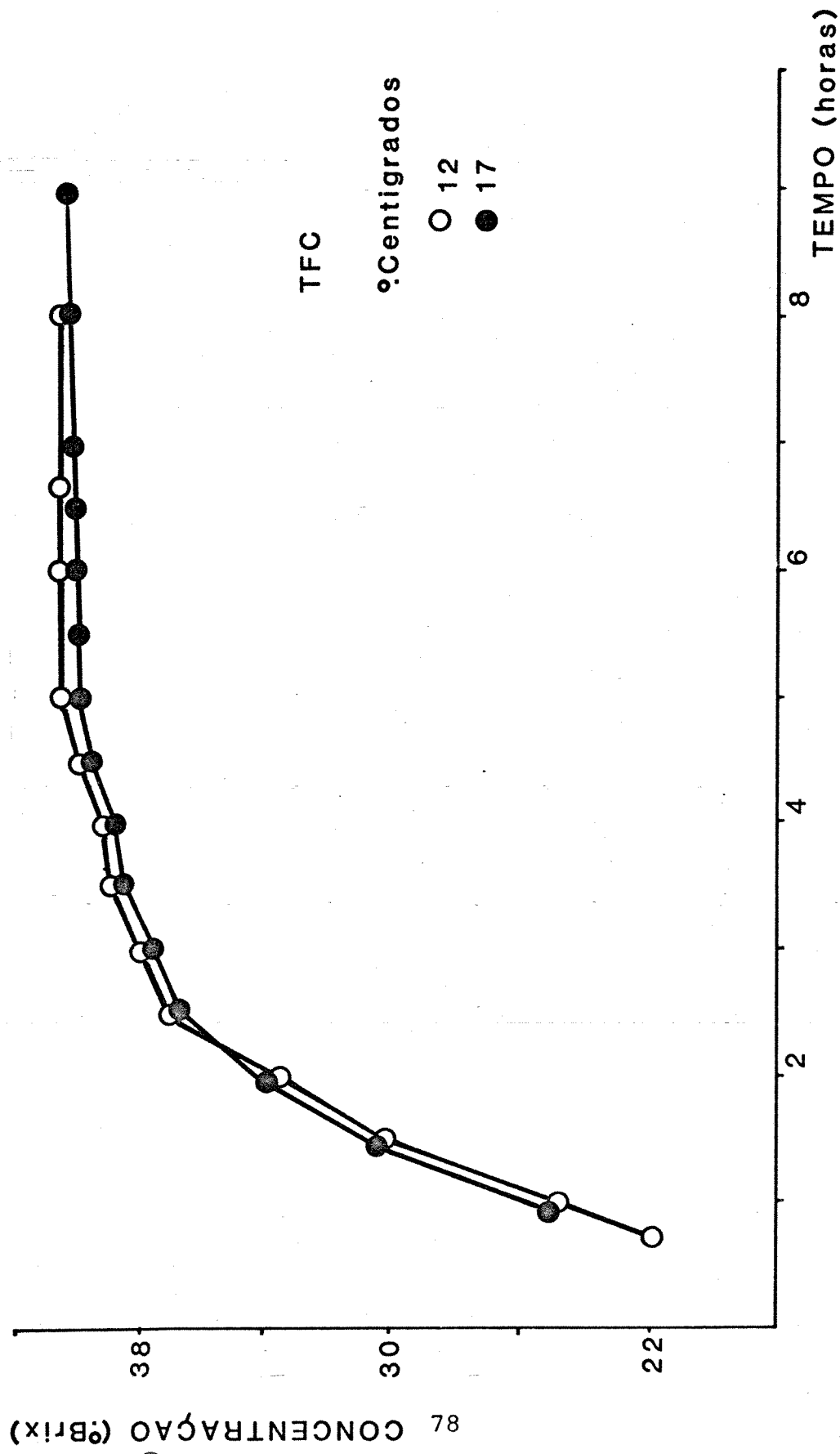


FIGURA 12

CONCENTRAÇÃO DO CONCENTRADO vs TEMPO A DIFERENTES TEMPERATURAS

(e até mesmo não significativa) mais rápida, entretanto, ao analisarmos a Figura 13, observa-se que a saída de sólidos - no permeado é mais rápida.

Visando complementar a informação sobre a capacidade da nova membrana TFC, na Figura 14 apresentaram-se os resultados das vazões do concentrado e permeado por metro linear de membranas obtidas a 56 kg/cm² de operação.

Em face ao sistema de recirculação utilizado durante esta experiência, obteve-se no permeado uma vazão decrescente com respeito ao tempo de operação e o seu decréscimo já com 3 horas de operação é por volta de 83%, entretanto a vazão de concentrado se mantém praticamente constante - por volta de 145 litros/m²h de membrana.

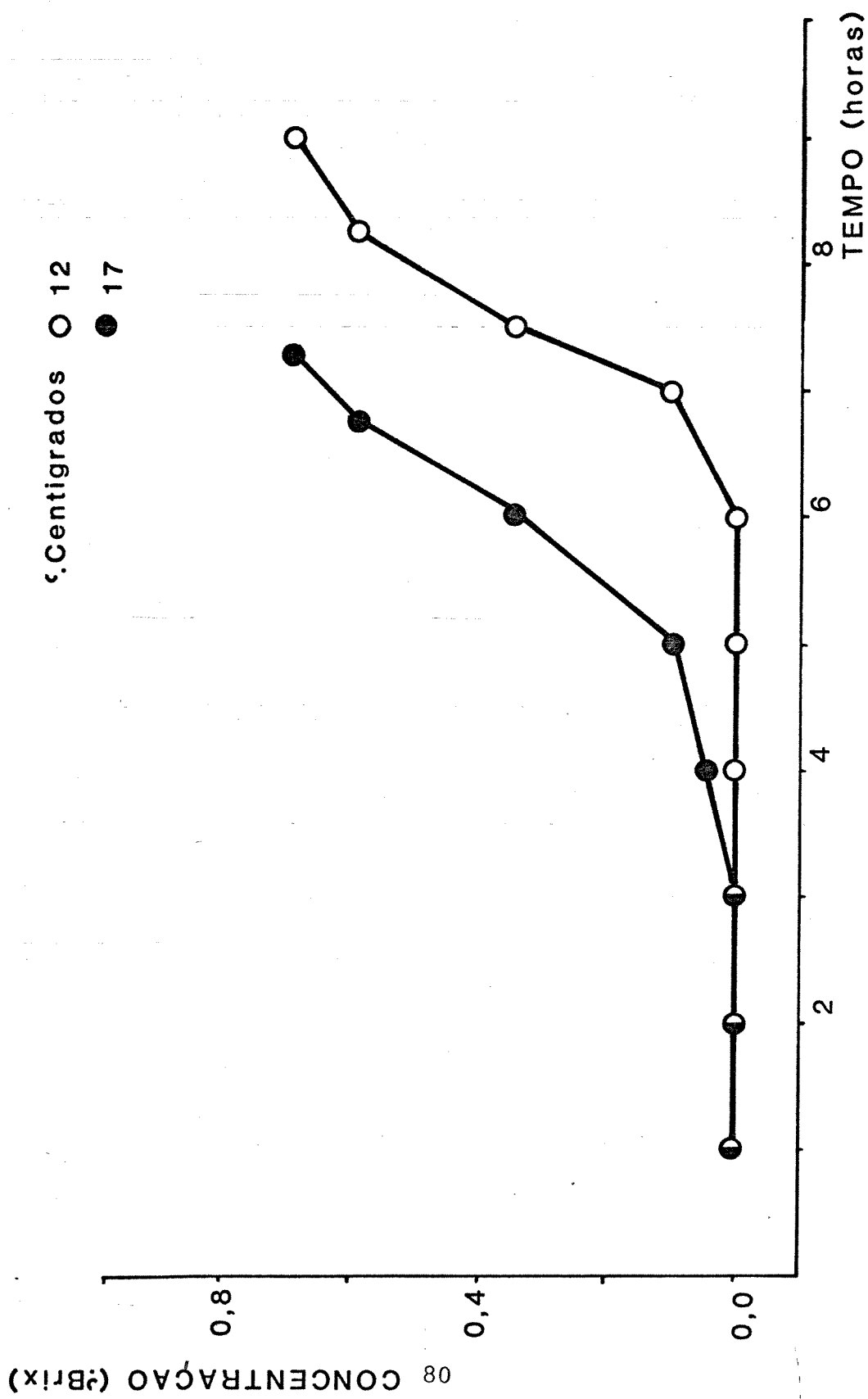


FIGURA 13

CONCENTRAÇÃO DO PERMEADO vs TEMPO A DIFERENTES TEMPERATURAS

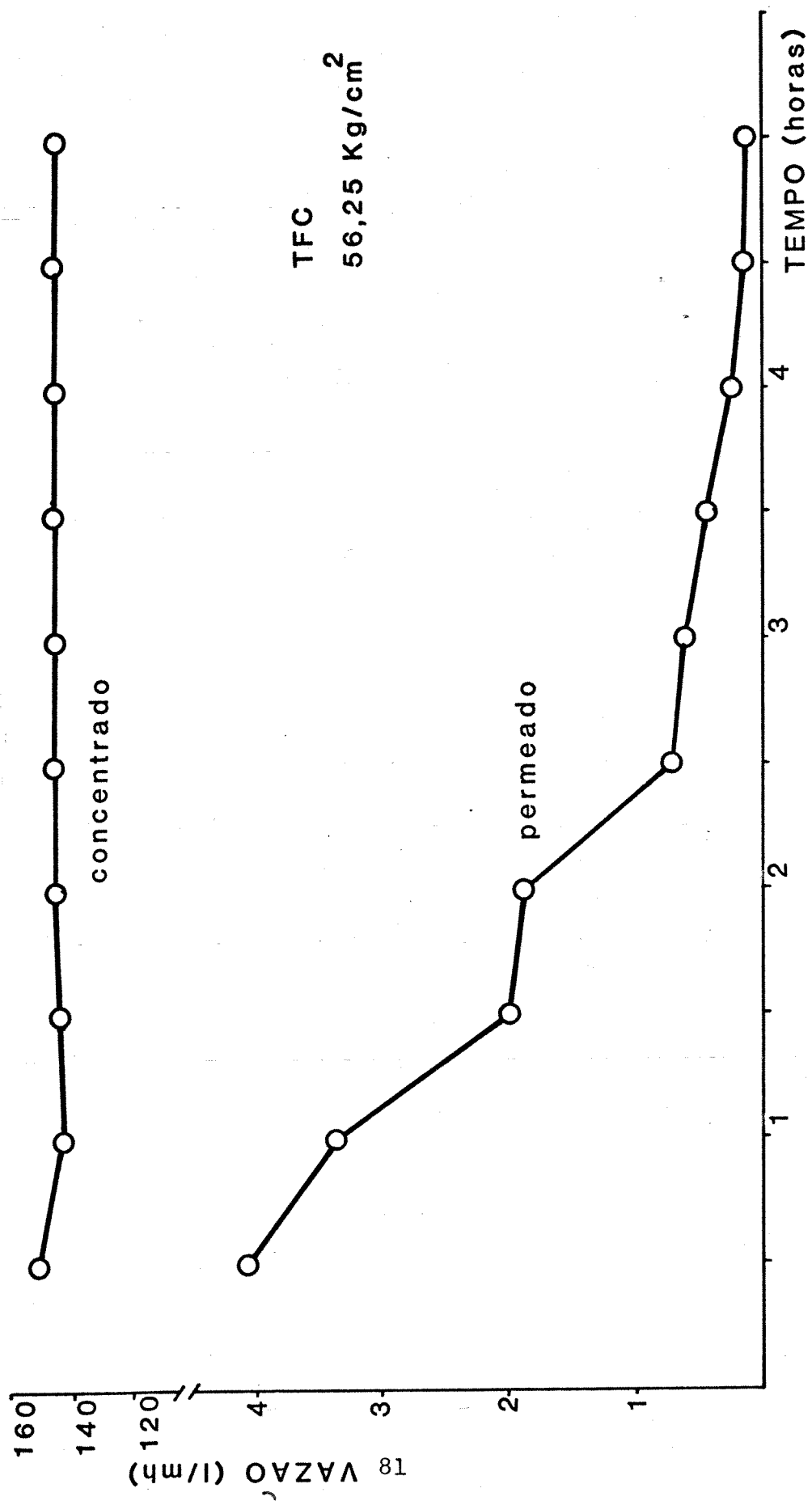


FIGURA 14

VAZÃO DO CONCENTRADO E DO PERMEADO vs TEMPO

4.2. Análises químicas

4.2.1. Influência da pressão de operação

Os permeados obtidos na concentração a 42 e 56 kg/cm², ao serem analisados, mostraram, conforme Quadro 9, que: a 42 kg/cm² temos maior perda, no permeado, de cafeína, açúcar, Fe e Ca e menor perda de Mg e Na.

Análise cromatográfica destes permeados, Figura 15, mostra a perda de voláteis. De um modo geral, os voláteis presentes nos permeados são relativamente os mesmos em bora apareçam em maior quantidade no permeado obtido a 42 kg/cm².

A Figura 16 mostra os cromatogramas dos extratos concentrados a 42 e 56 kg/cm². Observa-se que o concentrado a 56 kg/cm² apresenta picos maiores, ressaltando: 24, 39, 44, 49, 55, 62, 67, 68, 76, 79, 84, 85, 89, 98,... e ocorrem ainda diminuição dos picos; 14 e 19.

4.2.2. Influência da temperatura

Na concentração do extrato de café a 56 kg/cm² nas temperaturas de 12 e 17°C, observou-se (Quadro 10) que à temperatura mais elevada, temos maior perda de sólidos no permeado assim como: cafeína, Fe, Ca, Na e açúcares totais.

QUADRO 9. Análise dos Permeados Obtidos a 600 e 800 psi.

	Permeado	
	42 kg/cm ²	56 kg/cm ²
- pH	3,6	3,5
- acidez (ml NaOH, 1N/100 ml)	0,15	0,15
- sólidos solúveis ° Brix	0	0
- sólidos totais (%)		
- cafeína (%)	0,1533	0,036
- cinzas (%)		
- sais (ppm)		
Fe	2,7	2,6
K	11	11
Mg	0,68	0,875
Ca	1,06	0,5
Na	9,73	10
- açúcares totais		
(% glicose)	0,024	

FIGURA 15

CROMATOGRAFIA DOS VOLÁTEIS DO PERMEADO OBTIDO A:

(a) 42,18

(b) 56,25Kg/cm

(a)

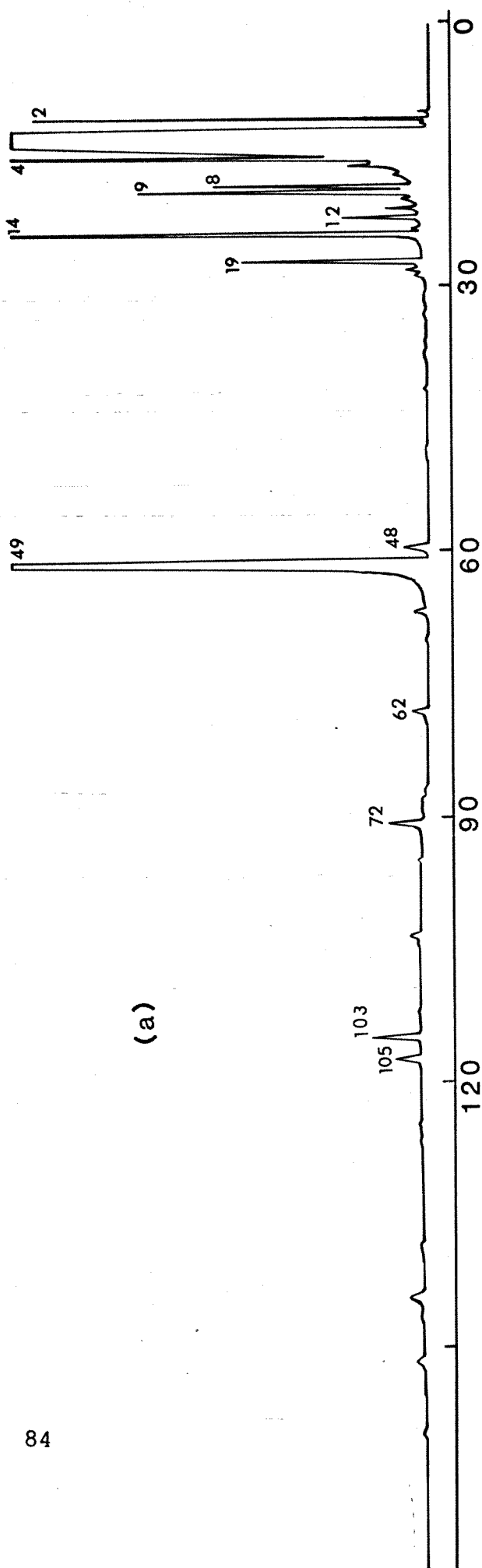


FIGURA 15

(b)

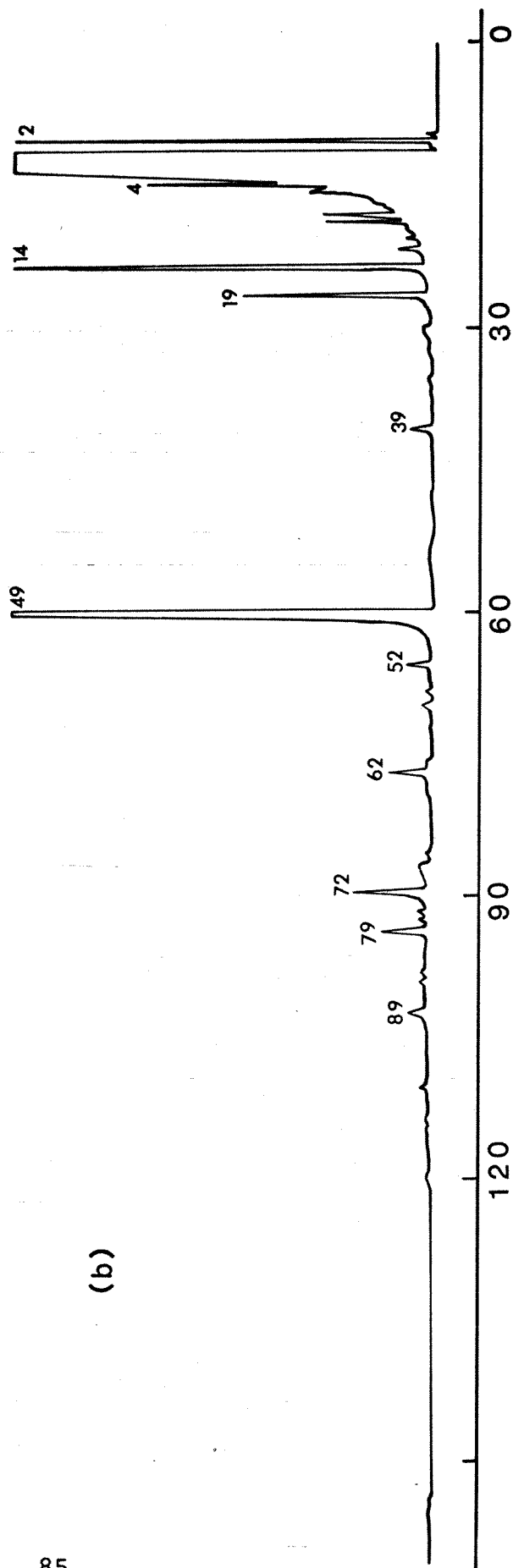


FIGURA 16

CROMATOGRAFIA DOS VOLÁTEIS DOS CONCENTRADOS A: (a) 42,18 e

(b) 56,25 Kg/cm²

12 °C

(a)

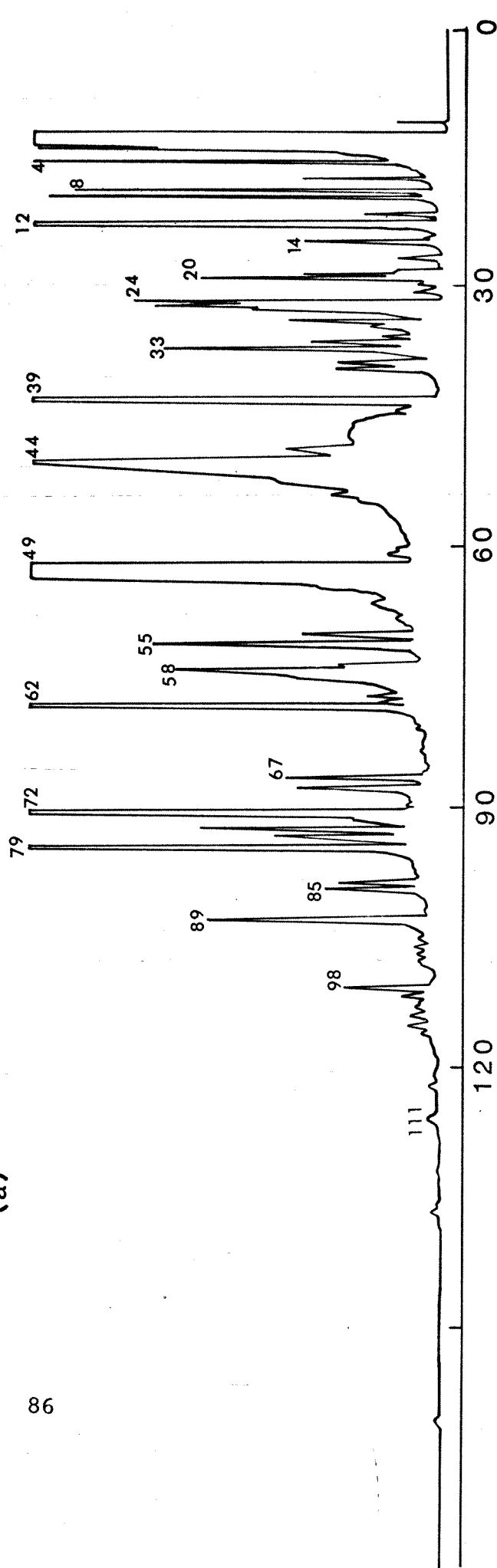
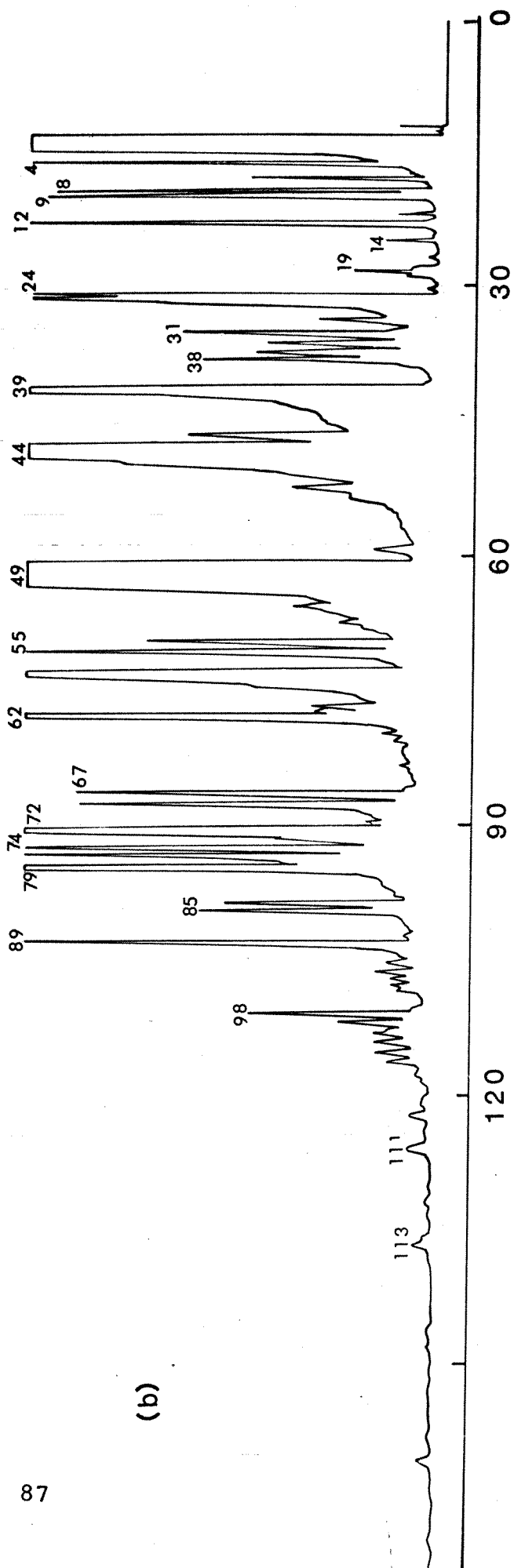


FIGURA 16



QUADRO 10. Análise do Permeado Obtido a 56 kg/cm² em Diferentes Temperaturas.

ANÁLISES	Permeado a 56 kg/cm ² (7 h de operação)	
	12°C	17°C
- pH	3,5	3,5
- acidez (ml NaOH, 1N/100ml)	0,15	0,15
- sólidos solúveis °Brix	0	0,6
- cafeína (%)	0,036	0,139
- sais (ppm)		
Fe	2,6	4,3
K	11,0	11,0
Mg	0,875	0,798
Ca	0,5	0,93
Na	10	12,3
- açúcares totais		
(% glicose)	0	0,056

Como pode ser observado nos cromatogramas a e b Figuras 17 e 16b, o extrato concentrado a 17°C apresenta menores áreas de picos.

4.2.3. Qualidade do permeado a vários tempos de permeação

A 56 kg/cm² de operação, foi estudada a composição do permeado com o tempo de operação, (Quadro 11). Observou-se que, com o tempo de permeação temos aumento no pH, acidez, teor de sólidos solúveis, cafeína, Fe, Ca e açúcares totais, diminuição do teor de Mg e Na, sendo que o teor de K se manteve constante.

Os cromatogramas a e b, Figura 18, nos mostram que, a partir do momento em que temos a passagem de sólidos para o permeado, temos também aumento quantitativo e qualitativo de perda de voláteis no permeado.

4.2.4. Extrato concentrado em condições ideais

Uma vez obtida as condições ideais de operação, nova concentração a 56 kg/cm² a 12°C foi efetuada e obteve-se o resultado indicado no Quadro 12. Houve um pequeno aumento no pH e acidez do extrato. Houve redução nos teores - de cafeína, açúcares totais e sais.

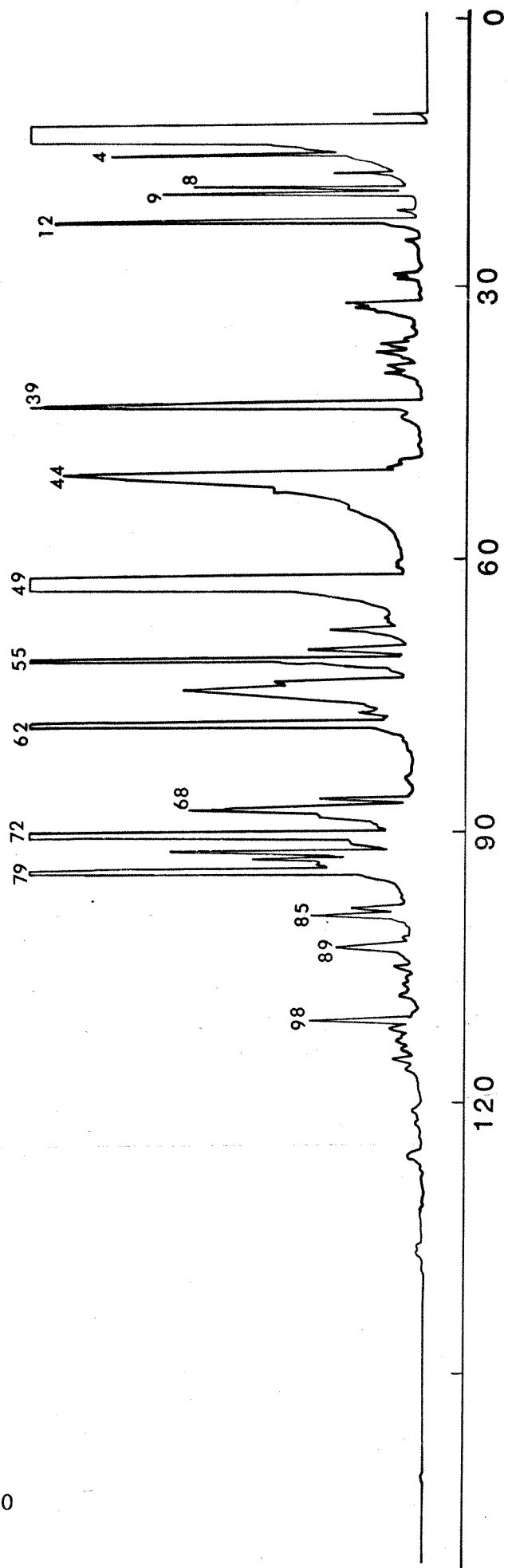
Temos a seguir, os cromatogramas a, b e c ,

FIGURA 17

CROMATOGRAMA DOS VOLÁTEIS DOS CONCENTRADOS A 56,25 Kg/cm²

E A 17°C

90



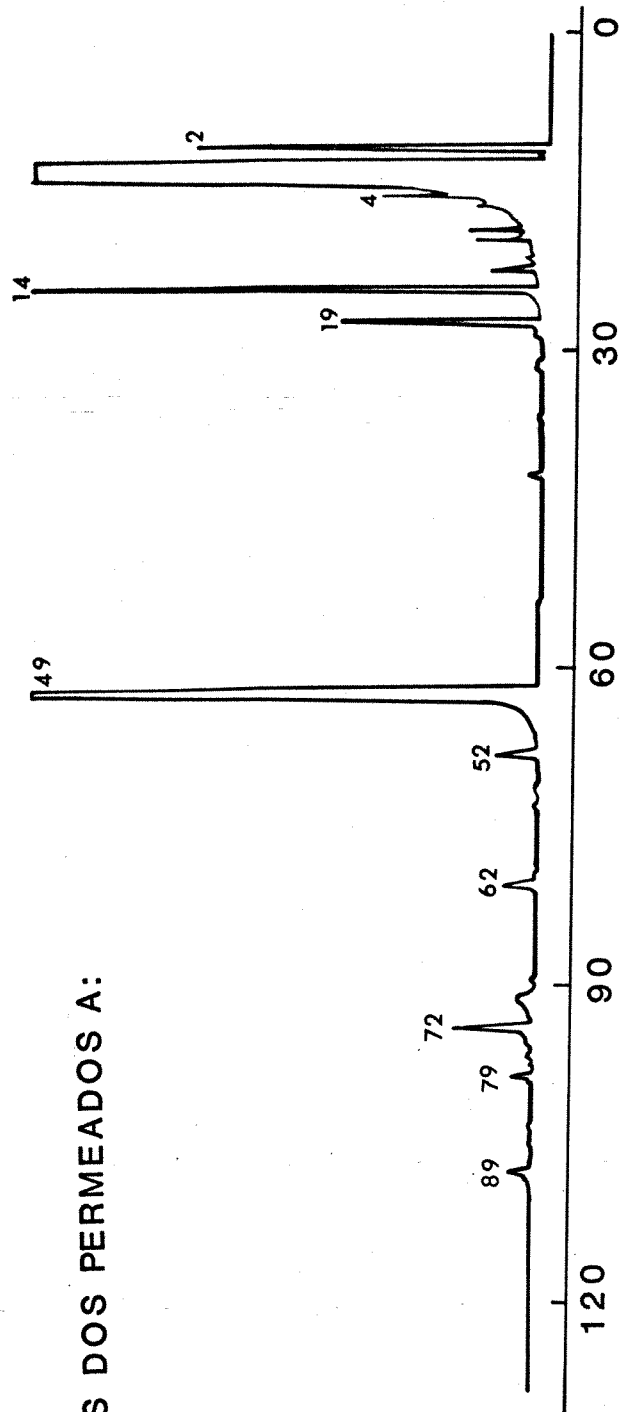
QUADRO 11. Análise do Permeado a 56 kg/cm² Recolhidos em
1/2 e 7 horas.

ANÁLISES	1/2 hora Operação	7 horas Operação
- pH	3,45	3,82
- acidez (ml NaOH, 1N/100ml)	0,10	0,20
- Brix (°Brix)	0	0,5
- sólidos totais (%)	0,031	0,087
- cafeína (%)	0,024	0,1235
- sais (ppm)		
Fe	1	6,1
K	11	11
Mg	0,74	0,57
Ca	0,6	2,0
Na	14	1,2
- açúcares totais		
(% glicose)	-	0,054

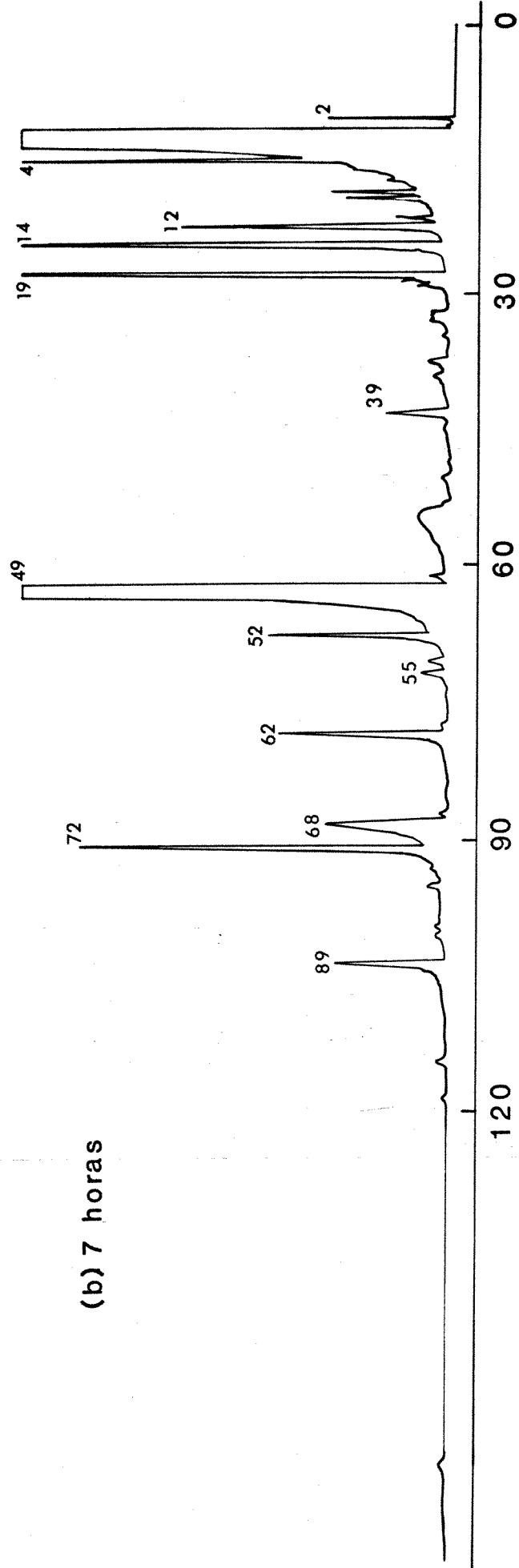
FIGURA 18

CROMATOGRAMA DOS VOLÁTEIS DOS PERMEADOS A:

(a) 1/2 e



(b) 7 horas



QUADRO 12. Análise Comparativa do Extrato de Café Original
e o Concentrado por Osmose Reversa a 800 psi.

ANÁLISES	Amostra Original	Concentrado a 56 kg/cm ² , 12°C
- pH	5,4	5,5
- acidez (ml NaNO, 1N/100ml)	1,15	2,06
- sólidos solúveis (°Brix)	21,2	40
- sólidos totais (%)	16,8	33,60
- cafeína (%)	0,71	1,035
- cinzas	1,564	5,4
- sais (ppm)		perda
Fe	5,8	2,6
K	11,0	11,0
Mg	52,5	0,875
Ca	13,73	0,5
Na	28,25	10
- açúcares totais (% glicose)	2,83	5,31

Figura 19, que nos mostram respectivamente o espaço livre do extrato original concentrado e permeado a 56 kg/cm^2 .

O espaço livre do extrato concentrado, apresenta quase todos os picos do concentrado com maior área, entretanto ocorrem perdas dos picos numerados no cromatograma - do permeado. É interessante observar a presença do pico 14 : na amostra original, era quase inexistente e se sobressai no permeado (inclusive aparece no permeado com outras condições de operação).

4. 3. Avaliação sensorial

Na análise sensorial para sabor, dos 40 provadores, apenas 15 detectaram diferença existente entre os extratos concentrados a 42 e 56 kg/cm^2 a 12°C . Isto indica - que os provadores não foram capazes de perceber uma diferença ao nível de significância de 5%.

No estudo comparativo entre o extrato concentrado por osmose inversa e o extrato original, obteve-se 27 respostas corretas e, portanto, foi constatada diferença significativa ao nível de 5%. Uma avaliação da preferência, indicou que, dos 27 provadores que detectaram corretamente, 20 preferiram o concentrado obtido por osmose inversa a 56 kg/cm^2 a 12°C , o que corresponde a 74%.

Avaliação feita por provadores especializados

PROVADOR 1.	Concentrado a 56 kg/cm^2 e 12°C	Extrato original
	mais limpo	mais amar-
	mais neutro	go
	mais paladar	
	menos amargo	

PROVADOR 2.		Nota
	1. extrato original	4
	2. concentrado a 428 kg/cm^2	3
	3. concentrado a 42 kg/cm^2	6
	4. concentrado a 56 kg/cm^2	6

Em ambas avaliações, o extrato concentrado por osmose inversa a 56 kg/cm^2 foi considerado o de melhor - qualidade.

FIGURA 19

CROMATOGRAMA DOS VOLÁTEIS DO EXTRATO ORIGINAL, CONCENTRADO

E PERMEADO A 56,25 Kg/cm²

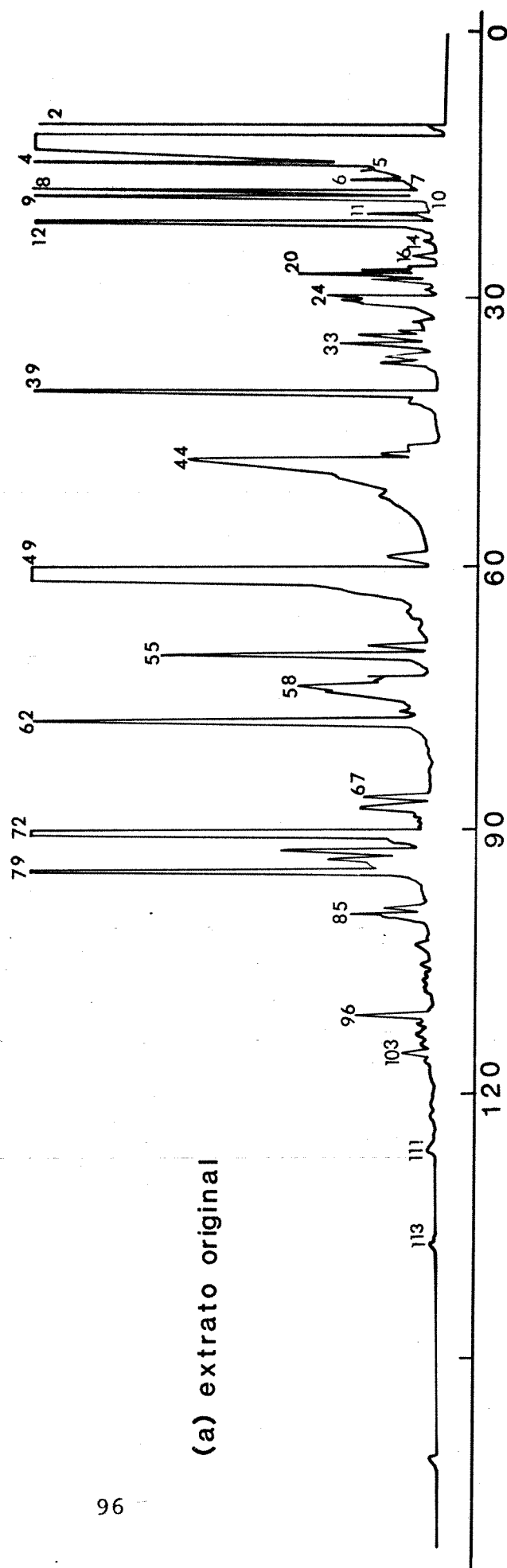
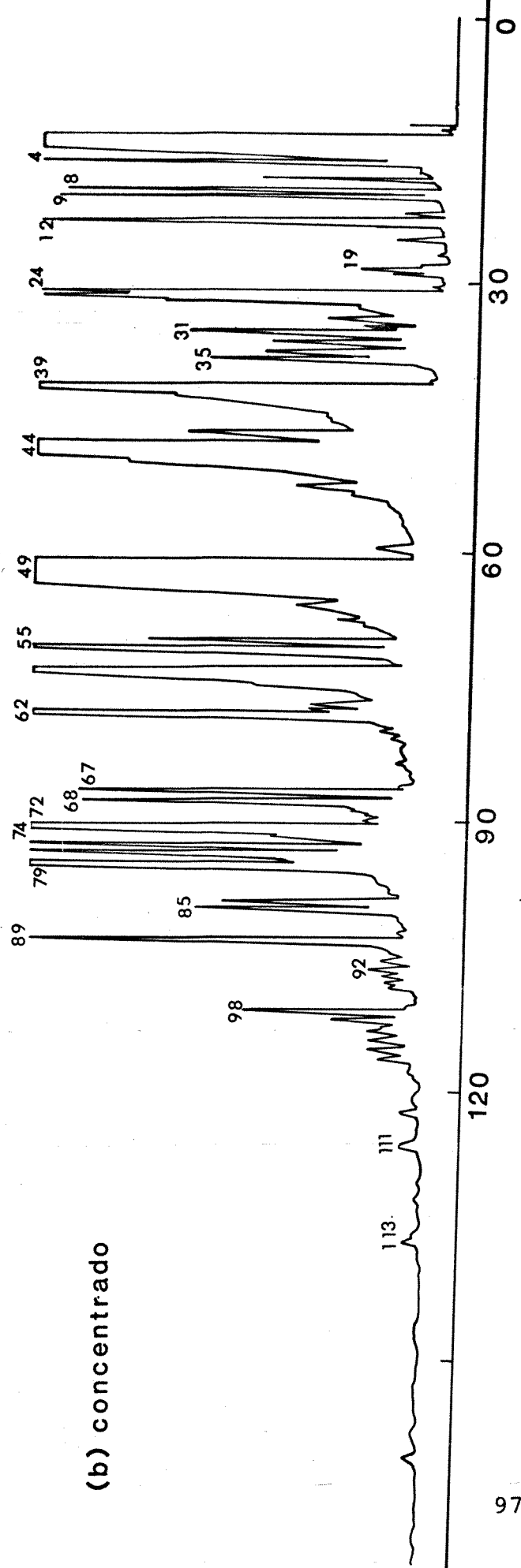
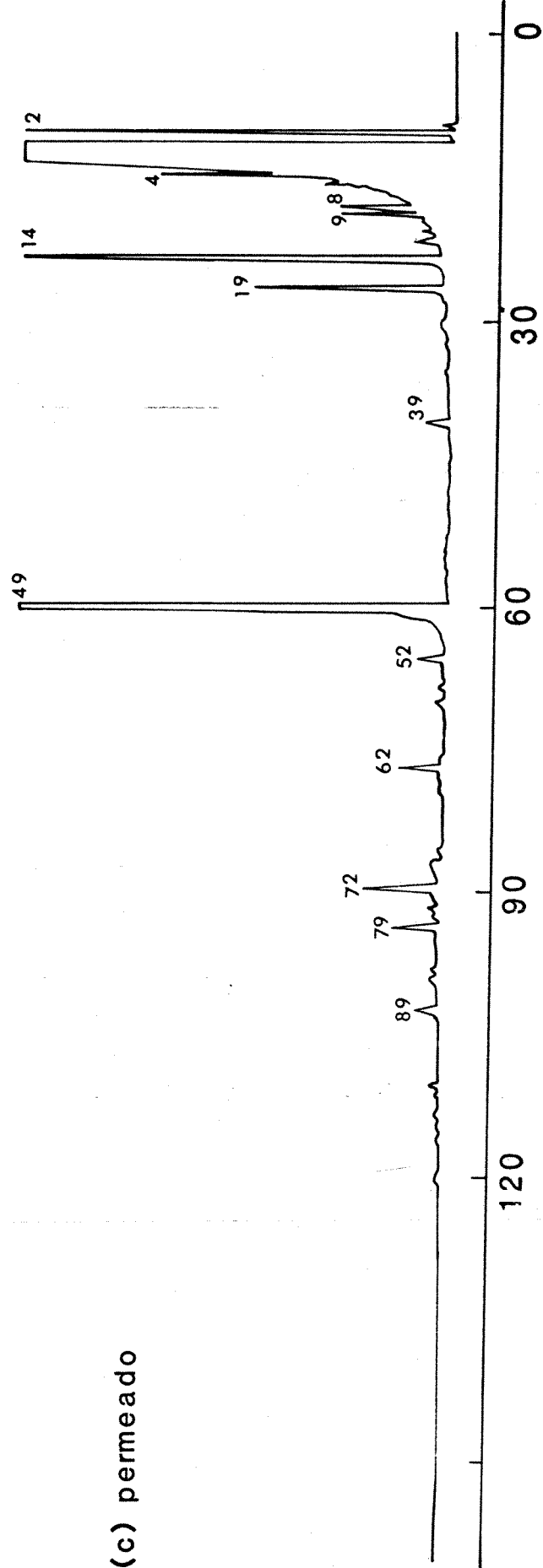


FIGURA 19

(b) concentrado



(c) permeado



4.4. Análise da viscosidade

A análise de viscosidade forneceu os seguintes valores:

Amostra	Viscosidade cP
Amostra original (21°Bx)	2,42
Extrato concentrado à 56 kg/cm ² (36°Brix)	13,1
Extrato concentrado a 42 kg/cm ² (36°Brix)	10,5
Extrato concentrado convencional- te (Sivetz, 1978)	10,1

Observou-se um aumento na viscosidade do extrato de café concentrado por osmose inversa a 56 kg/cm². Supõe-se que este aumento pode ter ocorrido devido à maior retenção de substâncias coloidais e de maior tamanho.

5. CONCLUSÃO

Entre os dois tipos de membrana usadas, a TFC (polieteramida) mostrou ser mais adequada que a ROGA (acetato de celulose) e apresentou como vantagem:

maior capacidade de rejeição

maior resistência mecânica

maior resistência a variações de pH e temperatura

maior facilidade de higienização

A pressão ideal de operação, para a membrana TFC, foi de 56 kg/cm^2 pois forneceu maior capacidade de remoção de água, com menos perda de sólidos solúveis em menor tempo.

Entre as temperaturas usadas, a que melhor resultado forneceu foi a de 12°C quando foram obtidos:

melhor permeação da água

menor perda de sólidos solúveis no permeado

melhor preservação da qualidade do extrato

maior vida útil da membrana

A concentração deve ser feita sem que se perca sólidos no permeado, pois a partir do momento em que sólidos saem no permeado, temos uma redução no rendimento, na

qualidade da bebida e aroma, o que reflete custos e pior qualidade.

Com relação à análise química, as diferenças observadas não foram significativas.

Através da análise sensorial realizada por provadores especializados, o extrato de café concentrado por osmose inversa a 56 kg/cm^2 e 12°C apresentou qualidade superior aos demais extratos sendo predominantes menor acidez e sabor amargo.

6. LITERATURA CITADA

ALTENA, C.V. Cleaning non cellulosic ultrafiltration membranes.

Process Biochemistry. March, 1975.

ANON. Reverse osmosis saves cheese plant US\$ 15489 / year.

Food Engineering (9) 76 e 78, 1975.

ANON. Reverse osmosis today. Process Biochemistry. January /
February: 32-34, 1976.

A.O.A.C. Official methods of analysis of the Association of
Official Agricultural Chemists. 11 ed. Washington, D.C. ,
1970.

ARANA, E.R. Osmosis inversa y su aplicación in alimentos e po
tabilización. Tecnologia de Alimentos. Enero-Febrero ,
1972.

BAXTER, A.G.; BEDNAS, M.E.; MATSURA, T.; SOURIRAJAN, S. Re
verse osmosis concentration of flavor components in apple
juice and grape juice waters. Chemical Engineering Comm.
4: 471- 483, 1980.

BOER, R. Fluidized bed as turbulence promoters in the concen
tration of food liquids by reverse osmosis. Journal of Food
Science. 45: 1522- 1528, 1980.

———, WIT, J.N. e HIDDINK, J. Processing of whey by means of membranes and some application of whey protein concentrate .
Journal of the Society of Dairy Technology 30 (4) 1977.

BRESLAY, B.R. Production of a crystal clear bland tasting protein solution from cheese whey. 70th Annual Meeting of the American Dairy Science Association. January, 1975.

———, AGRANAT, E.A. Hollow fiber ultrafiltration. Chemical Engineering Progress. 71 (12) 74- 80, 1975.

DE BUSSY, WHITMORE. Reverse osmosis: some aspects of industrial water waste treatment. National Engineer. February, 1972.

DEJMECK, P.; FUNETEG, B.; HALLSTROM, B. & WINGE, L. Turbulence promoters in ultrafiltration of whey protein concentrate. Journal of Food Science. 39 (5) 1014, 1974.

FLUID SYSTEMS, U.O.P. Membrane Catalog, 1980.

FOWLER, R.T. Membrane Separation and their application in food technology. Food Technology in Australia, October. 562 - 569, 1970.

FRIEDLANDER, H.Z & RICKLES, R.N. Desalting by reverse osmosis. Chemical Engineering. June, 6: 145- 148, 1966.

GAVA, A. Osmose reversa no processamento de soro de leite. Re
vista Brasileira de Bebidas e Alimentos.

HILL, C.G. & AMUNDSON, C.H. Application of membrane separation
techniques in the food industry. Review paper presented at
June 1973. Meeting of the IFT, Miami, Florida.

I.B.G.E. Anuário Estatístico do Brasil, 1979.

KISSINGER, J.C. & WILLIT, C.O. Preservation of reverse osmosis
membrane from microbial attack. Food Technology 24 (4) 481.
1970.

LACEY, R.E. Membrane separation processes. Chemical Engineering
ing, Sept 4, 1972.

LEIGHTELL, B. Reverse osmosis in the concentration of food.
Process Biochemistry, March: 40- 42, 1972.

LOWE, E.; DURKE, E.L. & MORGAN, A.I. A reverse osmosis unity
for food use. Food Technology 22 (7) 915- 917, 1968.

—————; —————; MERSON, R. L.; IJICHI, K. & CIMINO, S.L.
Egg white concentrated by reverse osmosis. Food Technology.
23 (6) 753- 757, 1969.

MARFAT, P. Incidences des procédés de concentration et de séchage sur la rétention des arômes dans les liquides alimentaires. Bios 9 (1) 27- 34, 1978.

MARSHALL, P.G.; DUNKLEY, W.L. & LOWE, E. Fractionation and concentration of whey by reverse osmosis. Food Technology . 22 (7) 969- 978, 1968.

MATSUURA, T.; BAXTER, A.G. & SOURIRAJAN, S. Studies on reverse osmosis for concentration of fruit juices. Journal of Food Science. 39- 704, 1974.

MATTHEWS, M.E.; AMUNDSON, C.H. & HILL, C.G. Membrane processing in the food industry. Presented at ISAAFIOSEFI. June 4- 6, 1973. Montreal, Canada.

MCDONOUGH, F.E. Whey concentration by reverse osmosis. Food Engineering 40 (3) 124- 27, 1968.

MILES, Laboratory. Clarex. Enzymes Products.

MILLER, E.F. Lowering the cost of reverse osmosis desalting. Chemical Engineering. November 18: 153- 158, 1968.

MORETTI, R.H. Contribuição ao estudo do fracionamento de soro de queijo por ultrafiltração. Campinas, 1973. 82p. Tese (Doutoramento)- Faculdade de Eng. de Alimentos e Agrícola UNICAMP

_____. Desenvolvimento de um reator enzimático ultrafil^{trante} de laboratório. Ciência e Cultura, São Paulo, 27 (7): 497, 1975.

_____. Enriquecimiento de bebidas con proteínas vegetales a nível de planta piloto y industrial; aspectos de su comercialización. II Congreso Avanzado de Tecnología. Bogotá, Colombia, 1975.

_____. Utilização de proteína de soro de queijo como complemento na alimentação básica. I Simpósio Nacional de Medicamentos e Indústrias Farmacêuticas. Câmara dos Deputados, Brasília, 25 de junho de 1975.

_____ & MALASPINA, A. Treatment of whey protein. US Patent Nº 3.896.241, 1974.

MORGAN, A.I.; LOWE, E.; MERSON, R.L. & DURKEE, E.L. Reverse osmosis. Food Technology 19 (12), 1790- 1792, 1965.

PANCUSKA, V. & MLYNARCYK, A. Concentrating caffeine by reverse osmosis. Food Engineering. April: 85- 86, 1974.

PEELER & SITNAI. Reverse osmosis concentration of carbohydrate solution. Journal of Food Science, 39 (1974).

PINTAURO, N. D. Coffee solubilization. Food Technology review number 28. NDC. London, England, 1975.

PORTER, M.C. Selecting the right membrane. Chemical Engineering Progress. 71: 12, 1970.

ROGA REVERSE OSMOSIS LAB UNITY MODEL III. Catalog 1970.

SAMNOR, D.C. & STRINGER, B. The application of membrane process in the treatment of sewage. Process Biochemistry March: 4- 12, 1975.

SIVETZ, M. & DESROSIER, N . Coffee Technology. 1st Edition AVI, Connecticut, 1978.

_____ & FOOTE, H.E. Coffee Processing Technology. 1st edition, AVI, Connecticut, 1963.

TASSAN, C. & RUSSEL, G.F. Sensory and gas chromatographic profiles of coffee beverage headspace volatiles entrained on porous polymer. Journal of Food Science 39: 64, 1974.

THIJSSSEN, M. Concentration processes for liquid foods containing volatile flavor and aroma. Food Technology in Australia, 1975.

UNDERWOOD, J. C. & WILLITS, C.O. Operation of a reverse osmosis plant for the partial concentration of maple sap. Food Technology, 23 (6), 787- 790, 1969.

WATANABE, A. & KIMURA, S. Flux restoration of reverse osmosis membrane by intermittent lateral surface flushing for orange juice processing. Journal of Food Science, 43 985- 988, 1978.

WEBSTER, D.W. Reverse osmosis. Dairy Industries International, March, 1979.

WILLITS, C.O.; UNDERWOOD, J.C. & MERTEN, U. Concentration by reverse osmosis of maple sap. Food Technology, 21. 1: 21-24, 1967.

WOO, A.H.; ELBE, J.H. & AMUNDSON, C.H. Anthocyanin recovery from cranberry pulp waste by membrane technology. Journal of Food Science. 45: 875- 879, 1980.

WUCHERPFENNING. Possibilités d'application de procédés utilisant des membranes pour la stabilisation des vins. Ann. Tech. Agric. 27 (1), 319- 331, 1978.

ANEXO 1

INSTALAÇÕES INDUSTRIAIS DE OSMOSE REVERSA

Nome	Capacidade Galões/dia	Aplicação
Auamem (Argentina)	20,000	Água potável
Aquabaja (México)	50,000	Água potável
Aqua Média	300,000	Água rinsagem eletrônica
Arco Polymers (Pennsylvania)	30,000	Água alimentação caldeira
Beverage Cannery (Florida)	100,000	Água potável
Becker Resources (New México)	432,000	Água alimentação caldeira
Bridgeport Brass (Connecticut)	820,000	Resíduo de acabamento de metal
Bryn Mawr (Florida)	75,000	Água potável
Burbank (California)	18,000	Água alimentação caldeira
Burrourghs (California)	50,000	Água pura
Burrourghs (California)	30,000	Água pura
Cadelco (Chile)*	132,000	Água potável
Coca-Cola (México)	61,000	Refrigerantes
Colorado River Desalting-Project (Arizona) **	73,100,000	Tratamento resíduos de irrigação
Continental Can Company (Wisconsin)	60,000	Água de processamento
Culligen (Ecke Ranch, California)	50,000	Irrigação
D.I.C.A.A.S. (México)	50,000	Água potável
El Dorado (Kirkwood Meadows (California)	50,000	Esgoto
Electra-Tronics (Florida)	6,000	Água potável

Nome	Capacidade Galões/dia	Aplicação
Electricidad de Caracas (Venezuela)*	100,000	Água potável
Escondido (California)	168,000	Esgôto
Florida Keys Aqueduct Authotity (Florida)	1.000,000	Água potável
Fairchild Semiconductor (California)	30,000	Água rinsagem eletrônica
Fairchild Semiconductor (Maine)	120,000	Água super pura
Gasparilha Shores (Florida)	10,000	Água potável
Hill AFB (Utah)	30,000	Água potável
Hughes Aircraf (Arizona)	500,000	Água potável
ITT Semiconductor (Florida)	260,000	Água rinsagem eletrônica
Jedda (Saudi Arabia)*	3,200,000	Água potável de água do mar
Kuwait	4,000	Irrigação
Monolithie Memories (California)	30,000	Água rinsagem eletrônica
Motorola (Arizona)	320,000	Água rinsagem eletrônica
Riegocan (Canary Islands, Spain)*	50,000	Água de processamento
R.D.Nixon Power Plant (Colorado)*	432,000	Torre de resfriamento
Ocean Reef (Florida)	930,000	Água potável
Orange County Water District (California)	5,000,000	Efluente terceiro
Resorts International (Bahamas)	30,000	Água potável de água do mar
Royal Family (Saudi Arabia)*	75,000	Água potável
San Diego Country Estates (California)	225,000	Tratamento esgôto

Nome

Capacidade
Galões/dia

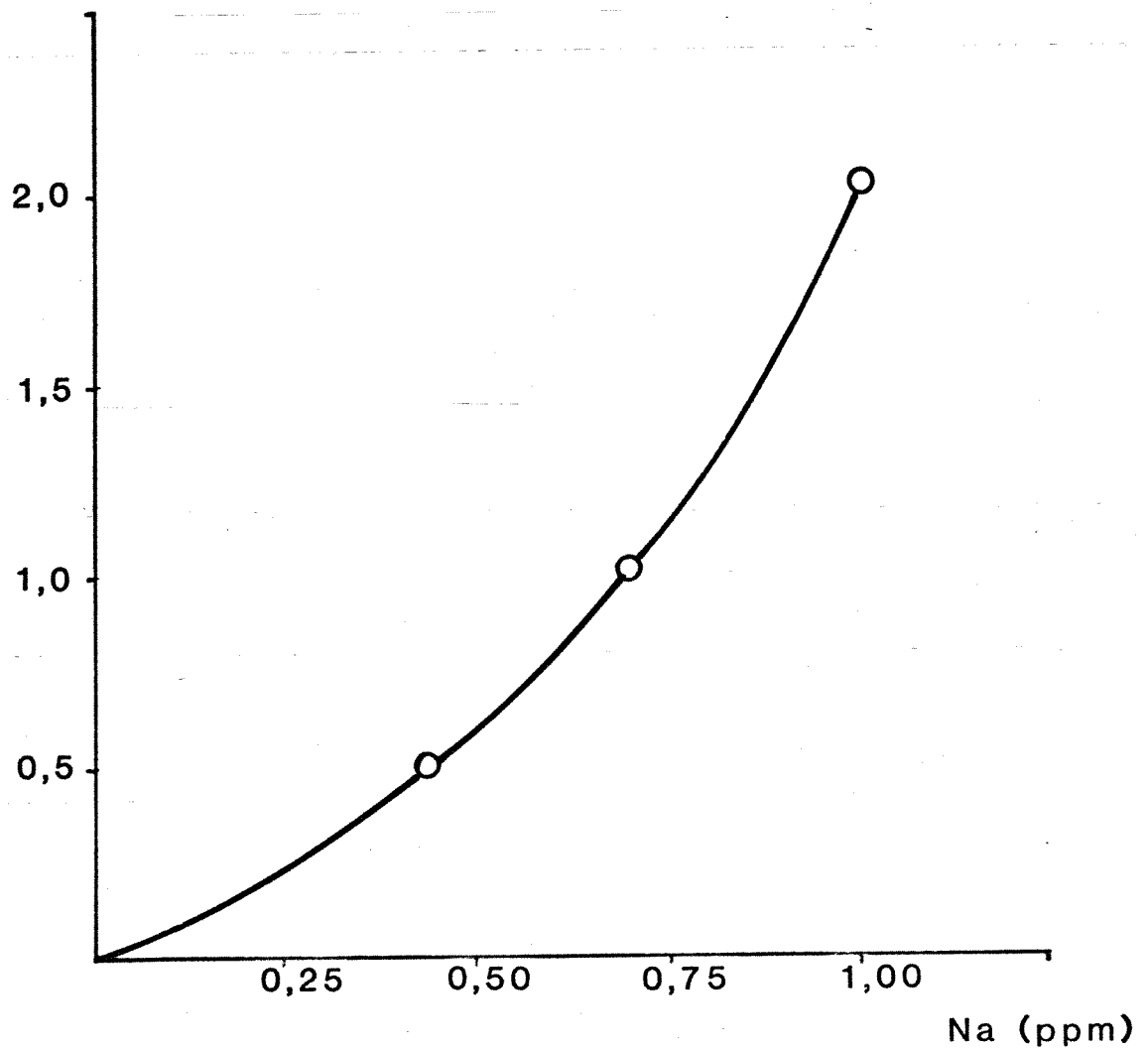
Aplicação

San Diego Gas & Electric (California)	6,000	Água de injeção de turbina a gás
San Diego Gas & Electric (California)	30,000	Água de injeção de turbina a gás
San Diego Gas & Electric (California)	25,000	Água de injeção de turbina a gás
San Juan Power Plant (New México)*	2,300,000	Água residual
South Florida U.M.Y. Camp (Florida)	10,000	Água potável
Spanish Lakes (Florida)	72,000	Água potável
Swedlow (California)	15,000	Água de rinsagem
Spanish Wells (Bahamas)	7,000	Água potável
Texas Instruments-Dallas (Texas)	1,100,000	Água de rinsagem eletrônica
Texas Instruments-Austin (Texas)	58,000	Água de rinsagem eletrônica
Texas Instruments-Lubbock (Texas)	320,000	Água de rinsagem eletrônica
Texas Instruments-Lubbock North (Texas)	115,000	Água de rinsagem eletrônica
Texas Instruments-San Salvador	50,000	Água de rinsagem eletrônica
Texas Tech University (Texas)	144,000	Água alimentação de caldeira
Upjohn Company (Michigan)	120,000	Água alimentação de caldeira
West Virginia University (West Virg.)	60,000	Drenagem de mina ácida
Warren Petroleum (Texas)	110,000	Água de alimentação de caldeira
Warren Petroleum (Texas)	20,000	Água de alimentação de caldeira

ANEXO 2

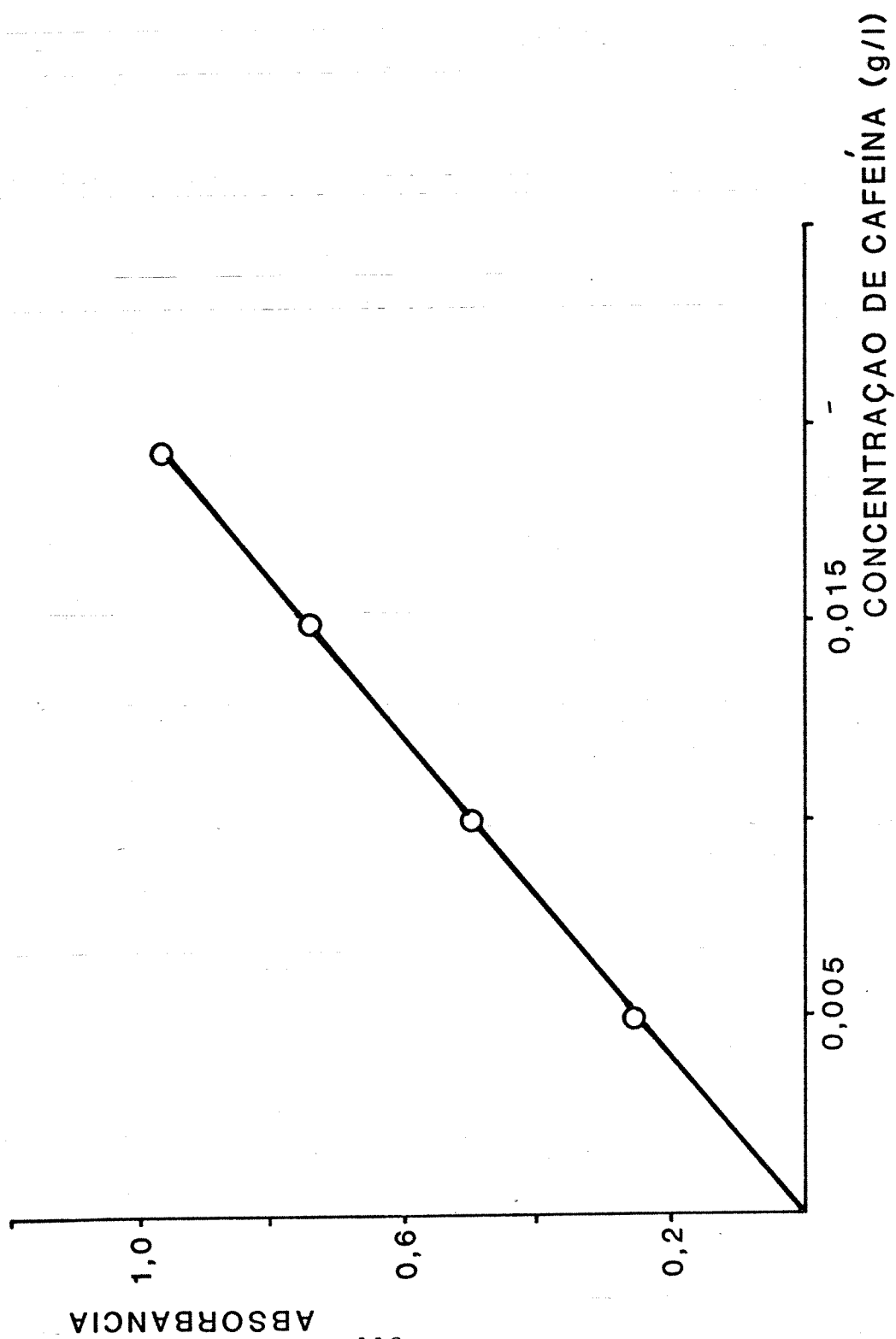
ABSORBANCIA

(emissao)



CURVA PADRAO DO Na

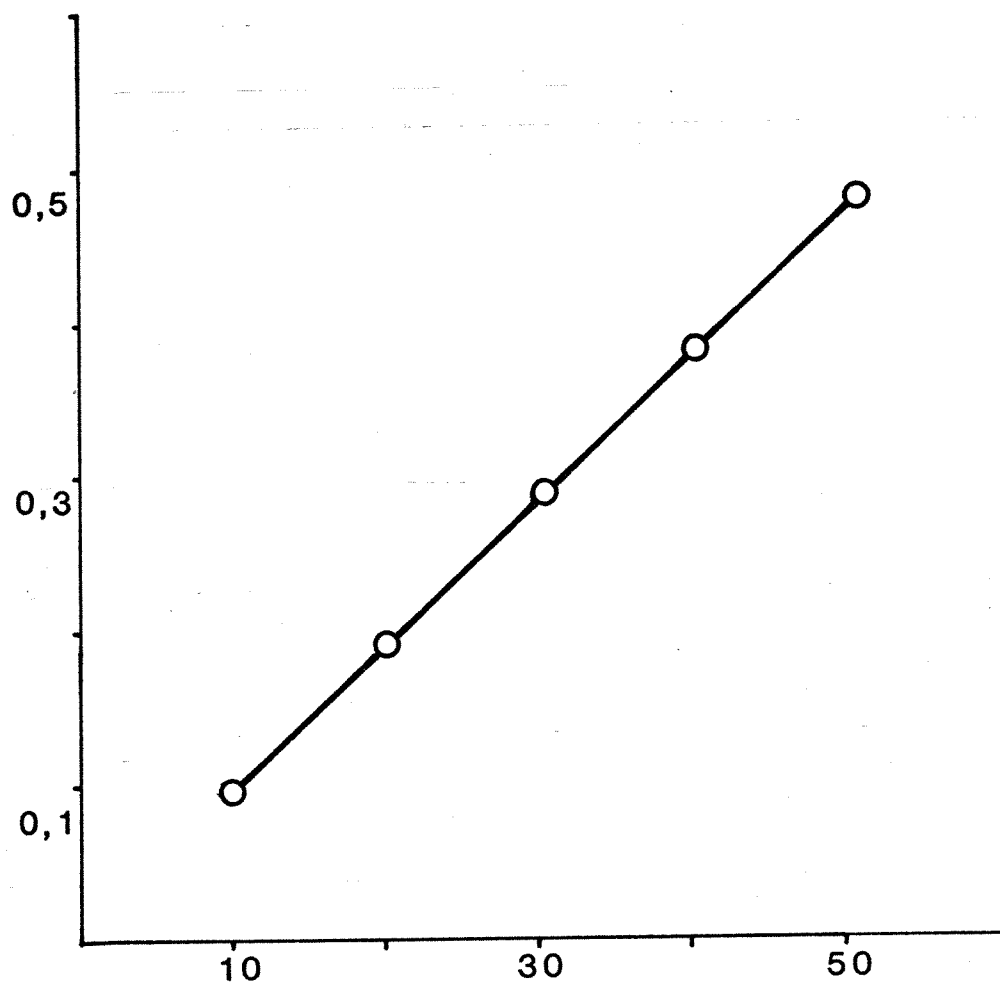
ANEXO 3



CURVA PADRAO PARA CAFEÍNA

ANEXO 4

ABSORBANCIA



GLUCOSE (micrograma)

CURVA PADRAO DA GLUCOSE

Método Antrona Sulfurica
113