

Lenilton Santos Soares

**PERVAPORAÇÃO PARA RECUPERAÇÃO DE COMPOSTOS
ORGÂNICOS VOLÁTEIS DO RESÍDUO DO
PROCESSAMENTO DE OSTRAS (*Crassostrea gigas*)**

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Marco Di Luccio

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz

Florianópolis/SC

2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Soares, Lenilton Santos
PERVAPORAÇÃO PARA RECUPERAÇÃO DE COMPOSTOS
ORGÂNICOS VOLÁTEIS DO RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DE
OSTRAS (*Crassostrea gigas*) / Lenilton Santos Soares
; orientador, Marco Di Luccio, coorientador,
Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz, 2017.
147 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis,
2017.

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. Pervaporação. 3.
Compostos orgânicos voláteis. 4. HS-SPME. 5. Água de
cozimento de ostras. I. Di Luccio, Marco. II.
Fritz, Alcilene Rodrigues Monteiro. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Título.

**“PERVAPORAÇÃO PARA RECUPERAÇÃO DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS DO RESÍDUO DO
PROCESSAMENTO DE OSTRAS (*Crassostrea gigas*)”**


Por

Lenilton Santos Soares

Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Alimentos**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.



Prof. Dr. Marco Di Luccio
Orientador



Profa. Dra. Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz
Coorientadora



Prof. Dr. Bruno Augusto Mattar Carciofi
Coordenador

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Marco Di Luccio



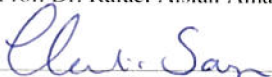
Prof. Dr. Marcio Antonio Mazutti



Prof. Dr. Rafael Aislan Amaral



Profa. Dra. Cintia Marangoni



Profa. Dra. Claudia Sayer



Prof. Dr. Jose Carlos Cunha Petrus

Florianópolis, 08 de maio de 2017.

Este trabalho é dedicado aos meus
sobrinhos Luna e Luis Eduardo.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina, em nome do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos, por oferecer a estrutura necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais José Luiz e Terezinha Soares por toda assistência, dedicação e carinho prestado.

Ao Dr. Marco Di Luccio e a Dr^a. Alcilene Monteiro pela orientação e paciência durante o período do doutorado.

À Fernanda Fidler pela amizade e toda ajuda prestada até aqui, à Ana Carolina por toda dedicação durante os experimentos, ao Leandro Nandi pela amizade e auxílio durante as análises e ao Diego Mayer pelo auxílio nas rotinas de programação.

Aos meus amigos Marieli de Lima, Marta Zotarelli, Marco Toledo, Giovana, Lucas, Leonardo e em especial a Natalli Granzotto e Mariana Carginin pela força durante este importante período.

Aos meus amigos da pós-graduação Guilherme, Alessandra, Ana Frabetti, Barbara, Jhony, Manu, Juliano, Evertan, Glaucia, Ricardo, Denise, Jade, Edilberto, Gustavo, Kátia, Bruno, Marina, Daniela e Jaqueline por todos os momentos compartilhados.

À todos que fazem parte do PROFI e LABSEM pela boa convivência no dia a dia.

Aos demais colegas e professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

À CAPES e ao CNPQ pelo auxílio financeiro e concessão da bolsa.

À todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

“Julgue seu sucesso pelas coisas que
você teve que renunciar para
conseguir.”
(Dalai Lama)

RESUMO

Ostras (*Crassostrea gigas*) são ricas em compostos orgânicos voláteis, que compõem o aroma característico do produto, e quando processadas parte desses compostos aromáticos são transferidos para água de cozimento. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o processo de pervaporação para recuperar os compostos orgânicos voláteis da água de cozimento de ostras. Bateladas de 7 kg de ostras frescas foram limpas em água corrente, em seguida cozidas a 100 °C por 10 minutos, para a abertura das conchas. A água do cozimento foi resfriada à temperatura ambiente, e congelada a -18 °C até a determinação dos compostos orgânicos voláteis por microextração em fase sólida do *headspace* (HS-SPME) e dos ensaios de pervaporação. Para o HS-SPME foi avaliado o melhor recobrimento da fibra e foram otimizadas, a partir de um planejamento experimental fatorial rotacional completo 2³ e quadruplicata no ponto central, a temperatura de extração, o tempo de extração e o tempo de dessorção. A fibra recoberta com polidimetilsiloxano e carboxeno (PDMS/CAR) apresentou o melhor desempenho com relação a área total dos compostos extraídos. A temperatura de extração e tempo de dessorção apresentaram efeito significativo negativo ($p < 0,05$), o tempo de absorção não apresentou efeito neste mesmo nível de significância e foi determinado que os componentes estudados no processo de pervaporação seriam o triclorometano, hexanal, benzaldeído e 1-octen-3-ol. Em seguida, foi realizada pervaporação, em estado estacionário dos compostos orgânicos voláteis da solução real de água de cozimento de ostras, e em regime transiente de solução modelo contendo 10 mg mL⁻¹ de triclorometano, hexanal, benzaldeído e 1-octen-3-ol. Para a solução real de água de cozimento de ostras, os componentes triclorometano e hexanal sofreram pouca influência da temperatura de alimentação, enquanto o benzaldeído e o 1-octen-3-ol apresentaram maiores fatores de enriquecimento em temperaturas de 30 °C e 40 °C. Os componentes estudados apresentaram maiores fatores de enriquecimento em pressões de permeado intermediárias, dentre as estudadas. Sendo assim, o processo de pervaporação apresentou-se como uma alternativa para a recuperação de compostos orgânicos voláteis na indústria de alimentos.

Palavras-chave: pervaporação, compostos orgânicos voláteis, HS-SPME, água de cozimento de ostras.

ABSTRACT

Oysters (*Cassostrea gigas*) are rich in volatile organic compounds, which compose the characteristic aroma of the product, and when processed part of these aromatic compounds are transferred to boiling water. Therefore, the aim of this work was to evaluate to recover the volatile organic compounds by pervaporation process from boiling water of oyster. 7 kg fresh oysters were cleaned in water, then cooked at 100 °C for 10 minutes, to shucked shells. Boiling water was cooled to room temperature, and frozen at 18 °C until determination of the volatile organic compounds by solid phase microextraction of the headspace (HS/SPME) and the pervaporation tests. For the HS/SPME the best coating of the fiber was evaluated and were optimized, from a complete experimental rotational factorial design 2³ and quadruplicate at the central point, the extraction temperature, the extraction time and the desorption time. Fiber coated with polydimethylsiloxane and carboxene (PDMS/CAR) presented the best performance in relation to the total area of the extracted compounds. The extraction temperature and the desorption time had a significant negative effect ($p < 0.05$), the extraction time had no effect at this same level of significance and it was determined that the components studied in the pervaporation process would be trichloromethane, hexanal, benzaldehyde and 1-octen-3-ol. Then, the steady-state pervaporation of the volatile organic compounds of the actual boiling water of oysters solution was carried out and, in a transient solution of the model solution containing 10 mg mL⁻¹ of trichloromethane, hexanal, benzaldehyde and 1-octen-3-ol. For the actual solution of oyster cooking water, trichloromethane and hexanal components had low influence on feed temperature, while benzaldehyde and 1-octen-3-ol showed higher enrichment factors at temperatures of 30 °C and 40 °C. The components studied presented higher enrichment factors at intermediate permeate pressures, among those studied. Thus, the pervaporation process was presented as an alternative for the recovery of volatile organic compounds in the food industry.

Keywords: pervaporation, volatile organic compounds, HS-SPME, boiling water of oysters.

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Processos de separação de gases e vapores através de membranas.	36
Tabela 2.2 – Materiais utilizados em membranas de pervaporação.	43
Tabela 2.3 – Perfil de compostos orgânicos voláteis de ostras encontrados na literatura.	51
Tabela 2.4 – Trabalhos publicados sobre recuperação de compostos orgânicos voláteis por pervaporação.	54
Tabela 3.1 – Dados do DCCR para otimização do HS-SPME.	69
Tabela 3.2 – Caracterização físico química da água de cozimento de ostras.	70
Tabela 3.3 – Matriz do planejamento experimental com respostas em termos de área total dos picos obtidos da extração dos compostos voláteis por HS/SPME da solução real de água de cozimento de ostras.	74
Tabela 3.4 – Perfil de compostos orgânicos voláteis nas etapas do processamento de ostras obtidos por HS/SMPE com $T_{\text{abs}} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{abs}} = 30\text{ min}$ e $t_{\text{des}} = 30\text{ min}$	79
Tabela 4.1 – Condições de processo para validação do aparato experimental.	91
Tabela 4.2 – Valores de velocidade média e número de Reynolds local médio no escoamento interno na célula de pervaporação para as diferentes condições de processo.	102
Tabela 5.1 – Condições que serão utilizadas durante o processo.	108
Tabela 5.2 – Energia de ativação aparente dos compostos orgânicos voláteis em membrana composta de PDMS.	116
Tabela 5.3 – Coeficientes de determinação do ajuste do modelo aos dados experimentais na pervaporação em regime transiente.	126
Tabela B1 – Pressão de saturação (Pa) dos componentes triclorometano, hexanal, benzaldeído e 1-octen-3-ol em diferentes temperaturas.	133
Tabela B2 – Propriedades de transporte componentes triclorometano, hexanal, benzaldeído e 1-octen-3-ol na vazão de alimentação de $1,5\text{ L min}^{-1}$ e temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$	133
Tabela B3 – Propriedades físico-químicas componentes triclorometano, hexanal, benzaldeído e 1-octen-3-ol.	133
Tabela C1 – Coeficientes de determinação do ajuste do modelo aos dados experimentais na pervaporação em regime transiente.	147

Lista de Figuras

Figura 2.1- Evolução da produção de ostras comercializadas por Santa Catarina.	34
Figura 2.2 – Esquema simplificado do processo de pervaporação.	37
Figura 2.3 – Representação do modelo sorção-difusão.	37
Figura 2.4 – Efeito da concentração de alimentação de aroma da água de cozimento do caranguejo marrom no fluxo de permeado em estado estacionário.	47
Figura 2.5 – Esquema da técnica de SPME.	49
Figura 3.1 – Fluxograma do processamento de ostras.	65
Figura 3.2 – Eficiência do recobrimento das fibras HS-SPME com relação à área total de compostos orgânicos voláteis identificados.	71
Figura 3.3 – Eficiência do recobrimento das fibras HS-SPME com relação ao número total de compostos orgânicos voláteis identificados.	72
Figura 3.5 – Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) dos parâmetros HS-SPME em relação a área total dos picos identificados.	76
Figura 3.6 – Curva de calibração do padrão interno 1-hexanol.	78
Figura 4.1 – Suporte contendo a membrana de pervaporação.	88
Figura 4.2 – Diagrama esquemático do aparato experimental: 1- Banho termostático; 2- Condensador; 3- Tanque de alimentação; 4- Bomba de circulação; 5- Módulo da membrana; 6- Rotâmetro; 7- Cristalizadores; 8- Válvula agulha; 9 – Bomba de vácuo; 10- Sensores de temperatura; 11- Sensor de pressão.	89
Figura 4.3 – Aparato experimental do processo de pervaporação: 1- Banho termostático; 2- Condensador; 3- Tanque de alimentação; 4- Bomba de circulação; 5- Módulo da membrana; 6 - Bomba de vácuo; 7- Cristalizadores; 8- Sensor de pressão.	90
Figura 4.4 – Representação esquemática do módulo de pervaporação.	91
Figura 4.5 – Efeito da temperatura sobre o fluxo de água pura (● dados experimentais, - ajuste) e água de cozimento de ostras (○ dados experimentais, --- ajuste) na vazão de 1,5 L min ⁻¹ e pressão de permeado de 700 Pa.	94
Figura 4.6 – Efeito da pressão de permeado sobre o fluxo de água (●) e água de cozimento de ostras (○) na vazão de 1,5 L min ⁻¹ e temperatura da alimentação de 20 °C.	95
Figura 4.7 – Efeito da vazão de alimentação sobre o fluxo de água de cozimento de ostras (○) na pressão de permeado de 700 Pa e temperatura da alimentação de 20 °C.	97

Figura 4.8 – Perfil do número de Reynolds nas vazões de 0,5 L min ⁻¹ (a) 1,5 L min ⁻¹ (b) e 2,5 L min ⁻¹ no interior da célula de pervaporação na temperatura de 30 °C.....	98
Figura 4.9 – Linhas de corrente do escoamento nas vazões de 0,5 L min ⁻¹ (a) 1,5 L min ⁻¹ (b) e 2,5 L min ⁻¹ no interior da célula de pervaporação na temperatura de 30 °C.....	100
Figura 4.10 – Escoamento de água de cozimento de ostras em vazões acima de 1,5 L min ⁻¹	103
Figura 5.1 – Efeito da temperatura de alimentação sobre o fluxo de (a) triclorometano, (b) hexanal, (c) benzaldeído e (d) 1-octen-3-ol a 700 Pa e 1,5 L min ⁻¹	114
Figura 5.2 – Efeito da temperatura de alimentação no fator de enriquecimento dos compostos voláteis na vazão de alimentação de 1,5 L min ⁻¹ e pressão de permeado de 700 Pa.	117
Figura 5.3 – Efeito da pressão de permeado no fluxo dos compostos voláteis na vazão de alimentação de 1,5 L min ⁻¹ e temperatura de alimentação de 30 °C.	119
Figura 5.4 – Efeito da pressão de permeado no fator de enriquecimento dos compostos voláteis na vazão de alimentação de 1,5 L min ⁻¹ e temperatura de 30 °C.....	120
Figura 5.5 – Evolução temporal da fração molar de hexanal (a), benzaldeído (b) e 1-octen-3-ol (c) na corrente de permeado em diferentes temperaturas e na pressão de permeado de 700 Pa.	121
Figura 5.6 - Evolução temporal da fração molar de hexanal (a), benzaldeído (b) e 1-octen-3-ol (c) na corrente de permeado em diferentes pressões de permeado e na temperatura de 50°C.	124
Figura A1 – Curvas de calibração dos padrões externos triclorometano (a), hexanal (b), benzaldeído (c) e 1-octen-3-ol (d).	131
Figura C1 - Evolução temporal da fração molar de hexanal na temperatura de alimentação de 30 °C (a), 40 °C (b) e 50 °C, em diferentes pressões de permeado.	135
Figura C2 - Evolução temporal da fração molar de hexanal na pressão de permeado de 700 Pa (a), 1050 Pa (b) e 1400 Pa, em diferentes temperaturas de alimentação.	137
Figura C3 - Evolução temporal da fração molar de benzaldeído na temperatura de alimentação de 30 °C (a), 40 °C (b) e 50 °C, em diferentes pressões de permeado.....	139
Figura C4 - Evolução temporal da fração molar de benzaldeído na pressão de permeado de 700 Pa (a), 1050 Pa (b) e 1400 Pa, em diferentes temperaturas de alimentação.	141

Figura C5 - Evolução temporal da fração molar de 1-octen-3-ol na temperatura de alimentação de 30 °C (a), 40 °C (b) e 50 °C, em diferentes pressões de permeado.	143
Figura C6 - Evolução temporal da fração molar de 1-octen3-ol na pressão de permeado de 700 Pa (a), 1050 Pa (b) e 1400 Pa, em diferentes temperaturas de alimentação.	145

Sumário

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	27
1.1. Objetivo Geral	29
1.2. Objetivos Específicos	29
1.3. Estrutura do Trabalho	30
1.4. Referências Bibliográficas	31
CAPÍTULO 2. REVISÃO DE LITERATURA.....	34
2.1. Moluscos Bivalves	34
2.2. Processos de Separação por Membrana	35
2.3. Fundamentos do Processo de Pervaporação.....	36
2.4. Membranas de Pervaporação.....	41
2.5. Efeito da Temperatura no Processo de Pervaporação.....	43
2.6. Efeito da Pressão do Permeado	45
2.7. Efeito da Concentração da Alimentação	46
2.8. Caracterização de Compostos Orgânicos Voláteis por HS-SPME. 48	
2.9. Perfil de Voláteis em Ostras por HS/SPME	50
2.10. Considerações Sobre o Estado da Arte.....	53
2.11. Referências Bibliográficas	56
CAPÍTULO 3. CARACTERIZAÇÃO DO PERFIL DE COMPOSTOS VOLÁTEIS EM PRODUTOS E SUBPRODUTOS DO PROCESSAMENTO DE OSTRAS	63
3.1. Introdução.....	63
3.2. Material e Métodos.....	64
3.2.1. Água de Cozimento de Ostras	64
3.2.2. pH.....	66
3.2.2.3. Sólidos Solúveis Totais	66
3.2.2.4. Cinzas.....	66
3.2.2.5. Sólidos Totais	67
3.2.2.7. Turbidez	67
3.2.3. Perfil de Compostos Orgânicos Voláteis.....	68
3.3. Resultados e Discussão	70
3.4. Conclusões Parciais.....	84
3.5. Referências Bibliográficas	84
CAPÍTULO 4. INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSO DURANTE A PERVAPORAÇÃO DE ÁGUA PURA E ÁGUA DE COZIMENTO DE OSTRAS.....	87

4.1. Introdução	87
4.2. Material e Métodos	88
4.2.1. Ensaio de Pervaporação.....	88
4.2.2. Aparato Experimental	89
4.3. Resultados e Discussão	93
4.3.1. Influência da temperatura de alimentação durante o processo de pervaporação.....	93
4.3.2. Influência da pressão de permeado durante o processo de pervaporação.....	95
4.3.3. Influência da vazão de alimentação durante o processo de pervaporação.....	96
4.4. Conclusões parciais.....	104
4.5. Referências Bibliográficas	105
CAPÍTULO 5. RECUPERAÇÃO DE AROMAS DA ÁGUA DE COZIMENTO DE OSTRAS POR PERVAPORAÇÃO	107
5.1. Introdução	107
5.2. Material e Métodos	108
5.2.1. Ensaio de pervaporação.....	108
5.2.2. Determinação da concentração dos componentes na água de cozimento durante o processo de pervaporação em estado estacionário	109
5.2.3. Modelagem da pervaporação em estado estacionário	110
5.2.4.1. Determinação da concentração dos componentes em solução modelo de água de cozimento durante o processo de pervaporação em regime transiente	112
5.2.4.2. Modelagem do processo de pervaporação em regime transiente para solução modelo de água de cozimento de ostras.	112
5.3. Resultados e Discussão	113
5.3.1. Influência da temperatura no processo de pervaporação em estado estacionário.	113
5.4. Conclusões parciais.....	126
5.5. Referências Bibliográficas	127
CAPÍTULO 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	129
6.1. Conclusões	129
6.2. Sugestões para trabalhos futuros	130
Anexo A – Curvas de calibração dos componentes da solução modelo.....	131

Anexo B – Propriedades físico-químicas e de transporte dos compostos orgânicos voláteis.....	133
Anexo C – Propriedades físicas, termodinâmicas e de transporte dos compostos orgânicos voláteis.....	135

DIAGRAMA CONCEITUAL DO TRABALHO

PERVAPORAÇÃO PARA RECUPERAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS DO RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DE OSTRAS

Por quê?

- A recuperação de compostos orgânicos voláteis por processos convencionais necessitam de alta demanda energética.
- Os voláteis podem sofrer danos pelo processamento térmico.
- Complexidade na separação de soluções multicomponentes contendo azeótropos.
- A maioria dos trabalhos envolvendo o processo de pervaporação estão focados na desidratação soluções álcool/água e álcool/álcool.

O que está sendo feito:

- Há poucos trabalhos na literatura sobre recuperação de aromas a partir de águas de processamento de produtos marinhos.
- Há muitos trabalhos sobre recuperação e desidratação de álcoois e desenvolvimento de novas membranas para melhorar a separação de soluções contendo álcoois.

Hipótese da pesquisa:

É possível obter boa seletividade e alto fluxo na separação de compostos orgânicos voláteis de uma solução real de água de processamento de ostras por pervaporação por meio do controle das variáveis de processo.

Método científico:

- Otimização dos parâmetros de análise de concentração de compostos orgânicos voláteis na água de cozimento de ostras.
- Validação da unidade experimental com base nos resultados obtidos na literatura.
- Pervaporação de compostos orgânicos voláteis da água de cozimento de ostras em diferentes condições de processo.

Respostas:

- Definição do melhor recobrimento da fibra, temperatura de absorção, tempo de absorção e tempo de desorção para a microextração em fase sólida do *headspace*.
- Identificação dos componentes majoritários dos voláteis da água de cozimento
- Determinação da seletividade, permeância e fator de separação dos compostos de interesse.
- Energia de ativação aparente para o fluxo.
- Resistência à transferência de massa dos componentes majoritários através da membrana.
- Melhores condições operacionais para a recuperação dos voláteis de interesse.

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

Os aromas constituem em um dos parâmetros importantes para determinar a aceitação dos alimentos, e por conseguinte, influenciam consideravelmente na escolha do consumidor. Aromas de fontes naturais são misturas de centenas de compostos orgânicos voláteis, normalmente presentes em baixas concentrações, que podem alcançar níveis de traços (DAWIEC et al., 2015). Boa parte desses são perdidos durante etapas de processamento de alimentos, principalmente quando um tratamento térmico é aplicado para remoção de água ou controle da qualidade microbiológica. Devido à baixa concentração dos compostos de aromas na solução ou alimento, a definição da técnica de extração dos compostos para sua identificação ou quantificação é uma etapa decisiva durante os estudos sobre o perfil de compostos orgânicos voláteis presentes nas mais diversas soluções.

A microextração em fase sólida (SPME) tem sido amplamente aplicada para extrair e determinar o perfil de compostos presentes em amostras de alimentos (FIGOLI et al., 2010; GÓMEZ-ARIZA et al., 2006; LV et al., 2012; SILVA et al., 2015; WESCHENFELDER et al., 2015) por ser um método livre de solvente e de fácil aplicação.

Os compostos orgânicos voláteis são usualmente separados na maior parte em processos térmicos, que incluem a destilação sob pressão reduzida ou destilação a vapor. Entretanto, esses processos possuem custo energético elevado, mas são muito utilizados devido à grande quantidade de plantas industriais existentes (FALBO et al., 2016). A principal desvantagem dos processos térmicos é a grande perda dos compostos orgânicos voláteis ou a sua degradação causada por uma série de reações químicas (PEREIRA et al., 2005).

Esta situação requer o uso de métodos inovadores que permitam a separação dos compostos sob condições mais brandas e com alta eficiência. A pervaporação pode tornar-se uma técnica alternativa a estes processos, devido a seu potencial econômico, às suas condições operacionais brandas, projeto modular, alta seletividade, e menor consumo de energia (MAFI et al., 2014), características intrínsecas dos processos de separação com membranas.

Dentre as aplicações do processo de pervaporação estão o controle da poluição, pela remoção de compostos orgânicos contaminantes de águas (ALIABADI; AROUJALIAN; RAISI, 2012; ALMEIDA, 2007; KUJAWA; CERNEAUX; KUJAWSKI, 2015), recuperação de álcoois (CHAI et al., 2015; TOTH; MIZSEY, 2015; WU et al., 2015),

recuperação de aromas ou compostos orgânicos voláteis de soluções aquosas diluídas (GÓMEZ-ARIZA et al., 2006; MARTÍNEZ; SANZ; BELTRÁN, 2011; MARTÍNEZ; SANZ; BELTRÁN, 2013), dentre outros.

No Brasil, a região Sul é a maior produtora de ostras, tendo como destaque o Estado de Santa Catarina. A produção de ostras, seja por sua extração em bancos naturais ou da implantação de estruturas de cultivo, é uma fonte de renda importante para a economia de muitas comunidades pesqueiras espalhadas ao longo da costa brasileira (OSTRENSKY; BORGUETTI; SOTO, 2008).

Uma das etapas mais importantes do processamento de ostras é o desconchamento, que é realizado pela imersão das ostras na água fervente ou na aplicação de vapor para facilitar a abertura das conchas, reduzindo também a carga microbiana presente nesse organismo (SOARES et al., 2015). A água de cozimento deste produto apresenta um elevado potencial tecnológico, por ser rica em compostos orgânicos voláteis, os quais podem ser recuperados para serem aplicados como matéria-prima em outros processos. Entretanto, este efluente é descartado na sua totalidade.

Assim, estudos que visem recuperar os aromas presentes neste efluente apresentam grande potencial científico e tecnológico. Até o momento não foram encontrados estudos sobre o perfil de compostos orgânicos voláteis ou sobre a aplicação dos processos de separação para recuperação de compostos presentes em água de cozimento de ostras.

Os estudos disponíveis na literatura estão focados na recuperação dos compostos orgânicos voláteis da água de cozimento de mexilhões, por osmose inversa e eletrodialise (CROS et al., 2004) água de cozimento do caranguejo das neves (CHA; CADWALLADER; BAEK, 1993) por destilação a vapor e água de cozimento do caranguejo marrom por pervaporação (MARTINEZ; SANZ; BELTRAN, 2014; MARTÍNEZ; SANZ; BELTRÁN, 2011; MARTÍNEZ; SANZ; BELTRÁN, 2013). Após recuperados, estes compostos podem ser aplicados para reforçar o aroma de produtos processados tais como kani-kama, lasanhas prontas para consumo, caldos em cubo, sopas, dentre outros, podendo receber a designação de “aroma natural”, uma vez que será recuperado da fonte original por meio de um processo físico.

A partir das informações acima citadas, justifica-se o desenvolvimento de estudos de recuperação de compostos orgânicos voláteis, por pervaporação, da água de cozimento de ostras.

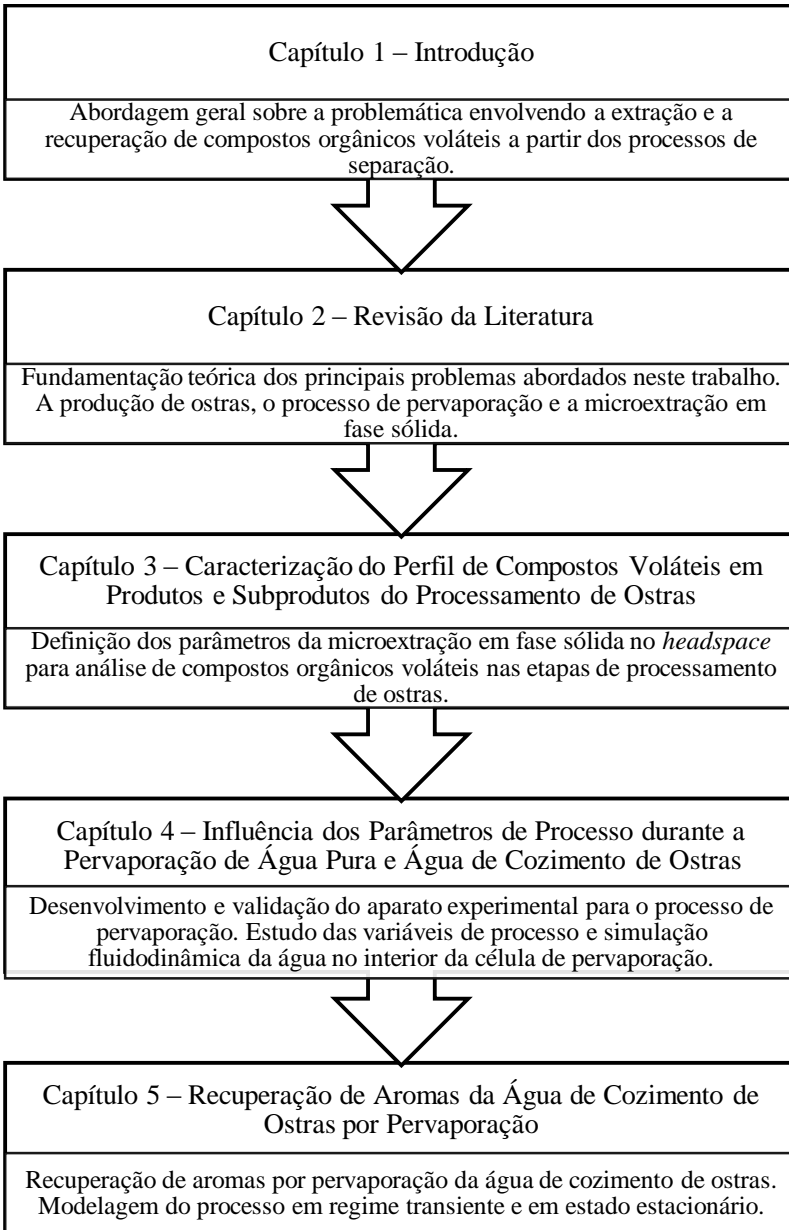
1.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a aplicação do processo de pervaporação para recuperar os compostos orgânicos voláteis da água de cozimento de ostras através de uma membrana composta de polidimetilsiloxano (PDMS).

1.2. Objetivos Específicos

- a. Determinar o melhor recobrimento da fibra para a microextração em fase sólida por headspace (HS/SMPE) dos aromas de ostra, e otimizar os parâmetros temperatura de absorção, tempo de absorção e temperatura de desorção para o HS/SPME, acoplado a cromatografia gasosa com detector de espectrômetro de massas (GC/MS).
- b. Determinar o perfil dos compostos orgânicos voláteis e componentes majoritários presentes na água de cozimento de ostras por microextração por HS/SPME em cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (GC/MS).
- c. Desenvolvimento e validação do aparato experimental do processo de pervaporação.
- d. Avaliar a influência dos parâmetros vazão de alimentação, temperatura de alimentação e pressão do permeado sobre o fluxo e seletividade da membrana na solução real de água de cozimento de ostras.
- e. Avaliar a influência dos parâmetros vazão de alimentação, temperatura de alimentação, concentração na alimentação e pressão do permeado sobre o fluxo e seletividade da membrana na solução modelo de água de cozimento de ostras.
- f. Modelagem e simulação do processo de pervaporação em regime transiente em solução modelo de água de cozimento de ostras.

1.3. Estrutura do Trabalho



1.4. Referências Bibliográficas

ALIABADI, M.; AROUJALIAN, A.; RAISI, A. Removal of styrene from petrochemical wastewater using pervaporation process. **Desalination**, v. 284, p. 116–121, 2012.

ALMEIDA, K. M. **Aplicação dos Processos de Pervaporação e Fenton para Remoção de Estireno e Reuso de Água de Processo**. [s.l.] Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia - COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro., 2007.

ALVES, A.; SANTOS, D.; WINCKLER DA COSTA, S. Síntese Informativa da Maricultura 2015. v. 52403, [s.d.].

CHA, Y. J.; CADWALLADER, K. R.; BAEK, H. H. Volatile Flavor Components in Snow Crab Cooker Effluent and Effluent Concentrate. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 3, p. 525–530, maio 1993.

CHAI, L. et al. Pervaporation separation of ethanol–water mixtures through B-ZSM-11 zeolite membranes on macroporous supports. **Journal of Membrane Science**, v. 491, p. 168–175, 2015.

CROS, S. et al. Electrodialysis Desalination and Reverse Osmosis Concentration of an Industrial Mussel Cooking Juice: Process Impact on Pollution Reduction and on Aroma Quality. **Journal of Food Science**, v. 69, n. 6, p. C435–C442, 31 maio 2004.

DAWIEC, A. et al. Mathematical modeling of sorption step in pervaporative aroma compounds recovery from the multicomponent solution. **Chemical Engineering Science**, v. 129, p. 78–90, 2015.

FALBO, F. et al. Organic/organic mixture separation by using novel ECTFE polymeric pervaporation membranes. **Polymer**, v. 98, p. 110–117, 2016.

FIGOLI, A. et al. Evaluation of pervaporation process of kiwifruit juice by SPME-GC/Ion Trap Mass Spectrometry. **Desalination**, v. 250, n. 3, p. 1113–1117, 2010a.

FIGOLI, A. et al. Evaluation of pervaporation process of kiwifruit juice by SPME-GC/Ion Trap Mass Spectrometry. **Desalination**, v. 250, n. 3, p. 1113–1117, 2010b.

GÓMEZ-ARIZA, J. L. et al. Use of multiple headspace solid-phase

microextraction and pervaporation for the determination of off-flavours in wine. **Journal of Chromatography A**, v. 1112, n. 1, p. 133–140, 2006.

KUJAWA, J.; CERNEAUX, S.; KUJAWSKI, W. Removal of hazardous volatile organic compounds from water by vacuum pervaporation with hydrophobic ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 474, p. 11–19, 2015.

KUJAWSKA, A. et al. Influence of downstream pressure on pervaporation properties of PDMS and POMS based membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 159, p. 68–80, 2016.

LV, H.-P. et al. Aroma characterisation of Pu-erh tea using headspace-solid phase microextraction combined with GC/MS and GC-olfactometry. **Food Chemistry**, v. 130, n. 4, p. 1074–1081, 2012.

MAFI, A. et al. A comparative study on the free volume theories for diffusivity through polymeric membrane in pervaporation process. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 15, p. n/a--n/a, 2014.

MARTINEZ, R.; SANZ, M. T.; BELTRAN, S. Pervaporation investigation of recovery of volatile compounds from brown crab boiling juice. **Food Science and Technology International**, v. 20, n. 7, p. 511–526, 2014a.

MARTINEZ, R.; SANZ, M. T.; BELTRAN, S. Pervaporation investigation of recovery of volatile compounds from brown crab boiling juice. **Food Science and Technology International**, v. 20, n. 7, p. 511–526, 1 out. 2014b.

MARTÍNEZ, R.; SANZ, M. T.; BELTRÁN, S. Concentration by pervaporation of representative brown crab volatile compounds from dilute model solutions. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 1, p. 98–104, 2011.

MARTÍNEZ, R.; TERESA SANZ, M.; BELTRÁN, S. Concentration by pervaporation of brown crab volatile compounds from dilute model solutions: Evaluation of PDMS membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 428, p. 371–379, 2013.

OSTRENSKY, A.; BORGUETTI, J. R.; SOTO, D. **Aquicultura no Brasil – O desafio é crescer**. Brasília: [s.n.].

PEREIRA, C. C. et al. Aroma compounds recovery of tropical fruit juice by pervaporation: membrane material selection and process evaluation.

Journal of Food Engineering, v. 66, n. 1, p. 77–87, 2005a.

PEREIRA, C. C. et al. Aroma compounds recovery of tropical fruit juice by pervaporation: membrane material selection and process evaluation. **Journal of Food Engineering**, v. 66, n. 1, p. 77–87, 2005b.

RAISI, A.; AROUJALIAN, A.; KAGHAZCHI, T. Multicomponent pervaporation process for volatile aroma compounds recovery from pomegranate juice. **Journal of Membrane Science**, v. 322, n. 2, p. 339–348, 2008.

SILVA, G. C. et al. Method development by GC–ECD and HS-SPME–GC–MS for beer volatile analysis. **Food Chemistry**, v. 167, p. 71–77, 2015.

SOARES, L. S. et al. Evaluation of CO₂ absorption and desorption rate in oysters (*Cassostrea gigas*) using the soluble gas stabilisation method. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 50, n. 5, p. 1089–1094, maio 2015.

TOTH, A. J.; MIZSEY, P. Methanol removal from aqueous mixture with organophilic pervaporation: Experiments and modelling. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 98, p. 123–135, 2015.

VALENTÍNYI, N.; CSÉFALVAY, E.; MIZSEY, P. Modelling of pervaporation: Parameter estimation and model development. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, n. 1, p. 174–183, 2013.

WESCHENFELDER, T. A. et al. Concentration of aroma compounds from an industrial solution of soluble coffee by pervaporation process. **Journal of Food Engineering**, v. 159, p. 57–65, 2015.

WU, H. et al. Acetone–butanol–ethanol production using pH control strategy and immobilized cells in an integrated fermentation–pervaporation process. **Process Biochemistry**, v. 50, n. 4, p. 614–622, 2015.

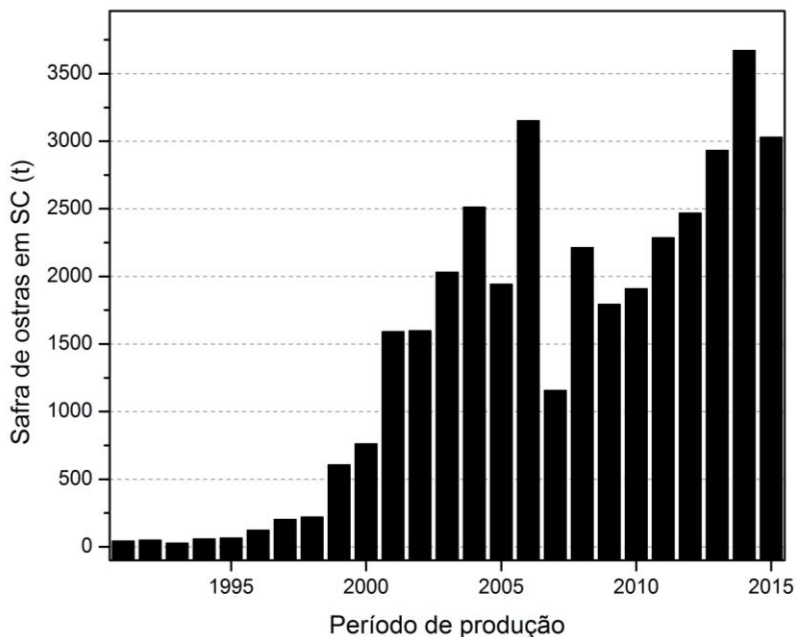
ZHANG, Y.; BENES, N. E.; LAMMERTINK, R. G. H. Performance study of pervaporation in a microfluidic system for the removal of acetone from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1342–1347, jan. 2016.

CAPÍTULO 2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Moluscos Bivalves

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, em 2014, a produção nacional de ostras, mexilhões e vieiras foi de 22.092 t, sendo que 98% dessa produção (21.554 t) são oriundos do estado de Santa Catarina. Neste ano de 2014, a produção catarinense de ostras (*Crassostrea gigas*) foi de 3.670 t, o que representou recorde estadual de produção. Já em 2015, a produção catarinense deste molusco foi de 3.030 t, tendo como destaque, a cidade de Florianópolis, responsável por pouco mais de 70% (2.187,8 t). Na Figura 2.1 é mostrada a evolução na produção de ostras nos últimos 24 anos, no estado de Santa Catarina (ALVES; SANTOS; COSTA, 2016).

Figura 2.1- Evolução da produção de ostras comercializadas por Santa Catarina.



Fonte: Adaptado de Alves, Santos e Costa (2016)

A alta produção catarinense pode indicar um aumento no processamento de ostras e outros moluscos bivalves. Durante o

processamento, um tratamento térmico, a vapor ou em água fervente (100 °C por 10–15 minutos), é realizado visando a abertura das conchas e ao mesmo tempo reduzir a carga microbiana inicial destes moluscos (SOARES et al., 2015).

No decorrer do tratamento térmico, parte dos compostos orgânicos voláteis presentes nas ostras são transferidos para água, gerando um efluente rico em aromas que podem ser recuperados para aplicações posteriores por diferentes processos de separação, tais como a destilação, extração por solvente, extração supercrítica e pervaporação, dentre outros.

Dentre os processos anteriormente citados para recuperação dos compostos orgânicos voláteis da água de cozimento, a pervaporação mostra-se uma técnica interessante por utilizar baixas pressões e temperaturas moderadas. Em estudos anteriores apresentou resultados promissores na recuperação de compostos orgânicos de água de cozimento de caranguejo marrom (MARTÍNEZ; SANZ; BELTRÁN, 2011; MARTÍNEZ; SANZ; BELTRÁN, 2013), bebidas a base de frutas (FIGOLI et al., 2010; PEREIRA et al., 2005; RAISI; AROUJALIAN; KAGHAZCHI, 2008) e café (WESCHENFELDER et al., 2015).

2.2. Processos de Separação por Membrana

Os processos de separação por membranas são uma alternativa aos métodos clássicos de separação e alguns, como a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa, já são usados corriqueiramente em muitas indústrias. Na Tabela 2.1 são mostrados os principais processos de separação por membrana de gases e vapores aplicados atualmente.

Tabela 2.1 – Processos de separação de gases e vapores através de membranas.

Processos de separação por membrana	Alimentação/ Permeado	Força motriz	Membrana	Aplicações
Pervaporação	Líquido/Vapor	Gradiente de pressão de vapor	densa	Separação de misturas líquidas
Permeação de vapor	Vapor/Vapor	Gradiente de potencial químico	densa	Separação de misturas de vapor ou vapor/gás
Separação de gases	Gás/gás	Gradiente de pressão hidrostática	densa ou porosa	Separação de gás
Destilação por membrana	Líquido/Vapor	Gradiente de pressão de vapor	porosa	Água ultrapura, concentração de soluções

Fonte: Kujawski (2000).

O transporte através da membrana é caracterizado pela diferença de potencial químico entre os lados da alimentação e do permeado, e pode ser simbolizado pelos gradientes de concentração, pressão, potencial elétrico ou pressão de vapor, sendo o último, a força motriz do processo de pervaporação (HABERT et al., 2006).

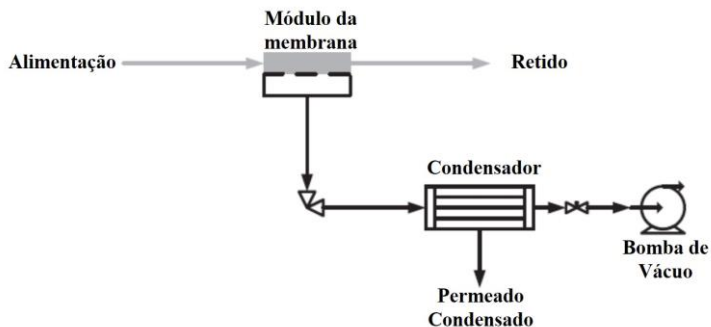
A pervaporação é um processo promissor para a recuperação de compostos orgânicos voláteis quando comparado aos clássicos de separação, como a destilação, o qual ocorre geralmente em altas temperaturas, que podem causar mudanças físicas ou químicas no aroma dos alimentos (RIZVI, 2013).

2.3. Fundamentos do Processo de Pervaporação

A pervaporação é um processo de separação por membranas no qual misturas líquidas são fracionadas devido à sua vaporização parcial através de uma membrana não porosa. Ao contrário de outros processos de separação por membrana, na pervaporação ocorre mudança de fase. Na pervaporação, a força motriz do processo é o gradiente de potencial químico, que neste caso é descrito como gradiente de pressão parcial de

vapor dos componentes na solução. Na Figura 2.2 é mostrada a representação do processo de pervaporação.

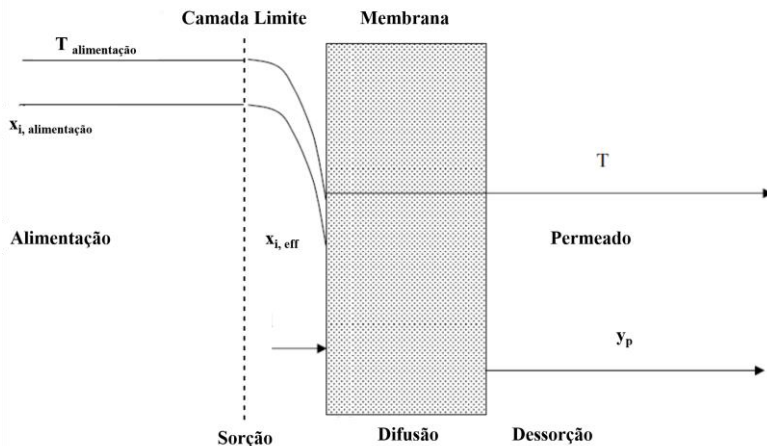
Figura 2.2 – Esquema simplificado do processo de pervaporação.



Fonte: Adaptado de Basile, Figoli e Khayet (2015).

A separação ocorre devido à diferença de afinidade físico-química entre o material da membrana e os componentes presentes na alimentação, e à diferença de mobilidade entre os compostos através do material da membrana. O transporte dos solutos através de uma membrana de pervaporação pode ser descrito pelo modelo de solução-difusão (WIJMANS & BAKER, 1995), como mostrado na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Representação do modelo sorção-difusão.



Fonte: Adaptado de Nunes e Peinemann (2001).

Este modelo descreve o transporte de massa de um fluido através de uma membrana densa como:

$$\text{Permeabilidade (P)} = \text{Solubilidade (S)} \times \text{Difusividade (D)} \quad 2.1$$

A solubilidade é um parâmetro termodinâmico, que pode ser definido como a quantidade de um componente sorvido pela membrana em condições de equilíbrio, ao contrário da difusividade que é um parâmetro cinético, que quantifica a taxa de permeação de um componente através da membrana. Isto pode ser descrito como:

$$J_i = - L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad 2.2$$

Em que J_i é o fluxo de componente i $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, L_i é a permeabilidade do componente i $\text{mol m}^{-2} \text{Pa s}^{-1}$ e $\frac{d\mu_i}{dx}$ é o gradiente de potencial químico do componente i .

O potencial químico pode ser expresso como:

$$d\mu_i = RT \ln(\gamma_i x_i) + v_i dp \quad 2.3$$

Em que γ_i é o coeficiente de atividade do componente i , x_i é a fração molar do componente i , v_i é o volume molar do componente i (m^3/mol) e p é a pressão (Pa).

No processo de pervaporação, o fluxo pode ser expresso por:

$$J_i = - \frac{D_{im}}{\delta} \nabla c_i \quad 2.4$$

Em que ∇c_i é o gradiente de concentração molar sobre a membrana (mol/m^3), δ é a espessura da membrana (m) e D_{im} é a difusividade Fickiana de i na membrana (m s^{-1}).

Simplificando a Equação 2.4, obtém-se:

$$J_i = - \frac{D_{im}}{\delta} (c_{im}^f - c_{im}^p) \quad 2.5$$

Em que c_{im}^f e c_{im}^p são as concentrações do componente i no interior da membrana no lado da alimentação e no lado do permeado (mol m^{-3}), respectivamente.

A concentração no interior e na interface da membrana, pode ser obtida pela Lei de Henry:

$$c_{im} = S_{im} p_i \quad 2.6$$

Em que S_{im} é o coeficiente de adsorção ou solubilidade ($\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$), uma medida da quantidade do componente sorvido pela membrana nas condições de equilíbrio e p_i é a pressão parcial do componente i na interface (Pa).

A equação resultante é a representação clássica do mecanismo de solução-difusão:

$$J_i = \frac{S_{im} D_{im}}{L} (p_i^f - p_i^p) \quad 2.7$$

Em que $(p_i^f - p_i^p) = \Delta p_i$ é a diferença de pressão parcial através da membrana, que é calculada por:

$$p_i^f = x_i \gamma_i p_i^{\text{vap}} \quad 2.8$$

$$p_i^p = y_i p^p \quad 2.9$$

Em que x_i é a fração molar do componente i na alimentação multicomponente, γ_i é o coeficiente de atividade na temperatura T (K), p_i^{vap} (Pa) é a pressão de vapor do componente i puro na temperatura T , y_i é a fração molar do componente i no permeado, e p^p é a pressão total do permeado (Pa).

Em soluções com baixa concentração de solutos orgânicos o coeficiente de atividade do componente i pode ser aproximado ao coeficiente de atividade do componente i em diluição infinita para o lado da alimentação. A água pura apresenta o mesmo comportamento tornando possível considerar o coeficiente de atividade da água e sua fração molar igual a 1 (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001). Os coeficientes de atividade para os componentes presentes na solução

em diluição infinita podem ser estimados pelo método de contribuição de grupos UNIFAC (UNIQUAC Functional group Activity Coefficients) (FREDENSLUND; GMEHLING; RASMUSSEN, 1977) ou obtidos na literatura.

Devido à dificuldade em se determinar os parâmetros S_{im} e D_{im} isoladamente, e aplicando as Equações 2.8 e 2.9, reescreve-se a Equação 2.7 da seguinte forma (MARTÍNEZ; SANZ; BELTRÁN, 2011):

$$J_i = Q_{OV,i} (x_i \gamma_i p_i^{\text{vap}} - y_i p^p) = k_{bl,i} \rho (x_i - x_i^m) = Q_{M,i} (p_i^m - y_i p^p) \quad 2.10$$

Em que $Q_{OV,i}$ é a permeância do componente i ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$), $k_{bl,i}$ é o coeficiente de transferência de massa na camada limite líquida (m s^{-1}), ρ é a densidade do líquido da alimentação (kg m^{-3}), x_i^m é a fração molar do componente i na interface membrana/líquido, $Q_{M,i}$ é a permeância na membrana ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$), p_i^m é a pressão parcial de vapor do componente i na interface membrana/líquido (Pa), determinada a partir da equação de Antoine.

De acordo com o modelo das resistências em série (LIU; DICKSON; CÔTÉ, 1996), e sabendo que o coeficiente de difusão na fase gasosa é muito maior que na fase líquida, assume-se que a resistência do lado do permeado pode ser negligenciada, pois admite-se que o mecanismo de transporte envolvido no processo é dominado pelo transporte de massa na camada limite de concentração na corrente de alimentação (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001). Portanto, a transferência de massa através da membrana pode ser descrita por:

$$\frac{1}{Q_{OV,i}} = \frac{1}{Q_{M,i}} + \frac{1}{Q_{L,i}} = \frac{1}{Q_{M,i}} + \frac{\gamma_i p_i^{\text{vap}}}{\rho k_{bl,i}} \quad 2.11$$

Em que o termo $\frac{\gamma_i p_i^{\text{vap}}}{\rho}$ é o fator de conversão para expressar a força motriz em termos de pressão parcial ao invés de concentração. A permeância do componente i $Q_{OV,i}$ pode ser obtida experimentalmente medindo-se o fluxo de permeado e a concentração do componente i no permeado. O coeficiente de transferência de massa da camada limite líquida ($k_{bl,i}$) pode ser estimado a partir da correlação de Sherwood em

temos dos número de Reynolds e Schmidt para o módulo placa/quadro (DOTREMONT et al., 1994; MARTÍNEZ; SANZ; BELTRÁN, 2011).

$$Sh = \frac{k_{bl,i} d_h}{D_{i,\text{água}}} = 1,62 Re^{\frac{1}{3}} Sc^{\frac{1}{3}} \left(\frac{d_h}{L}\right)^{\frac{1}{3}} \quad 2.12$$

$$Re = \frac{\rho v d_h}{\mu} \quad 2.13$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho d_h} \quad 2.14$$

Em que d_h é o diâmetro hidráulico (m), L é a medida característica para o módulo (m), definido por Dotremont et al. (1994), ρ é a densidade do fluido (kg m^{-3}), v é a velocidade do fluido (m s^{-1}), μ é a viscosidade dinâmica do fluido (Pa s) e $D_{i,\text{água}}$ é o coeficiente de difusão do componente i em água ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) que pode ser estimado pela correlação de Wilke-Chang, quando a solução de estudo for em diluição infinita (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001).

Para a pervaporação de soluções orgânicas diluídas, a resistência à transferência de massa da camada limite apresenta o mesmo comportamento descrito no modelo de resistências em série (JI; SIKDAR; HWANG, 1994).

Combinando as Equações 2.10 a 2.14 é possível realizar a etapa de modelagem e simulação do processo de pervaporação em estado estacionário, bem como determinar os parâmetros que regem os mecanismos de transporte de massa através da membrana.

2.4. Membranas de Pervaporação

As membranas utilizadas na pervaporação são normalmente membranas poliméricas densas ou microporosas assimétricas. Estas últimas permitem um fluxo elevado, em combinação com uma seletividade elevada e, portanto, um elevado índice de separação (HABERT et al, 2006). A seletividade de uma membrana de pervaporação é calculada como um fator de separação adimensional α .

Para misturas binárias, com os componentes i e j , o fator de separação pode ser descrito como:

$$\alpha_{A,B} = \frac{y_i / x_i}{y_j / x_j} \quad 2.15$$

Em que y_i e y_j são as composições de i e j do permeado, e x_i e x_j são as composições na alimentação ou retido. Essas composições podem ser descritas em termos de fração molar, fração mássica ou fração volumétrica.

Embora o fator de separação seja utilizado para descrever a pervaporação, Baker, Wijmans e Huang (2010) apontam que seu uso pode resultar em erros de interpretação. Uma melhor definição para este processo seria utilizar o fator de enriquecimento, que é representado como a razão entre a fração (molar ou mássica) do componente i do lado do permeado (y_i) e a fração do componente i na alimentação (x_i).

$$\beta_i = \frac{y_i}{x_i} \quad 2.16$$

Um dos fatores que podem interferir no desempenho de separação durante a pervaporação é o polímero que constitui a membrana. Para estudos de recuperação de compostos voláteis, membranas à base de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) têm sido bastante utilizadas (MARTÍNEZ; SANZ; BELTRÁN, 2013; SUN; LI; XU, 2013; BERLO; VANKELECOM; BRUGGEN, 2011) devido à elevada seletividade e permeabilidade aos solventes orgânicos. Alguns exemplos de materiais utilizados na fabricação de membranas de pervaporação são apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Materiais utilizados em membranas de pervaporação.

POLÍMERO	ESTRUTURA
Poli(dimetilsiloxano) (PDMS)	$(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-)_n$
Poli(vinilmetilsiloxano) (PVMS)	$(-\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Si}(\text{CH}_3)-\text{O}-)_n$
Copolímero de acrilonitrila-butadieno (NBR)	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-)_n$
Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)	$(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$
Poli(etileno) (PE)	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$
Poli(octenâmero)	$(-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-)_n$
Poli(bisfenoxifosfazeno) (BPOP)	$(-\text{N}=\text{P}((-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)_2)-)_n$
Copolímero poliéter-b-poliamida (PEBA)	$(-\text{C}(=\text{O})-\text{PA}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}-\text{PE}-\text{O}-)_n$
Poliuretano (PU)	$(-\text{CONHR}'\text{NHCOORO}-)_n$

Fonte: Peng et al. (2003).

2.5. Efeito da Temperatura no Processo de Pervaporação

No processo de pervaporação, o transporte de massa é dependente da temperatura e pode ser descrito por expressões do tipo Arrhenius:

$$P = P_0 e^{-\frac{E_p}{RT}} = S \cdot D \quad 2.17$$

Em que P é o coeficiente de permeabilidade ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$), P_0 é o fator pré-exponencial de permeação ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$), E_p é a energia de ativação para a permeação (kJ mol^{-1}), T é a temperatura (K) e R é a constante universal dos gases ($\text{kPa m}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

As taxas de sorção (S) e difusão (D) dos componentes que permeiam são influenciadas pela temperatura. Assim, alguns autores investigaram a influência da temperatura sobre o processo de pervaporação para a recuperação de compostos de aroma. Os coeficientes de solubilidade e difusão também são relacionados com a temperatura por expressões do tipo Arrhenius (PEREIRA et al., 2006).

$$S_i = S_0 e^{\frac{\Delta H_{si}}{RT}} \quad 2.18$$

$$D_i = D_0 e^{-\frac{E_{D_i}}{RT}} \quad 2.19$$

Em que S_0 e D_0 representam a solubilidade e a difusão em um estado de referência (fatores pré-exponenciais), ΔH_{si} é o calor de sorção (kJ mol^{-1}), E_{D_i} é a energia de ativação na difusão (kJ mol^{-1}) (JAIN; ATTARDE; GUPTA, 2015; LIU et al., 2015).

Baseando-se nas Equações 2.18 – 2.20, P_0 e E_P podem ser descritos como:

$$P_0 = S_0 \cdot D_0 \quad 2.21$$

$$E_P = \Delta H_{si} + E_D \quad 2.22$$

A força motriz para o processo de pervaporação é dependente da temperatura, uma vez que tanto a pressão do vapor quanto o coeficiente de atividade dos componentes que permeiam aumentam à medida que a temperatura aumenta. Portanto, como o fluxo através da membrana é descrito pelos mecanismos de sorção e difusão, pode-se dizer que:

$$J_i(T) = J_{i,0} e^{-\frac{E_{ap}}{RT}} \quad 2.23$$

Em que $J_{i,0}$ ($\text{mol/ m}^2 \text{ s}$) é o fator pré-exponencial (ou fator de frequência) e E_{ap} é a energia de ativação aparente do componente (kJ/mol). Esses parâmetros são determinados a partir do ajuste desta equação aos dados experimentais (SCHWAAB & PINTO, 2007).

Em muitos casos, é realizado o ajuste linear em termos de $\ln J$ vs $1/T$, porém o uso desta relação tem sido bastante discutido, e sempre que possível deve ser evitado, devido à forte dependência ao correlacionar estes dois parâmetros, o que pode interferir na precisão dos parâmetros que serão estimados. A fim de minimizar este efeito, a reparametrização da equação de Arrhenius pode ser realizada, inserindo uma temperatura de referência.

$$J_i(T) = J_{i,0, \text{ref}} \exp \left[-\frac{E_{ap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \right] \quad 2.24$$

Em que $J_{i,0,\text{ref}}$ é o fluxo de permeação específico ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) na temperatura de referência T_{ref} (K). A introdução da temperatura de referência para a equação de Arrhenius permite a redução do parâmetro de correlação, refinando precisão dos parâmetros ajustados (ESPIE & MACCHIETTO, 1988).

A temperatura de referência é geralmente definida como uma temperatura média adequada dos dados experimentais analisados. Veglio et al. (2001) sugeriram o uso da média inversa:

$$T_{\text{ref}} = \frac{1}{NE} \sum_{i=1}^{NE} \frac{1}{T_i} \quad 2.25$$

A mesma relação descrita anteriormente foi utilizada por Weschenfelder et al. (2015) para descrever o comportamento do fluxo da solução industrial de café com a temperatura.

2.6. Efeito da Pressão do Permeado

A pressão do permeado é outro parâmetro operacional que afeta o desempenho de pervaporação, bem como o custo de funcionamento do processo (RAISI; AROUJALIAN; KAGHAZCHI, 2008). Seu efeito depende das propriedades termodinâmicas dos compostos. Como uma tendência geral, para os compostos orgânicos com baixos valores da constante de Henry, a pressão no lado do permeado não é desprezível em relação à pressão do lado de alimentação, e a força motriz do processo diminui com o aumento da pressão do permeado (MARTÍNEZ; SANZ; BELTRÁN, 2013). Para uma determinada composição e pressão de alimentação, quanto menor for a pressão do permeado, maior será a diferença de pressão parcial entre a membrana, que constitui a força motriz da permeação de vapor.

A volatilidade do componente está diretamente ligada com o efeito da pressão do permeado no transporte de massa, pois componentes que são menos voláteis são mais sensíveis a mudanças na pressão de permeado do que componentes com maior volatilidade, devido à sua baixa força motriz (TRIFUNOVIĆ; LIPNIZKI; TRÄGÅRDH, 2006; MARTÍNEZ; SANZ; BELTRÁN, 2011; WESCHENFELDER et al., 2015)

Um aumento da pressão do permeado leva a uma redução do gradiente do potencial químico através da membrana e, conseqüentemente, uma redução do fluxo acontece. Sendo assim, a pressão de vapor do componente permeante representa o limite no qual a etapa de desorção torna-se a resistência dominante no processo de transferência de massa, devido ao aumento da perda de carga que ocorre quando o gradiente de pressão diminui (PEREIRA et al., 2006).

2.7. Efeito da Concentração da Alimentação

A influência da concentração é exercida diretamente na força-motriz para a permeação de vapor, já que mantendo-se a pressão do permeado constante e aumentando-se a concentração da alimentação, aumenta-se a diferença da pressão parcial na membrana ocasionando fluxos mais elevados. Alguns autores (FENG; HUANG, 1994; PEREIRA et al., 2006; MARTÍNEZ; SANZ; BELTRÁN, 2011; MARTINEZ et al., 2013) afirmam que a polarização de concentração não é significativa para a pervaporação de misturas orgânico-água.

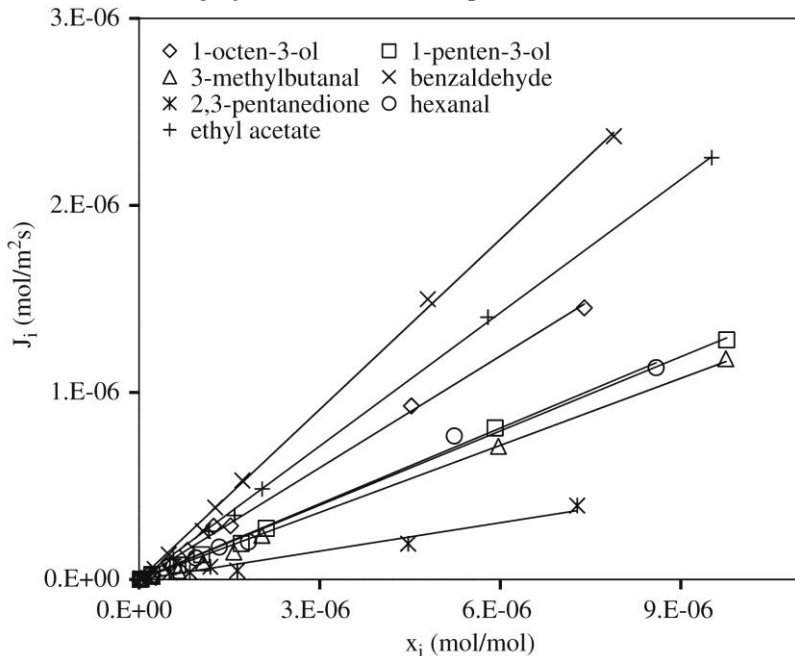
A polarização por concentração geralmente ocorre no início da separação a partir da formação de uma camada limite de concentração, provocando uma resistência a transferência de massa, tendo por consequência a diminuição do fluxo de permeado. Devido ao baixo fluxo alcançado no processo de pervaporação, quando comparado a outros processos de separação por membrana, o efeito da camada de polarização é negligenciado, exceto quando o componente que permeia através da membrana está em baixa concentração (FENG e HUANG, 1997).

A quantidade de componentes presentes em uma mistura também pode apresentar efeitos no fluxo de permeação durante a pervaporação, pois a presença de outros compostos orgânicos na solução de alimentação pode afetar a seletividade da membrana, devido a interações entre os diferentes compostos aromáticos (MARTÍNEZ; SANZ; BELTRÁN, 2011). Isci, Sahin e Sumnu (2006) explicam que fluxos mais elevados podem ser obtidos quando um permeante de baixa difusividade é arrastado através da membrana por um permeante de maior difusividade e o oposto também pode acontecer, em um fenômeno chamado acoplamento de fluxos.

De acordo com She e Hwang (2004), o aumento da concentração do permeante na solução de alimentação causa um aumento no fluxo do

componente permeado, em uma relação linear, como mostrado na Figura 2.4.

Figura 2.4 – Efeito da concentração de alimentação de aroma da água de cozimento do caranguejo marrom no fluxo de permeado em estado estacionário.



Fonte: Martinez, Sanz e Beltrán, 2013.

O comportamento linear é observado quando a solubilidade do soluto na membrana é considerada ideal e os efeitos de *swelling* (inchamento) não são significativos. Em outras palavras, quando este comportamento é notado, pode-se desconsiderar o acoplamento de fluxos.

Embora o aumento da temperatura e a redução da pressão do permeado levem a um aumento do fluxo de permeado, devido ao aumento na força motriz do processo, o efeito dessas variáveis sobre fator de enriquecimento dos compostos em misturas multicomponentes nem sempre apresentam o mesmo efeito. Como observado por Martinez, Sanz e Beltran (2013), em que em uma mistura multicomponente de água de cozimento de caranguejo marrom para os compostos etil acetato, 3 metil butanal 2,3 pentadinaona apresentaram fatores de enriquecimento mais

elevados para pressões de permeado de 1800 Pa, quando comparado com a pressão de permeado de 100 Pa. Os mesmos autores verificaram um maior fator de enriquecimento para o benzaldeído em temperatura de 31,1 °C quando comparado com a temperatura de 35,7 °C, mostrando que apesar de conhecidos os efeitos dessas variáveis, é difícil prever o seu efeito sobre o fator de enriquecimento sem a obtenção dos dados experimentais para cada mistura multicomponente em questão.

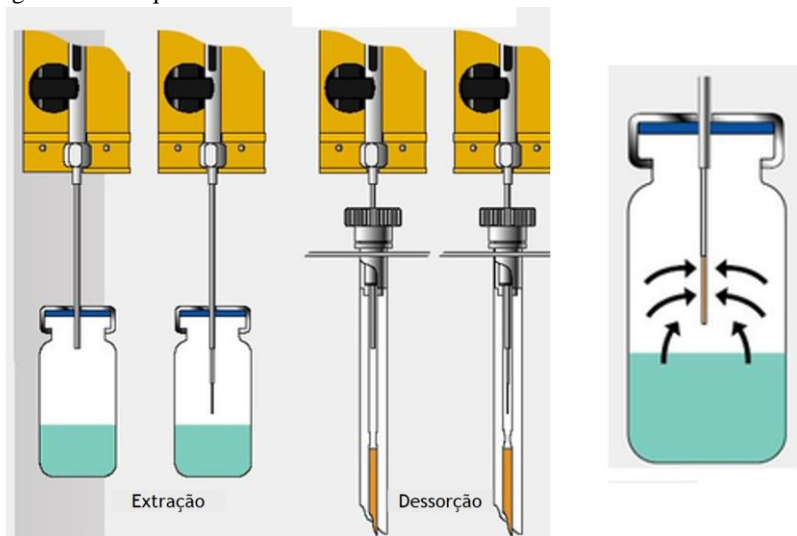
2.8. Caracterização de Compostos Orgânicos Voláteis por HS-SPME

O procedimento analítico de extração de compostos orgânicos voláteis para amostras complexas consiste em várias etapas que tipicamente incluem a amostragem, preparação de amostras, separação, quantificação, avaliação estatística e tomada de decisão (PAWLISZYN, 2009).

Definir o método de extração dos compostos orgânicos voláteis é um parâmetro importante para determinar os componentes majoritários presentes em uma determinada matriz a ser estudada. A técnica de microextração em fase sólida (SPME) desenvolvida por Arthur e Pawliszyn (1990) tem sido aplicada para determinar o perfil de compostos orgânicos voláteis de diversas matrizes como frutas cítricas (NARDINI et al., 2014), trihalometanos e pesticidas organoclorados (MERIB et al., 2013), mel (BIANCHINI et al., 2014), dentre outros, pois trata-se de uma técnica simples, relativamente rápida, segura e que dispensa o uso de solventes orgânicos extratores.

A técnica SPME consiste na extração de compostos voláteis presentes em uma amostra pela imersão de uma fibra polimérica na solução ou pela exposição da fibra ao *headspace* (HS-SPME) do frasco que contem a amostra, como mostrado na Figura 2.5.

Figura 2.5 – Esquema da técnica de SPME.



Fonte: Adaptado de LabSphere (2017).

Após a extração, os compostos presentes na fibra são dessorvidos termicamente pela sua exposição no injetor aquecido de um cromatógrafo a gás. A escolha da fase extratora (recobrimento da fibra) é de fundamental importância na remoção dos compostos voláteis através da técnica SPME.

As fibras comercializadas atualmente para aplicação da técnica são de polidimetilsiloxano (PDMS), carboxeno (CAR), divinilbenzeno (DVB), poliacrilato (PA) e polietilenoglicol (PEG), podendo diferir em tamanho e espessura do recobrimento utilizado. Algumas combinações entre os recobrimentos são utilizadas comercialmente a fim de melhorar a extração dos compostos voláteis presentes na matriz de estudo, tais como PDMS/DVB, PDMS/CAR e PDMS/DVB/CAR.

Esta técnica vem sendo usada como ferramenta auxiliar na análise de compostos orgânicos voláteis recuperados a partir do processo de pervaporação. Gómez-Ariza et al. (2006) determinaram o perfil de *off-flavours* no vinho aliando a técnica HS/SPME com o processo de pervaporação. Figoli et al. (2010) utilizaram fibras à base de DVB para caracterizar o perfil de aromas do kiwi, e Weschenfelder et al. (2015) aplicaram o HS/SPME com fibras de PDMS para quantificar os compostos aromáticos do café solúvel.

2.9. Perfil de Voláteis em Ostras por HS/SPME

O aroma é um dos parâmetros mais importantes para representar a qualidade de produtos marinhos, tais como as ostras, pois é um indicador do seu frescor. Poucas informações podem ser encontradas na literatura sobre o perfil de voláteis em ostras pelo método HS/SPME (ZHANG et al, 2009; FRATINI et al, 2012; FRATINI et al, 2013). Por esse motivo os parâmetros da HS/SPME para essa matriz, tais como recobrimento da fibra, tempo e temperatura de extração e tempo de dessorção, ainda está sendo otimizada.

Zhang et al. (2009) identificaram cerca de 20 compostos voláteis em ostras, que sofreram hidrodestilação, utilizando fibra recoberta com PDMS/DVB. Já Fratini et al. (2013) encontraram 26 compostos, utilizando fibra recoberta por PDMS/CAR. Esses resultados estão expressos na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Perfil de compostos orgânicos voláteis de ostras encontrados na literatura.

Compostos Voláteis	Zhang et al. (2009)		Compostos Voláteis	Fratini et al. (2013)	
	Área Normalizada (%)			Área Normalizada (%)	
	Ostras Frescas	Ostras Deterioradas		Mar	Lagunas
<i>Alcenos</i>			<i>Aldeídos</i>	15,98	4,63
(E)-2-Octeno	2,27 ± 0,13	0,1 ± 0,01	Pentanal	0,63	0,31
2.5-Octadieno	11,80 ± 1,11	1,31 ± 0,04	(e)-2-Pentenal	1,84	0,81
(Z,Z)-3.5-Octadieno	5,99 ± 0,79	0,75 ± 0,03	Hexanal	1,54	0,47
1.3-trans-5-cis-octatrieno	3,55 ± 0,65	0,62 ± 0,02	(e)-2-Hexenal	1,37	0,23
1(R)- α -Pirino	0,29 ± 0,02	-	Heptanal	1,36	0,42
4-Metil-1.4-heptadieno	2,58 ± 0,17	-	(z)-4-Heptenal	0,78	0,22
1.3-Ciclooctadieno	4,18 ± 0,43	2,31 ± 0,08	(e,e)-2,4-Heptadienal(1)	0,4	0,07
Cedreno	1,39 ± 0,10	0,86 ± 0,08	(e,e)-2,4-Heptadienal(2)	2,28	0,3
β -Cedreno	-	0,24 ± 0,02	(e)-2-Octenal	0,39	0,13
<i>Alcanos</i>			(e,z)-2,6-Nonadienal	3,02	0,31
2-Propenil-ciclopentano	2,20 ± 0,18	-	Benzaldeído	1,32	0,59
7-Oxabiciclo[2.2.1]heptano	2,58 ± 0,16	-	Lilacaldeído	1,05	0,78
<i>Álcoois</i>			<i>Álcoois</i>	24,67	9,79
1-Penten-3-ol	0,74 ± 0,06	0,37 ± 0,03	1-Penten-3-ol	1,31	0,78
3-Octenol	18,50 ± 1,19	9,41 ± 0,09	1-Pentanol	0,32	0,42
4-Metil-fenol	-	2,11 ± 0,07	(e)-2-Penten-1-ol	0,53	0,24
(E,Z)-3,6-Nonadien-1-ol	-	3,73 ± 0,13	1,5-Octadien-3-ol	17,42	7,33
			Z-2-Octen-1-ol	0,26	0,11
			3-Ciclohexeno-1-etanol	4,82	0,91
<i>Aldeídos</i>			<i>Cetonas</i>	2,79	1,37
(Z,Z)-3.6-Nonadienal	-	0,26±0,01			

(E,Z)-2.6-Nonadienal	0,41 ± 0,05	1,83 ± 0,06	1-Penten-3-ona	0,47	0,36
			2,3-Pentanodiona	0,56	0,28
<i>Cetona</i>			1-Octen-3-ona	0,1	0,08
3-Octanona	7,48 ± 1,04	12,06 ± 0,61	2,3-Octanodiona	0,79	0,44
			2-Nonanona	0,48	0,13
<i>Ácidos Orgânicos</i>			E,E-3,5-Octadien-2-ona	0,4	0,1
Ácido propanóico	-	0,20 ± 0,01			
Ácido butanóico	11,80 ± 1,11	2,39 ± 0,08	<i>Alcanos</i>	1,43	1,34
Ácido 3-Metil butanóico	-	0,76 ± 0,03	2-Tiopropano	0,95	0,25
<i>Sulfetos Orgânicos</i>			Hexano	0,49	1,09
Dissulfeto de dimetil	-	0,12 ± 0,01	<i>Furanos</i>	1,17	0,47
Sulfeto de Dimetil	0,86 ± 0,03	0,68 ± 0,10	2-Etilfurano	1,07	0,42
<i>Outros</i>			2-Metilfurano	0,11	0,05
Trimetilamina	-	0,59 ± 0,05	-	-	-
Etilbenzeno	0,07 ± 0,01	-	-	-	-
Metoxi fenil oxima		0,25 ± 0,01	-	-	-
1-Etenil-3-etil-benzeno	0,31 ± 0,01	7,40 ± 0,25	-	-	-
1-Etenil-4-etil-benzeno	-	3,03 ± 0,10	-	-	-
1.3-Dietenil benzeno	-	12,77 ± 0,43	-	-	-
5-Etil-m-xileno	0,10 ± 0,02	-	-	-	-
Naftaleno	-	0,61 ± 0,02	-	-	-
Benzotiazol	0,22 ± 0,02	-	-	-	-
Indol	-	1,00 ± 0,03	-	-	-
1[H]-4-Metil-indol	-	0,16 ± 0,02	-	-	-

Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2009) e Fratini et al. (2013).

Como pode ser visto a partir da Tabela 2.3, o perfil e a concentração dos compostos orgânicos voláteis podem variar tanto com o local de cultivo das ostras quanto com o seu grau de frescor, podendo também ter impacto nos compostos transferidos para água de cozimento.

Não há relatos sobre aplicação da técnica de HS/SPME em água de cozimento de ostras oriundas de processos industriais, nem da aplicação do processo de pervaporação para recuperação dos compostos orgânicos voláteis.

2.10. Considerações Sobre o Estado da Arte

A pervaporação foi inicialmente observada por Kober (1917), em um estudo com cera de albumina e tolueno. A primeira aplicação do processo de pervaporação foi publicada por Heisler (1956), que estudou a separação da mistura água/etanol como alternativa ao processo de destilação, devido à alta demanda energética empregada.

O processo de pervaporação tem sido pouco explorado para recuperação de compostos orgânicos voláteis quando comparado com outras aplicações, tais como desidratação de álcoois. Na Tabela 2.4 são mostrados alguns trabalhos publicados na literatura sobre a recuperação de compostos orgânicos voláteis por pervaporação presentes em solução sintética e solução real.

Tabela 2.4 – Trabalhos publicados sobre recuperação de compostos orgânicos voláteis por pervaporação.

Alimentação	Membrana	Referência
Soluções sintéticas binárias ou quaternárias de compostos aromáticos (acetato de etila, butanoato de etila, hexanoato de etila e 1-octen-3-ol) usadas para enriquecer sucos de abacaxi clarificados.	Pervap 1060 (PDMS) Pervap 1070 (PDMS/PAN) Monômero de etilieno dieno propileno (EPDM) Copolímero de etilieno vinil acetato (EVA)	Pereira et al. (2005)
Solução multicomponente com compostos voláteis encontrados no morango (água, butirato de metila, butirato de etila, caproato de metila, caproato de metila e linalol).	Pervap 1070	Isci, Sahin e Sumnu (2006)
Solução real de tangerina.	Pervap 1070	Figoli et al. (2006)
Solução aquosa contendo n-butanol, n-hexanol e acetato de isoamila.	POMS	Truponovic, Lipnizki e Tragardh (2006).
Solução real de suco de laranja	PDMS	Aroujalian e Raisi (2007).
Solução real de polpa de caju	PDMS	Assis et al. (2007).
Solução real de suco de romã e solução modelo contendo 3- metil butanol, acetato de isopentila, n-hexanol e α -ionona.	PDMS e POMS	Raisi, Aroujalian e Kaghazchi (2008).
Solução modelo de suco de mirtilo contendo trans-2-hexenol-1 e etanol.	PDMS	Garcia et al. (2008).
Solução modelo contendo etanol, isobutanol, acetato de etila e hexanoato de etila.	POMS	Brazinha e Crespo (2009).
Solução multicomponente com compostos voláteis encontrados na cerveja pilsen (água, etanol, propanol, isobutanol, álcool isoamilico, acetato de etila,	POMS	Catarino, Ferreira e Mendes (2009)

acetato de isoamila e acetaldeído).		
Solução real de suco de kiwi.	Pervap 1070	Figoli et al. (2010).
Solução modelo contendo água, acetato de etila, acetato de isoamila, hexanoato de etila e acetato de hexila.	POMS	Brazinha et al. (2010).
Solução multicomponente de água de cozimento de caranguejo marrom.	POMS	Martinez, Sanz e Beltrán (2011).
Solução real de suco de limão.	POMS	Rafia, Aroujalian e Raisi (2011).
Solução binária etanol-água.	PDMS	Mafi et al. (2012).
Solução multicomponente de água de cozimento de caranguejo marrom.	PDMS	Martinez, Sanz e Beltrán (2013).
Solução modelo de tangerina contendo água, acetato de isopentila e n-hexanol.	PDMS	Mafi, Raisi e Aroujalian (2013)
Solução modelo de aroma de maçã contendo água, etanol, acetato de etila, n-butanol, isobutanol e álcool isoamílico.	PDMS	Hoynak et al. (2014).
Solução real de água de cozimento de caranguejo marrom.	PDMS	Martinez, Sanz e Beltrán (2014).
Solução real de café	PDMS	Weschenfelder et al., (2015)
Solução modelo contendo água, butirato de metila e isopentanol.	PDMS	Dawiec et al. (2015).
Soluções binárias contendo: acetona – água, butanol – água, etanol – água e acetato de etila – água.	PDMS e POMS	Kujawska et al. (2016).
Solução real de efluente petroquímico contendo estireno.	PDMS	Darvishi et al. (2016).

Dentre os trabalhos encontrados que envolvem recuperação de compostos orgânicos voláteis por pervaporação, uma menor parte tem foco na aplicação do processo de pervaporação em soluções reais. Dentre estes, destaca-se a recuperação de compostos orgânicos voláteis da água

de cozimento de caranguejo marrom (MARTINEZ; SANZ; BELTRÁN, 2013), que utilizaram membrana a base de PDMS e a recuperação de aromas oriundos do processamento de café (WESCHENFELDER et al, 2015). Nesta abordagem, a identificação dos compostos foi realizada com um espectrômetro de massas utilizando diferentes padrões internos.

O uso de soluções reais em experimentos de recuperação de compostos orgânicos voláteis apresenta dificuldades, principalmente quanto à padronização da solução a ser estudada. A concentração inicial na corrente de alimentação pode variar devido à sazonalidade do produto e do processamento que foi submetido, podendo resultar em incertezas e variabilidade nos resultados durante a execução dos estudos. Atualmente os trabalhos estão focados na síntese e desenvolvimento de membranas para melhoria do fluxo e separação no processo de pervaporação.

A escassez de trabalhos empregando o processo de pervaporação em soluções reais e aplicação deste processo em um efluente da indústria de pescados traz motivação, pode gerar importantes contribuições na área de abrangência deste tema e justifica a realização deste trabalho.

2.11. Referências Bibliográficas

ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 62, n. 19, p.2145-2148, out. 1990. American Chemical Society (ACS). DOI: 10.1021/ac00218a019.

BAKER, R. W.; WIJMANS, J.G.; HUANG, Y. Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 348, n. 1-2, p.346-352, fev. 2010. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.11.022.

BASILE, A.; FIGOLI, A.; KHAYET, M. **Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation: Principles and Applications**. Cambridge: Elsevier, 2015. 481 p.

BERLO, A. D.; VANKELECOM, I. F.J.; BRUGGEN, B. V. D. Parameters determining transport mechanisms through unfilled and silicalite filled PDMS-based membranes and dense PI membranes in solvent resistant nanofiltration: Comparison with pervaporation. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 374, n. 1-2, p.138-149, maio 2011. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.03.027.

BIANCHIN, J. N. et al. Screening of volatile compounds in honey using a new sampling strategy combining multiple extraction temperatures in a single assay by HS-SPME-GC-MS. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 145, p.1061-1065, fev. 2014. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.08.139.

CATARINO, M.; FERREIRA, A.; MENDES, A. Study and optimization of aroma recovery from beer by pervaporation. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 341, n. 1-2, p.51-59, set. 2009. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.05.038.

DOTREMONT, C. et al. Concentration polarization and other boundary layer effects in the pervaporation of chlorinated hydrocarbons. **Desalination**, [s.l.], v. 95, n. 1, p.91-113, mar. 1994. Elsevier BV. DOI: 10.1016/0011-9164(94)00008-5.

ESPIE, D. M.; MACCHIETTO, S. Nonlinear transformations for parameter estimation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 27, n. 11, p.2175-2179, nov. 1988. American Chemical Society (ACS). DOI: 10.1021/ie00083a037.

FENG, X.; HUANG, R. Y.M. Concentration polarization in pervaporation separation processes. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 92, n. 3, p.201-208, jul. 1994. Elsevier BV. DOI: 10.1016/0376-7388(94)00056-5.

FIGOLI, A. et al. Evaluation of pervaporation process of kiwifruit juice by SPME-GC/Ion Trap Mass Spectrometry. **Desalination**, [s.l.], v. 250, n. 3, p.1113-1117, jan. 2010. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.desal.2009.09.120.

FRATINI, G. et al. Effect of a finishing period in sea on the shelf life of Pacific oysters (*C. gigas*) farmed in lagoon. **Food Research International**, [s.l.], v. 51, n. 1, p.217-227, abr. 2013. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.foodres.2012.12.012.

FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. DETERMINATION OF UNIFAC PARAMETERS. Vapor-liquid Equilibria Using Unifac, [s.l.], p.65-85, 1977. Elsevier BV. DOI: 10.1016/b978-0-444-41621-6.50009-0.

HABERT A. C.; BORGES C. P.; NOBREGA, R. **Processo de Separação por Membranas**, 1º edição, Rio de Janeiro: Editora e-papers, 2006.

HEISLER, E. G. et al. Solute and Temperature Effects in the Pervaporation of Aqueous Alcoholic Solutions. **Science**, [s.l.], v. 124, n. 3211, p.77-79, 13 jul. 1956. American Association for the Advancement of Science (AAAS). DOI: 10.1126/science.124.3211.77.

HUANG, R.Y.M.; YEOM, C.K. Pervaporation separation of aqueous mixtures using crosslinked polyvinyl alcohol membranes. III. Permeation of acetic acid-water mixtures. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 58, n. 1, p.33-47, maio 1991. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0376-7388(00)80635-3.

ISCI, A.; SAHIN, S.; SUMNU, G. Recovery of strawberry aroma compounds by pervaporation. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 75, n. 1, p.36-42, jul. 2006. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2005.03.04

JAIN, M.; ATTARDE, D.; GUPTA, S. K. Removal of thiophene from n-heptane/thiophene mixtures by spiral wound pervaporation module: Modelling, validation and influence of operating conditions. **Journal Of Membrane Science**, v. 490, p.328-345, set. 2015. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.05.004.

JI, W.; SIKDAR, S. K.; HWANG, S. Modeling of multicomponent pervaporation for removal of volatile organic compounds from water. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 93, n. 1, p.1-19, ago. 1994. Elsevier BV. DOI: 10.1016/0376-7388(94)85011-9.

KOBER, P. A. Pervaporation, perstillation and percrystallization. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 100, n. 1, p.61-64, 1917. Elsevier BV. DOI: 10.1016/0376-7388(94)00234-p

LABSPHERE. Disponível na internet via WWW. URL: <http://www.labsphere.biz/ctc-combipal.php>. Acesso em 03 de fevereiro de 2017.

LIU, M.G.; DICKSON, J.M.; CÔTÉ, P. Simulation of a pervaporation system on the industrial scale for water treatment Part I: Extended resistance-in-series model. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 111, n. 2, p.227-241, mar. 1996

LIU, J. et al. Preparation and characterization of ZSM-5/PDMS hybrid pervaporation membranes: Laboratory results and pilot-scale performance. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 150, p.257-267, ago. 2015. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.06.036.

MAFI, A.; RAISI, A.; AROUJALIAN, A. Computational fluid dynamics modeling of mass transfer for aroma compounds recovery from aqueous solutions by hydrophobic pervaporation. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 119, n. 1, p.46-55, nov. 2013. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2013.04.031.

MARTÍNEZ, R.; SANZ, M. T.; BELTRÁN, S. Concentration by pervaporation of representative brown crab volatile compounds from dilute model solutions. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 105, n. 1, p.98-104, jul. 2011. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2011.02.009.

MARTÍNEZ, R.; SANZ, M. T.; BELTRÁN, S. Concentration by pervaporation of brown crab volatile compounds from dilute model solutions: Evaluation of PDMS membrane. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 428, p.371-379, fev. 2013. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.10.035.

MERIB, J. et al. Simultaneous determination of trihalomethanes and organochlorine pesticides in water samples by direct immersion-headspace-solid phase microextraction. **Journal Of Chromatography A**, [s.l.], v. 1321, p.30-37, dez. 2013. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.10.080.

NARDINI, G. S. et al. Determination of volatile profile of citrus fruit by HS-SPME/GC-MS with oxidized NiTi fibers using two temperatures in the same extraction procedure. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 109, p.128-133, jul. 2013. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.microc.2012.03.024.

NUNES, S.P.; PEINEMANN, K. V. **Membrane Technology in the Chemical Industry**. Wiley-VCH. Weinheim, 2001.

PAWLISZYN, J. **Handbook of Solid Phase Microextraction**. Chemical Industry Press. Pequim, 2009.

PEREIRA, C.C. et al. Aroma compounds recovery of tropical fruit juice by pervaporation: membrane material selection and process evaluation. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 66, n. 1, p.77-87, jan. 2005. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2004.02.037.

PEREIRA, C. C. et al. Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 274, n. 1-2, p.1-23, abr. 2006. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.10.016.

POLING, B.E., PRAUSNITZ, J.M., O'CONNELL, J.P. **The properties of gases and liquids**. McGraw-Hill, New York, 2001.

RAISI, A.; AROUJALIAN, A.; KAGHAZCHI, T. Multicomponent pervaporation process for volatile aroma compounds recovery from pomegranate juice. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 322, n. 2, p.339-348, set. 2008. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.06.001.

RIZVI, S. S.H. **Separation, Extraction And Concentration Processes In The Food, Beverage And Nutraceutical Industries**, 2013. Elsevier BV.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 62, n. 10, p.2750-2764, maio 2007. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.ces.2007.02.020.

SILVA, G. C. et al. Method development by GC–ECD and HS-SPME–GC–MS for beer volatile analysis. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 167, p.71-77, jan. 2015. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.06.033.

SOARES, L. S. et al. Evaluation of CO₂ absorption and desorption rate in oysters (*Cassostrea gigas*) using the soluble gas stabilisation method. **International Journal Of Food Science & Technology**, [s.l.], p.1089-1094, jan. 2015. Wiley-Blackwell. DOI: 10.1111/ijfs.12743.

SUN, L. B.; XU, Z. Pervaporation of ethanol/water mixture by organophilic nano-silica filled PDMS composite membranes. **Desalination**, [s.l.], v. 322, p.159-166, ago. 2013. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.desal.2013.05.008.

TRIFUNOVIĆ, O.; LIPNIZKI, F.; TRÄGÅRDH, G. The influence of process parameters on aroma recovery by hydrophobic pervaporation. **Desalination**, [s.l.], v. 189, n. 1-3, p.1-12, mar. 2006. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.desal.2005.03.096.

VEGLIÒ, F. et al. Shrinking core model with variable activation energy: a kinetic model of manganiferous ore leaching with sulphuric acid and lactose. **Hydrometallurgy**, [s.l.], v. 60, n. 2, p.167-179, abr. 2001. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0304-386x(00)00197-3.

WESCHENFELDER, T. A. et al. Concentration of aroma compounds from an industrial solution of soluble coffee by pervaporation process. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 159, p.57-65, ago. 2015. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2015.03.018.

WIJMANS, J.G.; BAKER, R.W. The solution-diffusion model: a review. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 107, n. 1-2, p.1-21, nov. 1995. Elsevier BV. DOI: 10.1016/0376-7388(95)00102-i

YEOM, C. A characterization of concentration polarization in a boundary layer in the permeation of VOCs/N₂ mixtures through PDMS membrane. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 205, n. 1-2, p.155-174, 1 ago. 2002. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0376-7388(02)00075-3.

ZHANG, Z. et al. Study on the volatile profile characteristics of oyster *Crassostrea gigas* during storage by a combination sampling method coupled with GC/MS. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 115, n. 3, p.1150-1157, ago. 2009. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.foodchem.2008.12.099.

CAPÍTULO 3. CARACTERIZAÇÃO DO PERFIL DE COMPOSTOS VOLÁTEIS EM PRODUTOS E SUBPRODUTOS DO PROCESSAMENTO DE OSTRAS

Neste capítulo é descrita uma abordagem sobre a otimização de parâmetros de microextração em fase sólida no *headspace* a partir de um delineamento composto central rotacional. Determinar esses parâmetros é uma etapa importante nesta pesquisa para a correta análise da alimentação e do permeado do processo de pervaporação. A técnica de microextração em fase sólida tem sido bastante estudada na recuperação de aromas de frutas, sucos, bebidas e efluentes por ser relativamente rápida, livre de solventes e apresentar vantagens frente a outras técnicas analíticas.

3.1. Introdução

Ostras (*Crassostrea gigas*) são ricas em compostos orgânicos voláteis. Durante o processamento, parte desses compostos são transferidos para água de cozimento e vapor perdido no processo, que tornam-se efluentes ricos em compostos orgânicos voláteis (COVs). Estes compostos podem ser recuperados por processos de separação, tais como, destilação, extração por solvente ou pervaporação (ZHANG et al., 2009).

Na literatura, são encontrados poucos trabalhos sobre o perfil de compostos orgânicos voláteis em ostras e nenhum trabalho sobre a extração destes compostos para as águas de cozimento. Cha (1995) estudou o efeito da hidrólise por protease dos compostos aromáticos presentes em ostras da espécie *Crassostrea virginica*, enquanto Piveteau et al. (2000) identificaram aromas extraídos de ostras frescas pela concentração de aromas no *headspace* dinâmico. Pennarun, Prost e Demaimay (2002) compararam os métodos de destilação a vácuo e *headspace* dinâmico na extração de aromas de ostras da espécie *Crassostrea gigas*. Zhang et al. (2009) utilizaram os métodos de destilação a vapor e microextração em fase sólida (SPME) para extrair os compostos orgânicos voláteis de ostras (*C. gigas*).

A microextração em fase sólida do *headspace* (HS-SPME) é uma ferramenta de amostragem ampla e conveniente para COVs, e sua utilização na análise de alimentos, juntamente com a cromatografia gasosa aliada à espectrometria de massas (GC-MS) vem sendo cada vez mais aceita (FORTINI et al., 2017), por ser um método rápido, seletivo,

livre de solventes e capaz de extrair compostos com concentrações da ordem de mg/L a $\mu\text{g/L}$.

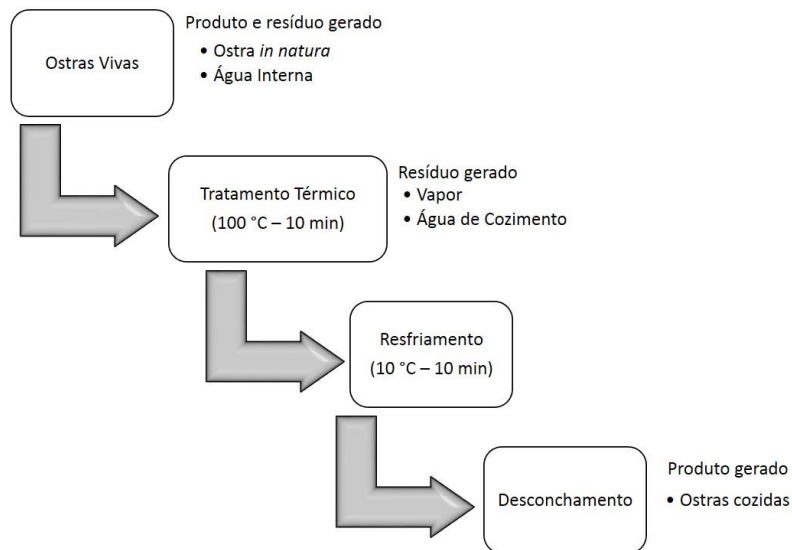
Até o momento, não foram encontrados relatos sobre o estudo de compostos orgânicos voláteis na água de cozimento de ostras. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi determinar o perfil de compostos orgânicos voláteis em água de cozimento de ostras a partir da extração por HS-SPME e também otimizar o parâmetros que influenciam na extração dos compostos, tais como o recobrimento polimérico da fibra, temperatura de extração, tempo de extração e o tempo de dessorção.

3.2. Material e Métodos

3.2.1. Água de Cozimento de Ostras

Para realização dos ensaios de cozimento, foi utilizado um dispositivo desenvolvido por Schmidt, Aragão e Laurindo (2010), montado no Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos (PROFI), no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. Este aparato experimental, consiste de um recipiente (autoclave vertical, marca Phoenix, modelo AV- 18, Brasil) adaptado com controlador de tempo, pressão e temperatura, onde as amostras foram acondicionadas para cozimento. Os experimentos de cozimento a vapor foram realizados em pressão atmosférica, de acordo com a Figura 3.1.

Figura 3.1 – Fluxograma do processamento de ostras.



Fonte: Autor (2017).

Ostras frescas, da espécie *Crassostrea gigas*, foram limpas em água corrente, e em seguida 7 kg de ostras foram submetidos a um tratamento térmico em fluxo de vapor a 100 °C por 10 minutos. Uma alíquota de ostras vivas e da água interna presentes nas ostras foram separadas para análises posteriores. Após a etapa de cozimento, a água do cozimento foi resfriada até temperatura ambiente, separada em alíquotas de 1 L, e em paralelo, a fase vapor também foi recolhida, em balão volumétrico, após passagem por um condensador na temperatura de $2 \pm 0,5$ °C, mantida por um banho termostatizado (TE – 184, Tecnal).

Os produtos e subprodutos do processamento de ostras foram caracterizados quanto ao perfil de compostos orgânicos voláteis. A água de cozimento do processamento térmico das ostras foi acondicionada em embalagem flexível multicamada constituída de uma mistura de PEBD (polietileno de baixa densidade) e PEL (polietileno) e poliamida, da empresa CELOFIX (Cambé - PR), com permeabilidades ao oxigênio $55 \text{ cm}^3\text{m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ e ao vapor d'água $62 \text{ gH}_2\text{O m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$, respectivamente e congelada a -18 °C para os posteriores ensaios de pervaporação. Controles foram realizados com água destilada utilizada no cozimento e também armazenada na embalagem, para avaliação dos compostos contaminantes provenientes destas fontes.

3.2.2. Caracterização da água de cozimento de ostras

As análises de caracterização foram realizadas para a água de cozimento de ostras. Entretanto, devido a alta escassez de dados na literatura, as análises envolvendo o perfil de compostos orgânicos voláteis foram realizadas na água de cozimento das ostras, na água interna presente nas ostras, nas ostras vivas e no vapor de cozimento das ostras.

3.2.2.1. Massa específica relativa a 20 °C

Amostras de água pura e água de cozimento de ostras, a 20 °C, foram depositadas em um picnômetro previamente seco em estufa a 100 °C e pesado em balança analítica (Shimadzu, modelo - AY220, com precisão de 0,001 g). A massa específica relativa da amostra foi determinada a partir da relação entre a massa da água de cozimento e a massa de água pura. O procedimento foi realizado em triplicata.

3.2.2.2. pH

O pH das amostras foi medido diretamente na solução com um pHmetro portátil (Testo 205) composto por uma sonda para medição de pH e temperatura. As leituras foram realizadas em triplicata.

3.2.2.3. Sólidos Solúveis Totais

A concentração de sólidos solúveis totais foi determinada utilizando um refratômetro automático (Marca Atago, modelo PAL-BX/RI) com precisão de 0,1 %. O resultado foi expresso em °Brix e as leituras foram realizadas em quintuplicata.

3.2.2.4. Cinzas

Cinco gramas de amostra foram colocados em cadinhos de porcelana, evaporados em banho maria e secos em chapa de aquecimento. Em seguida, as amostras foram incineradas em mufla a 550 °C. O percentual de cinzas foi determinado a partir da relação entre a quantidade

de cinzas presentes na amostra pela massa inicial de amostras. O procedimento foi realizado em quadruplicata.

3.2.2.5. Sólidos Totais

O conteúdo de sólidos totais foi determinado diretamente a partir de um analisador de umidade e sólidos por micro-ondas de bancada (CEM – Smart Turbo, USA), em que 2 g de amostras foram dispostos em papel absorvente e secos a 105 °C. O valor total de sólidos totais foi calculado a partir da diferença entre 100% e o valor total da umidade em base úmida da solução. O procedimento foi realizado em quintuplicata.

3.2.2.6. Proteínas

Amostras da água de cozimento de ostras foram analisadas pelo método de Bradford (1976), em que consiste na reação de uma alíquota da amostra com o reagente de Bradford e posterior leitura em espectrofotômetro de UV/VIS (FEMTO, modelo 800 XI) a 595 nm (BRADFORD, 1976). O procedimento foi realizado em triplicata.

3.2.2.7. Turbidez

A análise de turbidez foi realizada em triplicata, por medição direta em 30 mL de água de cozimento utilizando turbidímetro (HACH 2100N) localizado no Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA/UFSC).

3.2.2.8. Demana Química de Oxigênio (DQO)

A análise de DQO seguiu o padrão do *Standard Methods for the Examination of Waste and Wastewater*. O método para a determinação da DQO em baixa concentração (mg O_2 consumido L^{-1}), consiste em oxidar a matéria-orgânica em uma mistura fervente de ácido sulfúrico com excesso conhecido do agente oxidante, o dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). As leituras foram realizadas em triplicata por meio de espectrofotômetro em comprimento de onda de 620 nm (APHA, 1988).

3.2.3. Perfil de Compostos Orgânicos Voláteis

As frações voláteis dos produtos e subprodutos do processamento de ostras foram avaliadas pela técnica HS-SPME. As análises foram realizadas utilizando cromatógrafo a gás Agilent 7890A equipado com espectrômetro de massa 5975C (Agilent Technologies, Palo Alto, CA), auto-amostrador, equipado com forno para aquecimento das amostras (30 – 200 °C), auto-agitação (500 rpm), do tipo CTC-Combi-Pal (GTC Analytics AG, Zwingen, Suíça) e coluna capilar HP-5MS (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm). As fibras de HS-SPME utilizadas neste trabalho foram condicionadas termicamente no injetor do cromatógrafo de acordo com as especificações do fabricante. A partir dos resultados obtidos nos testes preliminares verificou-se não ser necessário realizar o condicionamento entre as amostras, sendo assim, foi realizado o condicionamento das fibras HS-SPME somente antes da primeira análise.

A programação do forno foi de 30 °C (mantida por 11 minutos), 3 °C min⁻¹ até 35 °C (mantida por 5 minutos), 3 °C min⁻¹ até 240 °C (mantida por 1 minuto). A vazão de gás de arraste (hélio) foi de 1,2 mL min⁻¹. A temperatura do injetor foi 250 °C e o modo *splitless* foi utilizado, de acordo com o descrito por Martinez, Sanz e Beltran (2014) e adaptado para este trabalho.

Para o GC-MS foi utilizada temperatura da fonte de ionização em 250 °C, temperatura do quadrupolo 150 °C e temperatura da interface em 260 °C no modo de aquisição de dados *full scan*, de acordo com as recomendações do fabricante.

Para a semiquantificação dos compostos orgânicos voláteis foi utilizado o método de padronização interna. Para escolha do padrão interno, inicialmente foi feita uma corrida preliminar a fim de determinar os compostos presentes na fração volátil dos produtos e subprodutos do processamento de ostras. Em seguida, foi determinado que o composto 1-hexanol seria utilizado como padrão interno, e construída uma curva de calibração para o padrão. O mesmo não fazia parte da fração volátil estudada, e também foi utilizado por Martinez, Sanz e Beltran (2014) para semiquantificar a água de cozimento de solução real de água de caranguejo marrom.

3.2.4. Definição do Recobrimento da Fibra para o Método HS-SPME

Inicialmente, foi realizado um estudo sobre o desempenho do recobrimento polimérico das fibras de HS-SPME comerciais: PDMS/DVB/CAR (50/30 μm de espessura) PDMS/DVB (65 μm), PA (85 μm), PDMS/CAR (85 μm) e PDMS (100 μm). Todas as fibras foram obtidas da Supelco (Bellefonte, PA, EUA).

Amostras de 5 mL da água de cozimento foram acondicionadas em *vials* de 22 mL e mantidas a 60 °C por 20 min para realização da HS-SPME. A dessorção ocorreu por 20 min no injetor do cromatógrafo a gás em temperatura de 250 °C. Essas condições foram determinadas após ensaios preliminares e com base na experiência do grupo de pesquisa em cromatografia e microextração em fase sólida, do Prof. Eduardo Carasek do Departamento de Química da UFSC. Todas as fibras foram condicionadas anteriormente aos ensaios seguindo a recomendação do fabricante. Os experimentos foram realizados em duplicata.

3.2.5. Otimização dos Parâmetros do HS-SPME

Para o estudo da otimização da técnica HS-SPME foi realizado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). O DCCR foi composto por um fatorial completo 2^3 , incluindo 6 pontos axiais e 4 repetições no ponto central. Para este estudo, o recobrimento da fibra SPME comercial escolhida foi aquela que apresentou melhor desempenho na caracterização do perfil de compostos voláteis para a água de cozimento de ostras (item 3.2.4), no qual foram considerados a área total e a quantidade de compostos extraídos. Na Tabela 3.1 são mostrados os fatores e valores utilizados no planejamento experimental.

Tabela 3.1 – Dados do DCCR para otimização do HS-SPME.

Variáveis	Código	-1.68	-1	0	1	1.68
Temperatura de absorção (°C)	x_1	40	56	80	104	120
Tempo de absorção (min)	x_2	10	16	25	34	40
Tempo de dessorção (min)	x_3	10	14	20	26	30

Fonte: Autor (2017).

3.3. Resultados e Discussão

3.3.1. Caracterização da água de cozimento de ostras

Os resultados estão apresentados em termos de média e desvio padrão, com exceção dos sólidos totais e sólidos solúveis totais, que estão apresentados em faixa de variação devido aos baixos valores observados. De acordo com a Tabela 3.2, a água de cozimento de ostras apresentou massa específica relativa aproximadamente igual à da água pura. A partir deste resultado, foi considerado para o restante do trabalho que a massa específica e a viscosidade da água de cozimento de ostras é igual a da água pura. Essas propriedades foram usadas para determinar as condições hidrodinâmicas durante o processo de pervaporação, descrito nos próximos capítulos.

Tabela 3.2 – Caracterização físico química da água de cozimento de ostras.

Massa específica relativa	1,005 ± 0,009
Sólidos Totais (g 100g ⁻¹)	0,31 – 0,50
pH	8,1 ± 0,1
Cinzas (%)	0,16 ± 0,08
Sólidos Solúveis Totais (°Brix)	0,20 – 0,50
Proteínas (g L ⁻¹)	0,141 ± 0,002
Turbidez (NTU)	297 ± 5
DQO (mg L ⁻¹)	970 ± 3

Fonte: Autor (2017).

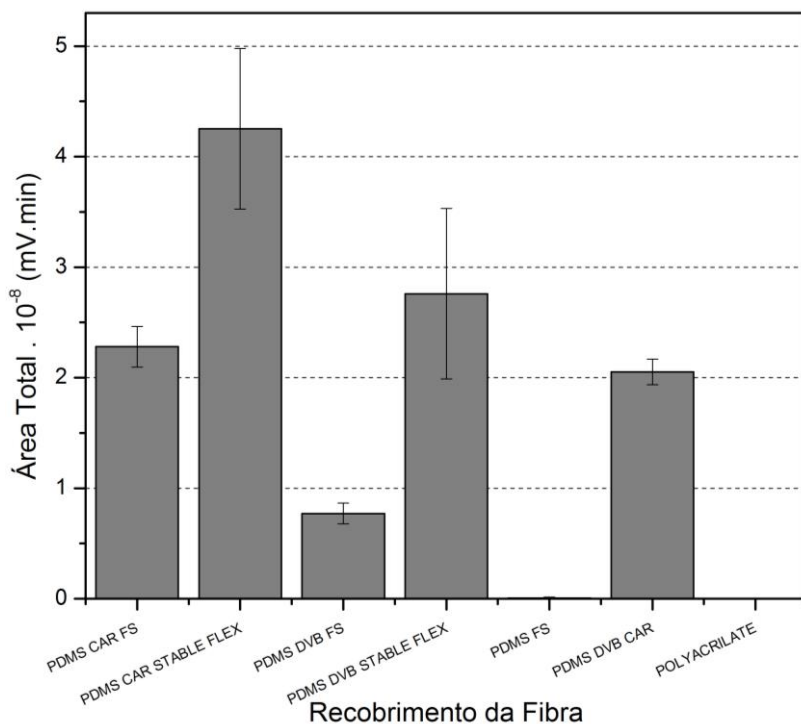
A água de cozimento apresentou baixos valores de sólidos totais e os valores de pH encontrados estão em acordo com a resolução N° 357 e 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), para a condição padrão de lançamento direto de efluentes no tratamento de esgotos sanitários e em corpos de água receptores. Os teores de turbidez, DQO, proteínas e sólidos solúveis totais encontrados estavam abaixo dos valores observado por Cros et al. (2004) para água de cozimento de mexilhão, que foi submetida aos processos de eletrodialise e osmose inversa.

3.3.2. Seleção da fibra para HS-SPME

Após as análises de identificação dos compostos orgânicos voláteis por HS-SPME com cada recobrimento polimérico disponível

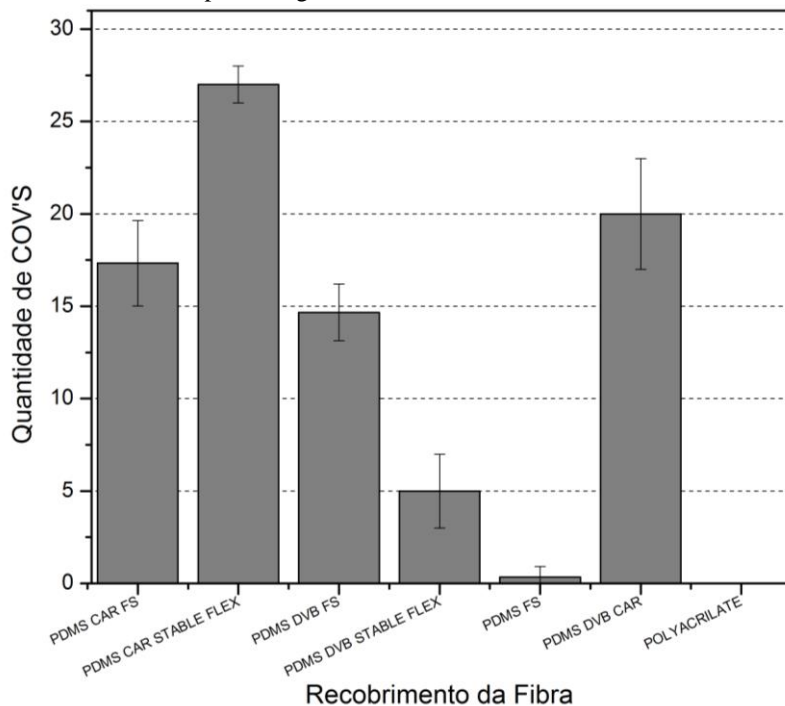
comercialmente, foram obtidos dados de área total de todos os compostos identificados e quantidade de compostos presentes na água de cozimento. Foram considerados identificados os compostos cujos espectros de massa apresentaram 70 % de similaridade com os espectros de padrões disponíveis na biblioteca NIST 11. Os gráficos de barras apresentados nas Figura 3.2 e 3.3 mostram a área total e o número total de compostos orgânicos voláteis identificados utilizando cada uma das fibras, respectivamente.

Figura 3.2 – Eficiência do recobrimento das fibras HS-SPME com relação à área total de compostos orgânicos voláteis identificados.



Fonte: Autor (2017).

Figura 3.3 – Eficiência do recobrimento das fibras HS-SPME com relação ao número total de compostos orgânicos voláteis identificados.



Fonte: Autor (2017).

De acordo com os resultados apresentados na Figura 3.2 e Figura 3.3, as fibras que apresentaram maior desempenho na extração de voláteis foram as com recobrimento PDMS/CAR devido os maiores valores de área total e número de compostos identificados. No entanto, a fibra PDMS/DVB/CAR também apresentou um bom desempenho. Na análise com as fibras com recobrimento de poliacrilato (PA) e PDMS-FS, a média de compostos orgânicos voláteis identificados foi inferior a 1 e estas não foram consideradas para as etapas seguintes do trabalho.

Outros autores também têm publicado resultados referentes ao processo de definição da melhor fibra para diferentes amostras contendo VOC's. Zhang et al. (2009), por exemplo, estudaram quatro recobrimentos e encontraram melhores resultados para fibra com recobrimento polimérico PDMS/DVB. Porém, não foram estudados pelos autores os dois recobrimentos que apresentaram melhores desempenhos

neste trabalho. Foram identificados por Zhang et al. (2009) entre 20 e 27 compostos voláteis em ostras frescas, e no presente trabalho foram identificados 23 ± 1 compostos para fibra PDMS/CAR, mostrando que a técnica de HS-SPME é adequada para a análise de voláteis em resíduo do cozimento de ostras.

3.3.3. Parâmetros de extração por HS-SPME

A partir de um delineamento composto central rotacional, os parâmetros temperatura de absorção, tempo de absorção e tempo de dessorção foram estudados, com o objetivo de obter as melhores condições de extração para os compostos orgânicos voláteis da água de cozimento de ostras, para serem utilizadas nas etapas posteriores deste trabalho.

Na Tabela 3.3 é apresentada a matriz do planejamento de experimentos com os valores codificados, reais e as respostas sobre a área total dos picos identificados.

Tabela 3.3 – Matriz do planejamento experimental com respostas em termos de área total dos picos obtidos da extração dos compostos voláteis por HS/SPME da solução real de água de cozimento de ostras.

T_{abs} (°C)	t_{abs} (min)	t_{des} (min)	Área (mV.min)
-1 (56)	-1 (16)	-1 (14)	8.353.219
1 (104)	-1 (16)	-1 (14)	46.096.652
-1 (56)	1 (34)	-1 (14)	23.649.798
1 (104)	1 (34)	-1 (14)	21.870.731
-1 (56)	-1 (16)	1 (26)	5.899.721
1 (104)	-1 (16)	1 (26)	19.101.780
-1 (56)	1 (34)	1 (26)	30.549.703
1(104)	1 (34)	1 (26)	19.340.825
-1.68 (40)	0 (25)	0 (20)	3.175.023
1.68 (120)	0 (25)	0 (20)	5.424.556
0 (50)	-1.68 (10)	0 (20)	1.814.313
0 (50)	1.68 (40)	0 (20)	46.483.938
0 (50)	0 (25)	-1.68 (10)	93.100.222
0 (50)	0 (25)	1.68 (30)	92.418.451
0 (50)	0 (25)	0 (20)	62.151.179
0 (50)	0 (25)	0 (20)	92.010.363
0 (50)	0 (25)	0 (20)	61.495.203
0 (50)	0 (25)	0 (20)	89.303.881

Fonte: Autor (2017).

Os resultados da Tabela 3.3 foram tratados estatisticamente, geraram a validação do modelo a partir da análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 3.4, e permitiram a construção de um modelo empírico codificado para a área total dos picos identificados em função dos parâmetros avaliados.

Tabela 3.4 - ANOVA para validação do modelo matemático empírico que descreve a área total de picos identificados na água de cozimento de ostras.

Fonte de variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de liberdade (GL)	Quadrados Médios (QM)	F Calculado
Regressão	1.83×10^{16}	9	2.04×10^{15}	7,38
Resíduo	2.21×10^{15}	8	2.77×10^{14}	
Total	1.94×10^{16}	17	-	

$R^2 = 0,886$; $F_{\text{tabelado}}(0,95) = 3,39$; Fonte: Autor (2017).

O valor do coeficiente de correlação (R^2), F-teste calculado e F-teste tabelado para a regressão mostrou que o modelo foi capaz de prever os dados experimentais da área total dos picos no intervalo dos fatores investigados.

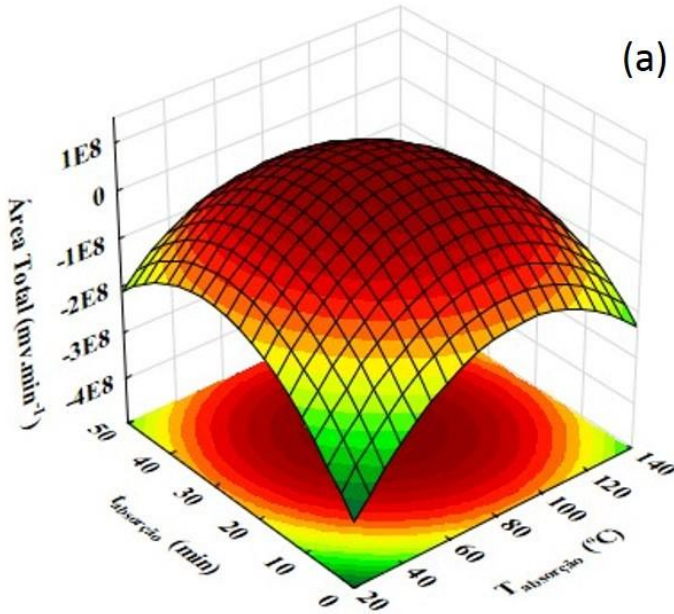
De acordo com a Equação 3.1, pode-se observar que as variáveis de segunda ordem tempo de absorção e temperatura de absorção apresentaram influência negativa significativa ($p < 0,05$) sobre a área de VOC's, indicando a ocorrência de um ponto de máximo na área de VOC's. Isso significa que até uma determinada condição de tempo/temperatura de extração os compostos são absorvidos no recobrimento polimérico da fibra de HS-SPME, mostrando também que pode ocorrer a degradação dos compostos em condições acima das condições ótimas de extração. A Equação (3.1), que representa o modelo estatístico codificado e reduzido para os termos significativos, obteve-se a superfície de resposta para os parâmetros que foram significativos, visualizadas na Figura 3.5.

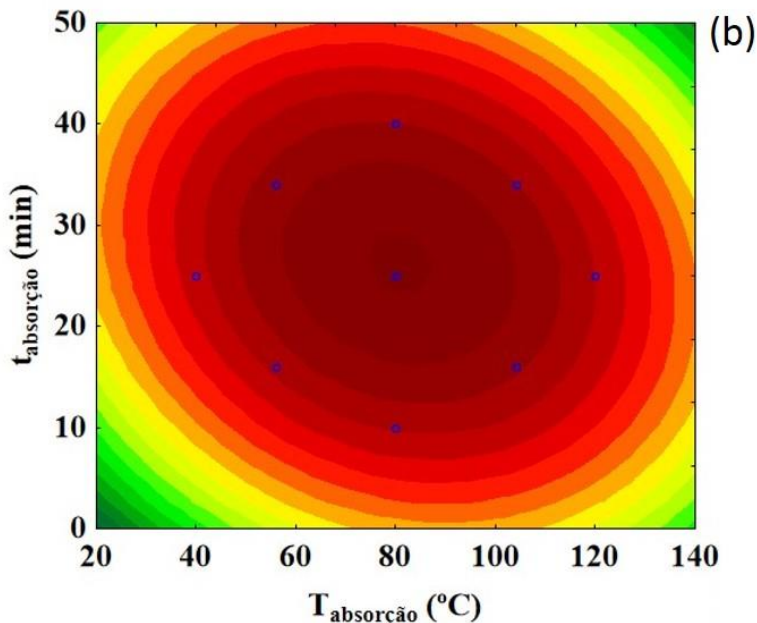
$$\text{Área total} = 77055516,5 - 29031217,6 x_1^2 - 21998431,3 x_2^2 \quad 3.1$$

A partir destes resultados, as condições de HS-SPME utilizadas neste trabalho foram temperatura de absorção de 80 °C e tempo de extração de 30 minutos, condição na qual maior parte dos VOC's foram extraídos. A taxa inicial de extração é controlada pela difusão dos analitos presentes na matriz da amostra através da camada limite, necessitando-se determinar o tempo ótimo de absorção dos analitos na fibra de HS-SPME (PAWLISZYN, 2009). Outro ponto importante é com relação à influência da temperatura na volatilidade de compostos. Em geral, quanto maior for a temperatura, maior será a volatilização do composto. Entretanto, em temperaturas muito elevadas pode haver degradação desses compostos e

como consequência, perda na eficiência da extração. Esse comportamento pode ser visto na Figura 3.5, a qual mostra que a área total dos picos aumenta até a temperatura de 80 °C, perdendo a eficiência em temperaturas acima desta.

Figura 3.5 – Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) dos parâmetros HS-SPME em relação a área total dos picos identificados.





Fonte: Autor (2017).

Como o tempo de dessorção não apresentou efeito significativo neste estudo, este parâmetro foi fixado em 30 min, devido à maior resposta apresentada quando analisado em conjunto com as outras variáveis do processo de HS-SPME.

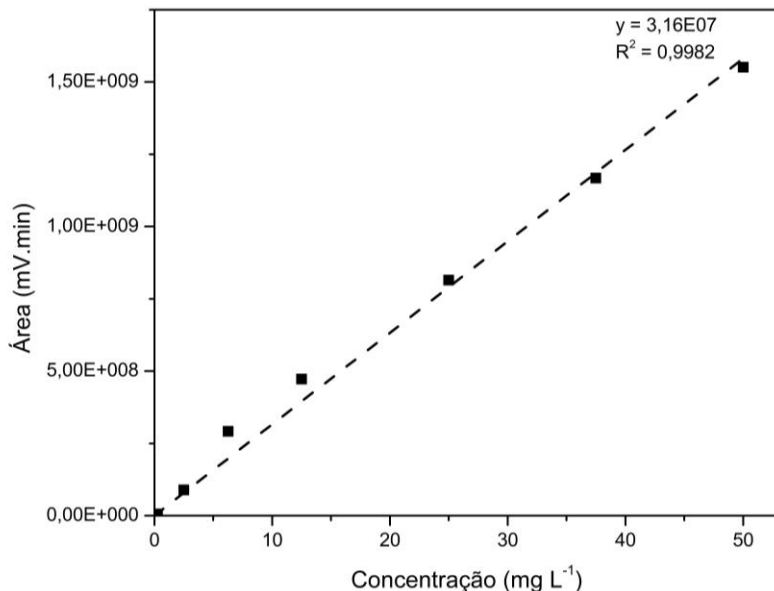
Estas condições estão de acordo com as utilizadas por Zhang et al. (2009) para obtenção de compostos voláteis de ostras frescas e deterioradas. Fratinni et al. (2013) utilizaram temperatura de extração 80 °C e tempo de extração de 30 min com dessorção realizada por 10 minutos e recobrimento da fibra PDMS-CAR a fim de determinar a vida útil de ostras. Estes resultados corroboram com os encontrados neste trabalho, tendo em vista que para água de cozimento de ostras os compostos orgânicos são encontrados em níveis de traços, enquanto os demais estudos da literatura foram realizados diretamente com ostras.

3.3.4. Construção da Curva Padrão de 1-hexanol

Para obtenção da equação do padrão interno 1-hexanol foi construída a curva de calibração (área *versus* concentração). Na Figura

3.6 é mostrada a curva de calibração para o padrão interno, em que cada ponto representada a média da duplicata.

Figura 3.6 – Curva de calibração do padrão interno 1-hexanol.



Fonte: Autor (2017).

A concentração de cada composto foi obtida a partir da Equação 3.1.

$$C_i = 1000C_{pi} \cdot \frac{A_i}{A_{pi}} \quad 3.1$$

Em que C_i é a concentração do componente i ($\mu\text{g L}^{-1}$), C_{pi} é a concentração do padrão interno (mg L^{-1}), A_i é a área do componente i e A_{pi} é a área do padrão interno.

3.3.5. Identificação e Semiquantificação dos Compostos Orgânicos Voláteis nas Etapas de Processamento de Ostras

Na Tabela 3.4 são mostrados os perfis dos compostos orgânicos voláteis presentes em todas as etapas do processamento de ostras, extraídos por HS-SPME.

Tabela 3.4 – Perfil de compostos orgânicos voláteis nas etapas do processamento de ostras obtidos por HS/SMPE com $T_{\text{abs}} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{abs}} = 30\text{ min}$ e $t_{\text{des}} = 30\text{ min}$.

Tempo de Retenção (min)	Composto	C ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
		Vapor	Água Interna	Água de cozimento	Ostras Vivas	Ostras cozidas
1,57	Trimetilamina	36,64	-	-	-	-
1,82	Dimetil sulfeto	1355,42	579,28	236,42	408,53	922,14
2,32	n-Hexano	-	-	24,82	-	-
2,55	Triclorometano	144,70	277,87	326,79	110,15	119,45
3,22	2-metil hexano	-	-	195,43	-	-
3,39	3-metil hexano	-	-	279,20	-	-
3,94	Heptano			257,30		
6,25	Tolueno	329,41	-	-	-	-
8,28	Hexanal	310,81	180,90	76,16	807,11	1577,71
12,73	2-Hexenal, (E)-	47,57	-	-	68,37	357,75
18,14	Heptanal	-	-	-	515,97	1241,66
21,08	Ácido 2-amino-4-metil-benzoico	-	-	33,49	-	-
23,56	Benzaldeído	1582,09	-	150,39	337,68	240,00
25,94	1-Octen-3-ol	202,22	543,88	102,31	2028,20	672,96
26,73	3-Octanona	101,51	105,85	-	1703,94	-

26,94	Fenol	407,46	-	-	-	-
27,16	3-Octanol	-	-	-	373,12	-
27,57	Octanal	1294,59	-	-	475,79	1024,84
28,00	2,4-Heptadienal, (E,E)-	24,72	-	-	-	385,36
28,73	o-Cimeno	128,28	-	-	-	-
28,97	D-Limoneno	281,68	109,18	51,70	120,05	186,31
29,54	1-Hexanol, 2-etil	129,92	244,98	-	-	-
30,07	1,1,2-Trimetil Ciclopentano	1527,54	-	-	-	-
31,22	2-Octenal, (E)-	-	66,42	-	274,95	296,01
31,41	Acetofenona	194,65	-	-	-	-
32,00	2-Octen-1-ol, (Z)-	-	45,80	-	-	-
32,22	Pentil ciclopropano	-	-	249,28	-	-
32,57	Ácido clorofórmico octil ester	16913,47	-	-	-	-
32,91	p-Cresol	352,52	-	72,94	-	-
33,43	2-Nonanona	658,65	79,74	-	108,05	201,42
34,13	Nonanal	1789,66	38,14	-	183,20	224,28
36,54	l-Mentona	-	-	30,50	293,24	46,43
36,80	3-Nonen-1-ol, (Z)-	-	65,85	-	-	-
36,95	3,6-Nonadien-1-ol, (E,Z)-	-	451,43	-	-	-

37,70	trans-5-metil-2-(1-metil etil) ciclohexanona	553,26	88,40	68,75	-	-
37,86	1-Nonanol	782,79	-	-	-	-
38,59	α -Terpineol	75,31	-	-	-	-
38,71	5-Decanol	294,48	-	-	-	-
38,87	Decanal	237,69	-	-	85,89	198,00
39,66	2,4 dimetil benzaldeído	117,70	-	-	-	-
41,61	(Z)-Dec-4-enil etil carbonato	226,76	-	-	-	-
41,84	Ciclodeceno	955,01	-	-	-	-
41,95	1-Ciclohexil-2,2-dimetil-1-propanol	1014,94	-	-	-	-
42,36	2-Decenal, (E)-	447,19	-	-	63,38	136,82
42,60	Citral	303,59	-	-	-	-
42,75	1-Decanol	483,18	-	-	-	-
43,70	2-Undecanona	-	200,14	-	766,42	-
44,11	3-Metil-4-isopropilfenol	1796,11	-	94,76	-	-
48,39	Tetradecano	56,31	-	-	-	-
48,57	2 metilamina metil ester ácido benzoico	112,17	-	-	-	-
50,32	1-(4-terc-Butifenil)propan-2-ona	90,61	-	-	-	-
50,59	5,9-Undecadien-2-ona, 6,10-dimetil	806,23	-	-	-	-
51,36	Hidroxitolueno butilado	153,67	-	-	-	-

51,61	α - Isometil ionona	154,28	-	-	-	-
51,89	Trans, β - Ionona	112,77	-	-	-	-
52,52	Pentadecano	52,64	-	-	-	-
53,01	2,4-bis(1,1-dimetiletil)-fenol	1042,43	-	78,92	-	-
53,24	1-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-ol)-1-Penten-3-ona,	39,41	-	-	-	-
53,51	Lilial	156,85	-	-	-	-
56,46	4-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenol	324,16	-	-	-	-
59,10	2,6-di isopropil naftaleno	175,29	-	-	-	-
62,26	3,5-di-tert-Butil-4-hidroxi benzaldeido	156,20	-	-	-	-
65,25	7-Acetil-6-etil-1,1,4,4-tetrametiltetralina	412,13	-	-	-	-
65,88	butil-oct-3-il ester de ácido ftálico	2493,78	-	-	-	-
66,31	Homosalato	307,43	-	-	-	-
68,30	Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, methyl ester	1659,84	-	-	-	-
68,49	2,2,4,4 tetracoloro 1,1 Bifenil	102,56	-	-	-	-
68,87	Dibutil ftálico	115,99	-	-	-	-
70,25	ciclo-octa-enxofre	69,44	-	-	-	-
15,46	1-Hexanol*					

*padrão interno.

Fonte: Autor (2017).

Foram identificados 56 compostos no vapor de cozimento, 16 na água de cozimento, 15 compostos na água interna da ostra, 18 compostos na ostra viva e 16 compostos na ostra cozida.

Alguns trabalhos apresentam divergências sobre os compostos presentes em ostras vivas (ZHANG et al., 2009; FRATINI et al., 2013). Quando comparados ao presente trabalho, foram encontrados os compostos hexanal, heptanal, (E,E)-2,4-heptadienal, benzaldeído, Z-2-Octen-1-ol, 2-nonanona e hexano foram encontrados também por Fratini et. al. (2013) e os compostos (E,Z) 2,6 Nonadienal, 3-octanona, dimetil sulfeto e trimetilamina. Comparando-se nossos estudos, os de Fratini et al. (2013) e Zhang et al. (2009), observa-se que apenas 1-penten-3-ol foi encontrado nos três estudos. É importante salientar que é comum encontrar-se variações no perfil de voláteis em função da safra, clima, ao local de cultivo das ostras que absorvem compostos voláteis presentes no ambiente, e da qualidade da água de cultivo das ostras. Essas diferenças podem ser vistas quando comparados os perfis de voláteis de ostras da espécie *Crassostrea gigas* extraídos por HS-SPME. Além das variáveis relacionadas ao cultivo das ostras, as diferenças podem também ser atribuídas aos diferentes recobrimentos das fibras HS-SPME utilizadas entre os estudos ou ainda à técnica comparativa de identificação dos compostos, pois foram usadas bibliotecas distintas para identificação das amostras.

No entanto, não foram encontrados trabalhos sobre o perfil de compostos orgânicos voláteis em ostras termicamente processadas e durante as etapas de processamento.

Para determinar os compostos a serem estudados durante o processo de pervaporação da solução real e solução modelo da água de cozimento de ostras, foram considerados os referidos trabalhos com ostras (ZHANG et al., 2009; FRATINI et al., 2013), bem como estudos com água de cozimento de caranguejo (MARTINEZ; SANZ; BELTRAN, 2011; MARTINEZ; SANZ; BELTRAN, 2013; MARTINEZ; SANZ; BELTRAN, 2014), como indicativos dos principais compostos orgânicos voláteis presentes em produtos marinhos.

Foram definidos como marcadores de aroma de frutos do mar os compostos benzaldeído, hexanal e 1-octen-3-ol. Outro composto definido para o estudo da pervaporação foi o triclorometano, por ter sido encontrado como contaminante, oriundo do local de cultivo, em ostras frescas e ter sido mantido nos produtos e subprodutos do processamento.

3.4. Conclusões Parciais

A fibra de microextração em fase sólida por *headspace* mais adequada para a extração e concentração dos voláteis foi aquela composta por PDMS/CAR, pois apresentou maior área total e maior número de compostos orgânicos voláteis identificados. As melhores condições para a extração por HS-SPME foram temperatura de absorção 80 °C, tempo de dessorção de 30 min e tempo de extração de 30 min.

Identificou-se 56 compostos voláteis no vapor, 16 na água de cozimento, 15 na água interna, 18 nas ostras vivas e 16 nas ostras cozidas. Destes destacam-se os grupos dos hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas e esters, sendo possível o emprego destes como realçadores de aromas em diferentes alimentos. Assim, para próximos capítulos deste trabalho, os compostos benzaldeído, hexanal, 1-octen-3-ol e triclorometano foram selecionados para o estudo de pervaporação em solução real e solução modelo da água de cozimento de ostras.

3.5. Referências Bibliográficas

APHA. **Standard methods for the examination of waste e wastewater.** 20ª. ed. Washington: American Public Health Association, 1988.

BRADFORD, M. M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. **Analytical Biochemistry.** v. 72, p. 248-254, 1976. DOI:10.1016/0003-2697(76)90527-3.

CHA, Y. J. Volatile Compounds in Oyster Hydrolysate Produced by Commercial Protease. **Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition.** v. 24, n.3 p.420-426. 1995.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. Disponível

em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>.

Acesso em: 29 jan. 2016.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011.** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Disponível

em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> .
Acesso em: 29 jan. 2016.

FRATINI, G. et al. Effect of a finishing period in sea on the shelf life of Pacific oysters (*C. gigas*) farmed in lagoon. **Food Research International**, [s.l.], v. 51, n. 1, p.217-227, abr. 2013. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.foodres.2012.12.012.

FIGOLI, A. et al. Evaluation of pervaporation process of kiwifruit juice by SPME-GC/Ion Trap Mass Spectrometry. **Desalination**, [s.l.], v. 250, n. 3, p.1113-1117, jan. 2010. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.desal.2009.09.120.

FORTINI, Martina et al. Multiple internal standard normalization for improving HS-SPME-GC-MS quantitation in virgin olive oil volatile organic compounds (VOO-VOCs) profile. **Talanta**, [s.l.], v. 165, p.641-652, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2016.12.082>.

MARTÍNEZ, R.; SANZ, M. T.; BELTRÁN, S. Concentration by pervaporation of representative brown crab volatile compounds from dilute model solutions. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 105, n. 1, p.98-104, jul. 2011. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2011.02.009.

MARTÍNEZ, R.; SANZ, M. T.; BELTRÁN, S.. Concentration by pervaporation of brown crab volatile compounds from dilute model solutions: Evaluation of PDMS membrane. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 428, p.371-379, fev. 2013a. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.10.035.

MARTINEZ, R.; SANZ, M. T.; BELTRAN, S. Pervaporation investigation of recovery of volatile compounds from brown crab boiling juice. **Food Science And Technology International**, [s.l.], v. 20, n. 7, p.511-526, 29 jul. 2013b. SAGE Publications. DOI: 10.1177/1082013213496092.

PAWLISZYN, J. **Handbook of Solid Phase Microextraction**. Chemical Industry Press. Pequim, 2009.

PENNARUN, .; PROST, C.; DEMAIMAY, M. Aroma Extracts from Oyster *Crassostrea gigas*: Comparison of Two Extraction Methods. **J.**

Agric. Food Chem., [s.l.], v. 50, n. 2, p.299-304, jan. 2002. American Chemical Society (ACS). DOI: 10.1021/jf0105687.

PIVETEAU, F. et al. Aroma of Fresh Oysters *Crassostrea gigas*: Composition and Aroma Notes. **J. Agric. Food Chem.**, [s.l.], v. 48, n. 10, p.4851-4857, out. 2000. American Chemical Society (ACS). DOI: 10.1021/jf991394k.

SCHMIDT, F.C.; ARAGÃO, G.M.F.; LAURINDO, J.B. Integrated cooking and vacuum cooling of chicken breast cuts in a single vessel. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 100, n. 2, p.219-224, set. 2010. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2010.04.002.

SOARES, L. S. et al. Evaluation of CO₂ absorption and desorption rate in oysters (*Cassostrea gigas*) using the soluble gas stabilisation method. **International Journal Of Food Science & Technology**, [s.l.], p.1089-1094, jan. 2015. Wiley-Blackwell. DOI: 10.1111/ijfs.12743.

WESCHENFELDER, T. A. et al. Concentration of aroma compounds from an industrial solution of soluble coffee by pervaporation process. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 159, p.57-65, ago. 2015. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2015.03.018.

ZHANG, Z. et al. Study on the volatile profile characteristics of oyster *Crassostrea gigas* during storage by a combination sampling method coupled with GC/MS. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 115, n. 3, p.1150-1157, ago. 2009. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.foodchem.2008.12.099.

CAPÍTULO 4. INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSO DURANTE A PERVAPORAÇÃO DE ÁGUA PURA E ÁGUA DE COZIMENTO DE OSTRAS.

O estudo teve por objetivo avaliar a influência dos parâmetros temperatura da alimentação, vazão de alimentação e pressão de permeado no fluxo total de água pura e água de cozimento de ostras a fim de validar e otimizar os parâmetros utilizados no processo de pervaporação.

4.1. Introdução

Ostras são moluscos bivalves de alto valor comercial e altamente perecíveis. O desenvolvimento de técnicas de processamento é uma forma de aumentar a vida útil destes produtos. Entretanto, algumas etapas deste processamento podem gerar efluentes ricos em compostos orgânicos voláteis presentes na ostra, como a água utilizada no cozimento (COSTA; CONTE; NOBILE, 2014; SOARES et al., 2015).

Processos de separação por membranas têm sido utilizados para separar os compostos orgânicos voláteis presentes em água de processamento de outros produtos marinhos. Processos de eletrodialise e osmose inversa já foram utilizados para separar os aromas de mexilhões da água de processo (CROS et al., 2004; CROS et al., 2005). A eletrodialise e diafiltração também já foram estudadas para a recuperação de aromas de água de processamento de camarão (LIN; CHIANG, 1993).

O processo de pervaporação tem sido estudado na separação de diferentes compostos orgânicos de soluções complexas das mais diferentes matrizes, tais como águas de processamento de caranguejo marrom (MARTÍNEZ; SANZ; BELTRÁN, 2011; MARTÍNEZ et al., 2013; MARTÍNEZ; SANZ; BELTRÁN, 2014), sucos e extratos vegetais (WESCHENFELDER et al., 2015), dessulfurização de combustíveis (JAIN; ATTARDE; GUPTA, 2015) e efluentes industriais (ALIABADI; AROUJALIAN; RAISI, 2012; AMARAL; HABERT; BORGES, 2014).

Estudar a influência dos parâmetros de processo na pervaporação é de fundamental importância a fim de verificar o desempenho, o rendimento e a seletividade aos aromas de interesse, a fim de propor estudos em escala industrial (WESCHENFELDER et al., 2015). Até o momento, não são reportados estudos sistemáticos envolvendo a pervaporação de água de processamento de ostras.

Neste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar a influência da pressão de permeado, vazão e temperatura de alimentação em água pura e água de cozimento de ostras a fim de validar o aparato experimental utilizado neste trabalho, bem como determinar as condições de processo utilizadas na fase posterior desta pesquisa.

4.2. Material e Métodos

4.2.1. Ensaio de Pervaporação

Nos ensaios de pervaporação, foram utilizadas membranas compostas planas, com camada seletiva de polidimetilsiloxano (PDMS), com características organofílicas, em suporte de poli(tereftalato de etileno) (PET) ($T_{\max} = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 1 - 12$, $P_{\max} = 5 \text{ bar}$), adquiridas da Pervatech BV (Holanda). As membranas foram recortadas em formato circular com diâmetro de 7,15 cm, resultando em uma área efetiva de permeação de $40,15 \text{ cm}^2$, como mostrado na Figura 4.

Figura 4.1 – Suporte contendo a membrana de pervaporação.

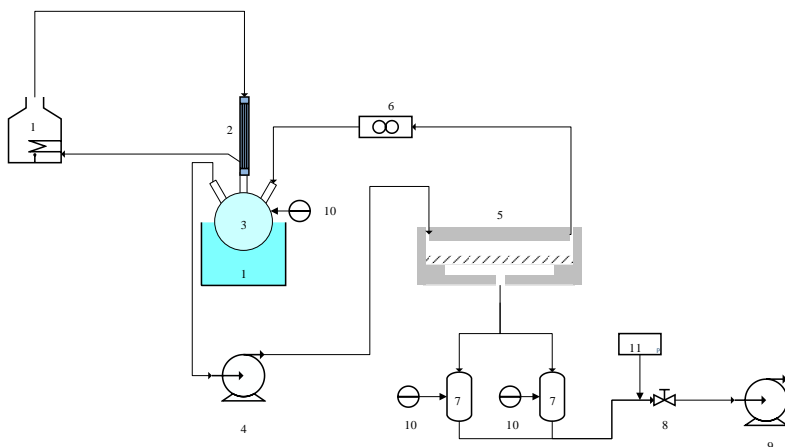


Fonte: Autor (2017).

4.2.2. Aparato Experimental

Um diagrama do aparato experimental montado para os ensaios de pervaporação está representado na Figura 4.2.

Figura 4.2 – Diagrama esquemático do aparato experimental: 1- Banho termostático; 2- Condensador; 3- Tanque de alimentação; 4- Bomba de circulação; 5- Módulo da membrana; 6- Rotâmetro; 7- Cristalizadores; 8- Válvula agulha; 9 – Bomba de vácuo; 10- Sensores de temperatura; 11- Sensor de pressão.



Fonte: Autor (2017).

A água de cozimento de ostras, obtida como descrito no capítulo 3, foi recirculada sobre uma membrana densa de polidimetilsiloxano (Pervatech BV, Holanda) (5) utilizando uma bomba de engrenagem de bancada (0,64 mL/rev, Gear pump drive, Cole Parmer) (4). A temperatura da alimentação foi controlada por um banho termostático (TE – 184, Tecnal) (1), no qual o tanque de alimentação estava imerso, e foi monitorada por termopares tipo T (10). Um condensador de serpentina (2) ligado a um banho termostático (TE – 2005, Tecnal) foi adaptado ao tanque de alimentação, para evitar perda de compostos orgânicos voláteis para o ambiente. A vazão de alimentação foi monitorada por um rotâmetro (6) (Blaster Controles, Brasil) localizado entre a saída no módulo da membrana e o tanque de alimentação. O permeado foi recolhido em cristalizadores operados em paralelo (7), imersos em nitrogênio líquido. O vácuo foi produzido por uma bomba (RZ 6, Vacuubrand), controlado por uma válvula agulha (Swagelok) e

monitorado por um medidor de vácuo tipo pirani (AGP100 – XM, Edwards), ligado a um sistema de aquisição de dados (34970A, Agilent). Na Figura 4.3 é mostrado o aparato experimental descrito anteriormente.

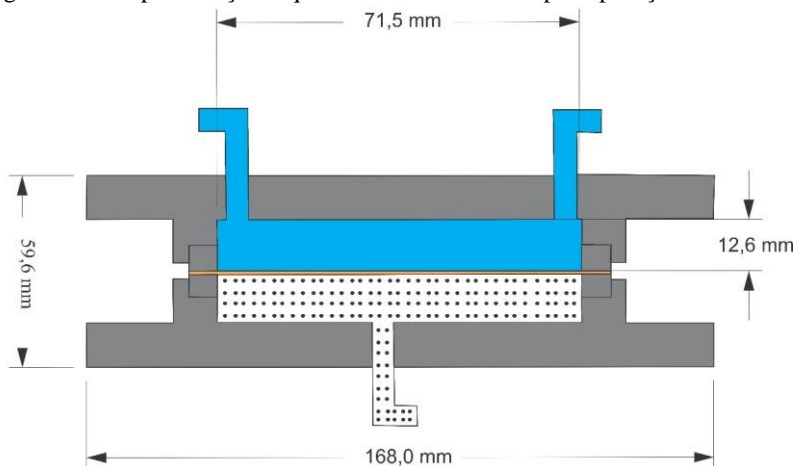
Figura 4.3 – Aparato experimental do processo de pervaporação: 1- Banho termostático; 2- Condensador; 3- Tanque de alimentação; 4- Bomba de circulação; 5- Módulo da membrana; 6 - Bomba de vácuo; 7- Cristalizadores; 8- Sensor de pressão.



Fonte: Autor (2017).

Na Figura 4.4 é mostrada a representação esquemática do módulo utilizado para a membrana plana. A parte superior consiste em dois canais para entrada e saída da solução de alimentação que recircula sobre a membrana. A parte inferior consiste em um canal para escoar o permeado até os cristalizadores pela aplicação de vácuo.

Figura 4.4 – Representação esquemática do módulo de pervaporação.



Fonte: Autor (2017).

Para validação do aparato experimental foram realizados ensaios de pervaporação com água pura (MARTÍNEZ; SANZ; BELTRÁN, 2011; WESCHENFELDER et al, 2015) e a água de cozimento de ostras nas condições de processo descritas na Tabela 4.1, visando investigar a influência da temperatura, vazão de alimentação e da pressão de permeado no processo de pervaporação.

Tabela 4.1 – Condições de processo para validação do aparato experimental.

Parâmetro	Pressão constante	Temperatura constante	Pressão e Temperatura constantes
Q (L min ⁻¹)	1,5	1,5	0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5
T (°C)	20, 30, 40, 50	20	20
P _P (Pa)	700	700, 1400, 2100	700

Fonte: Autor (2017).

Os parâmetros mantidos constantes foram definidos por se tratar de uma vazão intermediária a utilizada no processo de pervaporação, menor pressão de permeado para garantir maior variação de pressão de vapor, que é a força motriz da pervaporação, e menor temperatura a fim de determinar o menor fluxo obtido no processo estudado.

A solução de alimentação foi recirculada no aparato durante uma hora na temperatura do experimento, tempo necessário para estabilizar as condições fluidodinâmicas, a temperatura da alimentação e para condicionamento da membrana de pervaporação. O experimento foi iniciado no momento em que a bomba de vácuo foi ligada, entretanto para garantir o estado estacionário foi determinado o fluxo na primeira hora do experimento, mas o mesmo não foi considerado na análise da composição de permeado.

O fluxo total de permeado para água pura e água de cozimento de ostras foi determinado a partir da Equação 4.1:

$$J_t = \frac{m}{A \Delta t} \quad 4.1$$

Em que J_t é o fluxo total de solução ($\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$), m é a massa de permeado (g) recuperado no intervalo de tempo Δt (h) e A (m^2) é a área efetiva da membrana.

A influência da temperatura foi avaliada a partir do ajuste de uma equação tipo Arrhenius reparametrizada (Equação 4.2) aos dados experimentais.

$$J_i(T) = J_{i,0, \text{ref}} \exp \left[-\frac{E_{\text{ap}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \right] \quad 4.2$$

A rotina computacional foi desenvolvida no software Matlab (R2013a, MathWorks Inc, MA, USA), ajustando a Equação 4.2 aos dados experimentais pelo método de regressão não linear da função *nlinfit*.

4.2.3. Análise do escoamento no interior da célula de pervaporação por Fluidodinâmica Computacional

A fim de determinar o regime de escoamento que ocorre no interior da célula de pervaporação, foram realizadas simulações do escoamento em estado estacionário da água em uma célula cilíndrica com as mesmas dimensões da célula real, a partir da solução das equações de Navier-Stokes (Equação 4.3) e da continuidade para fluidos incompressíveis (Equação 4.4).

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - \nabla [\eta (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)] + \rho (\mathbf{u} \nabla \mathbf{u}) + \nabla p = \mathbf{F} \quad 4.3$$

$$\nabla \mathbf{u} = 0$$

4.4

Em que ρ é a densidade do fluido, \mathbf{u} é o campo de velocidades, η é a viscosidade dinâmica, p é a pressão e \mathbf{F} é um campo de forças, como a gravidade.

As Equações 4.3 e 4.4 foram resolvidas numericamente utilizando o *software* COMSOL *Multiphysics*[®] versão 4.4 que emprega o método de elementos finitos para soluções de equações.

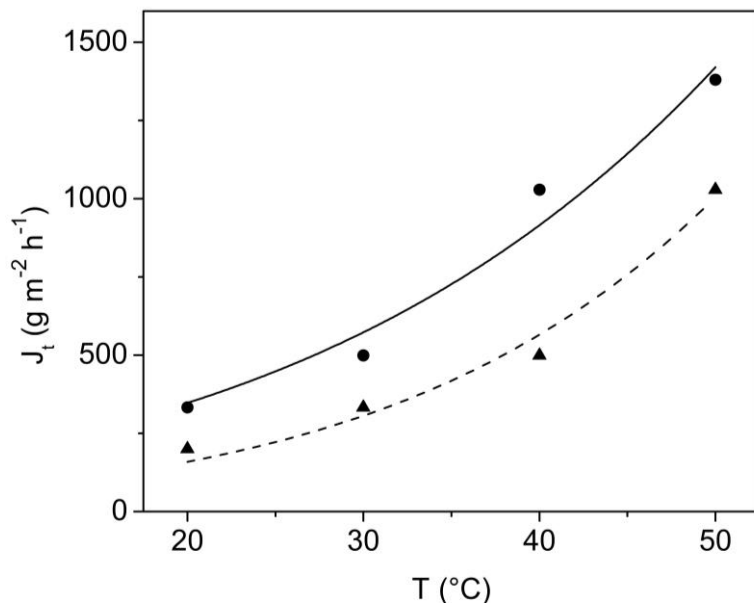
O elemento geométrico de estudo e a malha foram geradas no próprio *software* e foi utilizada o módulo *Fluid flow* para o escoamento laminar (spf). As condições de vazão de entrada do fluido na célula variaram 0,5 – 2,5 L min⁻¹ e de temperatura do fluido variaram entre 20 – 50 °C, conforme o mostrado anteriormente na Tabela 4.1.

4.3. Resultados e Discussão

4.3.1. Influência da temperatura de alimentação durante o processo de pervaporação

Na Figura 4.5 é ilustrada a influência da temperatura no fluxo de água pura e da água de cozimento de ostras, na qual pode-se observar um comportamento exponencial do fluxo com o aumento da temperatura, semelhante ao comportamento reportado na literatura ((MARTÍNEZ; SANZ; BELTRÁN, 2011; MARTÍNEZ et al., 2013a; WESCHENFELDER et al, 2015).

Figura 4.5 – Efeito da temperatura sobre o fluxo de água pura (● dados experimentais, - ajuste) e água de cozimento de ostras (▲ dados experimentais, --- ajuste) na vazão de 1,5 L min⁻¹ e pressão de permeado de 700 Pa.



Fonte: Autor (2017).

Os valores de energia de ativação encontrados foram de 39,29 kJ mol⁻¹ ($R^2 = 0,9776$) para água pura e 52,94 kJ mol⁻¹ ($R^2 = 0,9883$) para água de cozimento de ostras. Quanto maior a energia de ativação, maior a sensibilidade a mudanças de temperatura. Weschenfelder et al. (2015) e Kujawska et al. (2016), encontraram valores de energia de ativação aparente para água pura 40,92 kJ mol⁻¹ e 35,6 kJ mol⁻¹, respectivamente, utilizando membranas a base de PDMS do mesmo fabricante, e também o método regressão não linear da equação do tipo Arrhenius aos dados experimentais. Martínez, Sanz e Beltrán (2013a) encontraram valores de 43,10 kJ mol⁻¹ também para água pura com o mesmo modelo de membrana utilizando o método de regressão linear da equação do tipo Arrhenius.

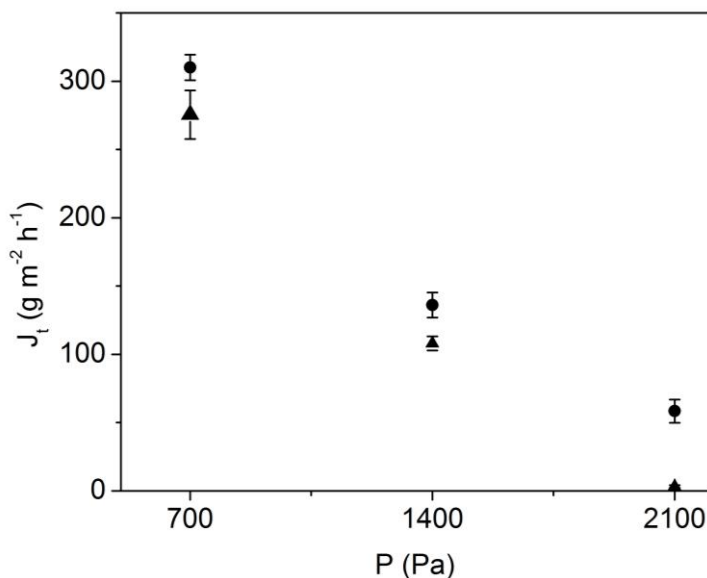
De acordo com Liu et al. (2015), com o aumento da temperatura, a solubilidade diminui enquanto a difusividade aumenta. Por consequência, as moléculas de água, bem como as moléculas dos compostos orgânicos

voláteis presentes nas soluções de estudo podem se deslocar mais rapidamente através da membrana. O aumento da temperatura leva ao aumento da pressão de vapor dos componentes voláteis presentes na água de cozimento de ostras, aumentando assim o gradiente de pressão de vapor entre os dois lados da membrana, tornando a solução mais sensível as mudanças de temperatura de processo, justificando assim um maior valor de energia de ativação na água de cozimento de ostras em relação à água pura, no processo de pervaporação.

4.3.2. Influência da pressão de permeado durante o processo de pervaporação

A pressão de permeado foi variada entre 700 – 2100 Pa, com vazão de $1,5 \text{ L min}^{-1}$ e temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$. O fluxo de permeado da água pura diminuiu de $310,04 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ para $58,40 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, enquanto o fluxo de água de cozimento diminuiu de $275,40 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ para $3,24 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, de acordo com a Figura 4.6.

Figura 4.6 – Efeito da pressão de permeado sobre o fluxo de água (●) e água de cozimento de ostras (▲) na vazão de $1,5 \text{ L min}^{-1}$ e temperatura da alimentação de $20 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autor (2017).

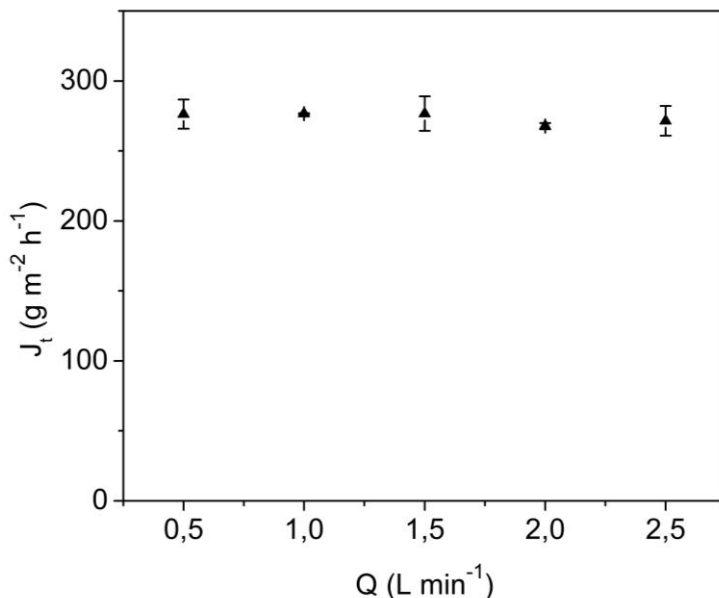
Esse comportamento é explicado pelo mecanismo de sorção-difusão que ocorre na pervaporação, o qual prevê que o aumento da pressão de permeado em uma temperatura constante (pressão de vapor do componente na alimentação constante) reduz a força motriz do processo. Também pode ser observada uma tendência linear na redução do fluxo com a pressão de permeado (WIJMANS; BAKER, 1995). Esse mesmo comportamento foi observado por Weschenfelder et al. (2015) em água pura e solução industrial de café e por Martínez, Sanz e Beltrán (2013a) em solução modelo multicomponente de água de cozimento de caranguejo marrom e água pura, ambos em condições de processo semelhantes as utilizadas neste trabalho.

Na Figura 4.6, também foi observado uma maior redução no fluxo de permeado na água de cozimento de ostras quando comparado com o fluxo de água pura, podendo indicar a formação de uma camada polarizada na superfície da membrana.

4.3.3. Influência da vazão de alimentação durante o processo de pervaporação

De acordo com a Figura 4.7, pode-se observar que o fluxo de água de processamento de ostras permaneceu constante no intervalo das vazões estudadas.

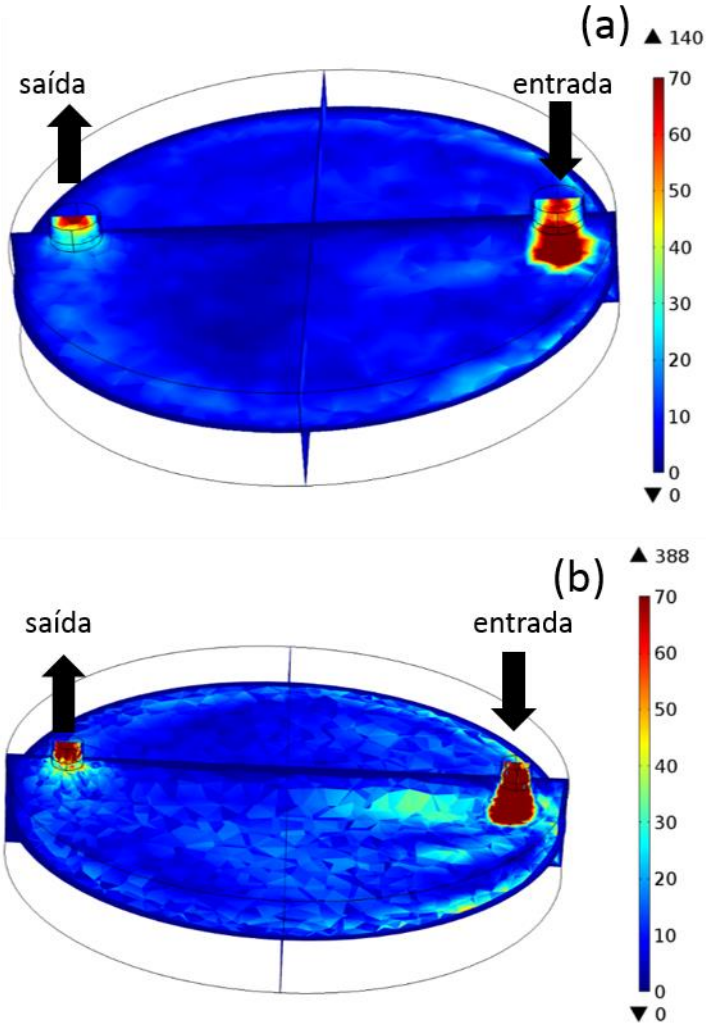
Figura 4.7 – Efeito da vazão de alimentação sobre o fluxo de água de cozimento de ostras (▲) na pressão de permeado de 700 Pa e temperatura da alimentação de 20 °C.

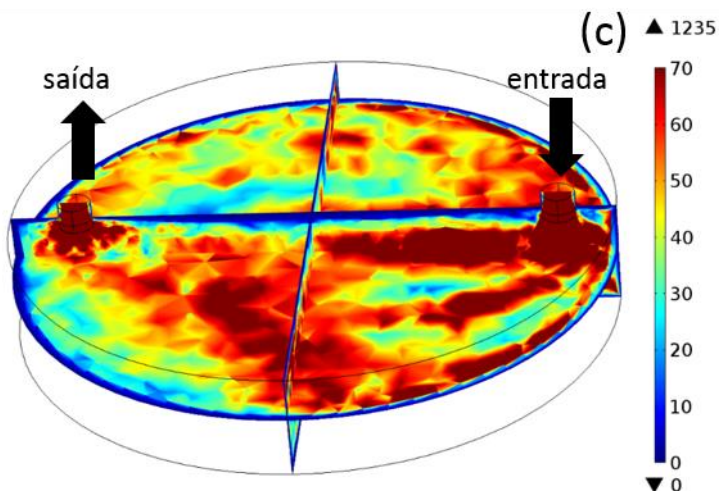


Fonte: Autor (2017).

A fim de explicar esse comportamento, foi realizada a simulação do escoamento do fluido na célula de pervaporação por fluidodinâmica computacional. Na Figura 4.8 é mostrado o perfil do número de Reynolds nas vazões de alimentação de 0,5 L min⁻¹, 1,5 L min⁻¹ e 2,5 L min⁻¹, no interior da célula de pervaporação na temperatura de 30 °C.

Figura 4.8 – Perfil do número de Reynolds nas vazões de $0,5 \text{ L min}^{-1}$ (a) $1,5 \text{ L min}^{-1}$ (b) e $2,5 \text{ L min}^{-1}$ no interior da célula de pervaporação na temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$.



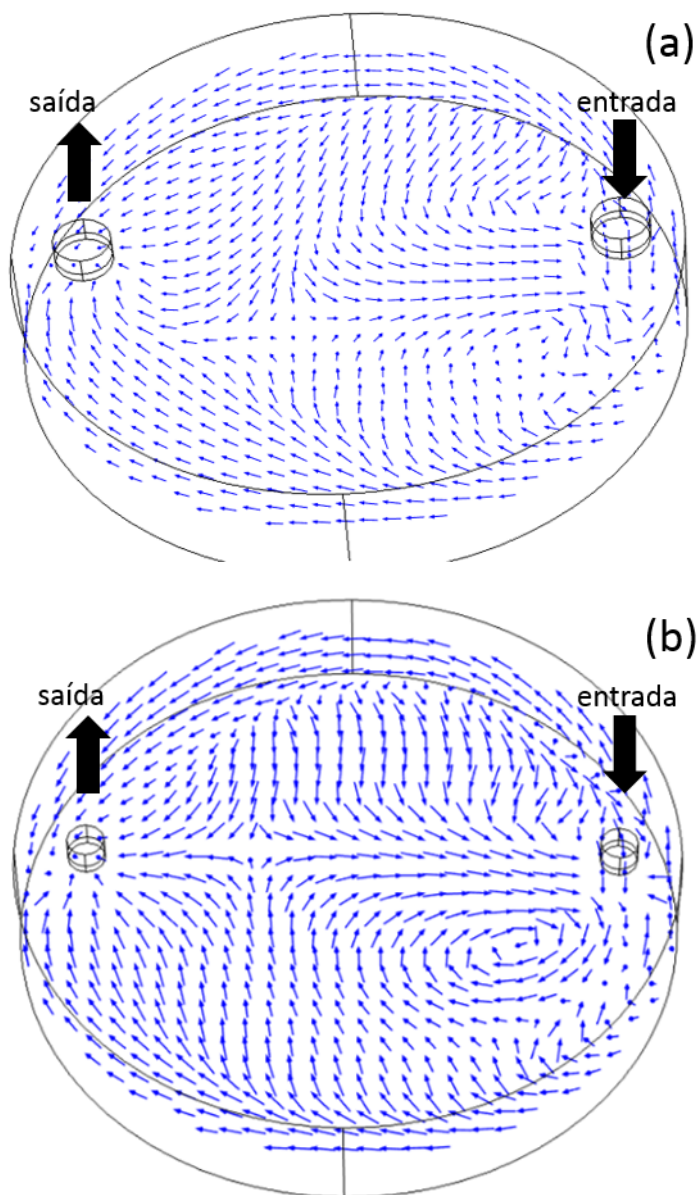


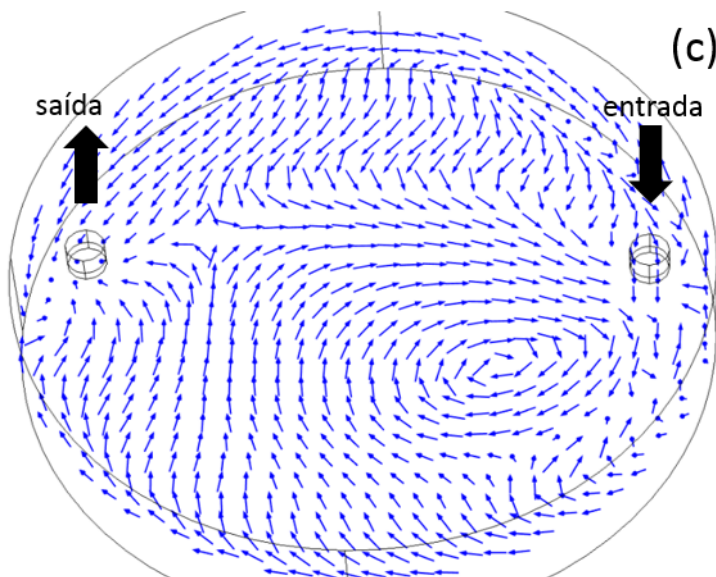
Fonte: Autor (2017).

Pode-se observar a partir da análise da Figura 4.8 que a velocidade no interior da célula é reduzida na entrada da célula, resultando em um baixo número de Reynolds, no estado estacionário, determinando um comportamento laminar no interior da célula para esta condição de estudo. Apesar das diferenças que ocorrem com número de Reynolds máximo nas vazões estudadas ($Re = 140$ para vazão de $0,5 \text{ L min}^{-1}$, $Re = 388$ para vazão de $1,5 \text{ L min}^{-1}$ e $Re = 1235$ para vazão de $2,5 \text{ L min}^{-1}$), esses valores aplicam-se apenas na entrada e na saída da solução na célula. A redução da velocidade na entrada da célula ocorre para todos os casos, como esperado.

O comportamento do líquido no interior da célula pode ser melhor observado a partir da análise das linhas de corrente, mostradas na Figura 4.9, para as vazões de alimentação de $0,5 \text{ L min}^{-1}$, $1,5 \text{ L min}^{-1}$ e $2,5 \text{ L min}^{-1}$, no interior da célula de pervaporação na temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e na Tabela 4.2, que mostra os números de Reynolds médios para todos os casos de vazão e temperatura estudados.

Figura 4.9 – Linhas de corrente do escoamento nas vazões de $0,5 \text{ L min}^{-1}$ (a) $1,5 \text{ L min}^{-1}$ (b) e $2,5 \text{ L min}^{-1}$ no interior da célula de pervaporação na temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$.





Fonte: Autor (2017).

De acordo com a Figura 4.9 observa-se que a direção do escoamento ocorreu preferencialmente próximo às bordas da célula. Esse comportamento é devido à formação de um vórtice próximo à região de entrada do fluido na célula. A presença desse vórtice, bem como a conformação de entrada e saída da célula podem contribuir para os baixos valores de velocidade média do escoamento e do número de Reynolds local para as condições de escoamento estudadas.

Na Tabela 4.2 são observadas variações do número de Reynolds médio, no volume interno da célula, entre 5,58; na condição de vazão de alimentação de $0,5 \text{ L min}^{-1}$ e temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, e 56,58; na condição de vazão de alimentação de $2,5 \text{ L min}^{-1}$ e temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, ou seja, para todas as condições estudadas nesta célula de permeação o escoamento foi laminar, o que pode explicar a não ocorrência de diferenças no fluxo total de permeado.

Tabela 4.2 – Valores de velocidade média e número de Reynolds local médio no escoamento interno na célula de pervaporação para as diferentes condições de processo.

Temperatura (°C)	Vazão de alimentação (L min ⁻¹)	Velocidade média (m s ⁻¹)	Número de Reynolds Médio
20	0,5	0,0244	5,58
	1,0	0,0523	11,53
	1,5	0,0803	17,63
	2,0	0,1105	24,13
	2,5	0,1397	30,38
30	0,5	0,0250	7,10
	1,0	0,0539	14,96
	1,5	0,0351	9,60
	2,0	0,1122	30,84
	2,5	0,1485	39,56
40	0,5	0,0255	8,75
	1,0	0,0550	18,60
	1,5	0,0832	27,93
	2,0	0,1135	37,90
	2,5	0,1434	48,13
50	0,5	0,0259	10,45
	1,0	0,0559	22,29
	1,5	0,0841	33,31
	2,0	0,1143	45,06
	2,5	0,1437	56,58

Fonte: Autor (2017).

Determinar de forma mais precisa os valores para o número de Reynolds no processo de pervaporação é de fundamental importância, pois estes são utilizados para determinar a resistência a transferência de massa que ocorre na interface alimentação membrana, a partir do modelo

de resistências em série. A partir destes resultados, pode-se afirmar que a resistência à transferência de massa no processo de pervaporação relativo ao fluxo total de água de cozimento de ostras é governada pela resistência da membrana.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 4.2 constatou-se que o regime é laminar durante o escoamento. Na literatura foram atribuídos regimes turbulentos para o escoamento interno em células de pervaporação com conformação placa/quadro, entretanto existem dúvidas com relação a esta afirmação, já que não fica claro como esses valores foram determinados. Não foram encontrados na literatura estudos que simulem o escoamento de fluidos no interior de células de pervaporação.

Nos estudos com vazões de 2,0 e 2,5 L min⁻¹ foi observada a formação de espuma na alimentação como mostrado na Figura 4.10. Esse fenômeno pode ser explicado pela existência de uma determinada concentração de proteínas transferidas da ostra para água durante o tratamento térmico.

Figura 4.10 – Escoamento de água de cozimento de ostras em vazões acima de 1,5 L min⁻¹.



Fonte: Autor (2017).

Devido à não alteração nos valores de fluxo de permeado em relação à vazão de alimentação e nos problemas de formação de espuma observados nas condições de operação estudadas, foi definida a utilização da vazão de $1,5 \text{ L min}^{-1}$ nos estudos posteriores de recuperação dos compostos orgânicos voláteis da água de cozimento de ostras.

4.4. Conclusões parciais

O fluxo total de massa em estado estacionário, com relação a temperatura, apresentou comportamento exponencial para água pura e água de cozimento de ostras estando em acordo com os dados encontrados na literatura para água pura e para soluções contendo compostos orgânicos voláteis em diluição infinita. Os valores de energia de ativação para água pura e água de cozimento de ostras foram $52,94 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $39,29 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectivamente indicando maior dependência da etapa difusiva durante a permeação e maior sensibilidade às mudanças de temperatura para água de cozimento de ostras.

Houve redução do fluxo de massa com o aumento da pressão de permeado em condições isotérmicas, seguindo o comportamento previsto para o modelo de sorção difusão. Pode-se observar também que esta redução apresentou uma tendência linear.

O fluxo de massa do permeado da água de cozimento de ostras não sofreu alteração na faixa de vazão estudada entre $0,5$ a $2,5 \text{ L min}^{-1}$. Devido aos problemas de formação de espuma quando utilizadas vazões acima de $2,0 \text{ L min}^{-1}$ a vazão de $1,5 \text{ L min}^{-1}$ foi selecionada para continuidade dos estudos de pervaporação com água de cozimento de ostras.

A partir da simulação do escoamento na célula de pervaporação por fluidodinâmica computacional concluiu-se que o regime é laminar para todas as faixas de vazão e temperatura utilizadas neste trabalho, mostrando o porque não houve alteração no fluxo de permeado nas diferentes vazões estudadas.

Os resultados apresentados neste capítulo validam a unidade experimental para a sequência dos estudos de pervaporação nestas condições de processo.

4.5. Referências Bibliográficas

ALIABADI, M.; AROUJALIAN, A.; RAISI, A. Removal of styrene from petrochemical wastewater using pervaporation process. **Desalination**, v. 284, p. 116–121, 2012.

AMARAL, R. A.; HABERT, A. C.; BORGES, C. P. Activated carbon polyurethane membrane for a model fuel desulfurization by pervaporation. **Materials Letters**. [s.l: s.n.].

COSTA, C.; CONTE, A.; DEL NOBILE, M. A. Effective preservation techniques to prolong the shelf life of ready-to-eat oysters. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 94, n. 13, p. 2661–2667, out. 2014.

CROS, S. et al. Electrodialysis Desalination and Reverse Osmosis Concentration of an Industrial Mussel Cooking Juice: Process Impact on Pollution Reduction and on Aroma Quality. **Journal of Food Science**, v. 69, n. 6, p. C435–C442, 31 maio 2004.

CROS, S. et al. Electrodialysis Desalination and Reverse Osmosis Concentration of an Industrial Mussel Cooking Juice: Process Impact on Pollution Reduction and on Aroma Quality. **Journal of Food Science**, v. 69, n. 6, p. C435--C442, 2006.

JAIN, M.; ATTARDE, D.; GUPTA, S. K. Removal of thiophene from n-heptane/thiophene mixtures by spiral wound pervaporation module: Modelling, validation and influence of operating conditions. **Journal of Membrane Science**, v. 490, p. 328–345, 2015.

KUJAWSKA, A. et al. Influence of downstream pressure on pervaporation properties of PDMS and POMS based membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 159, p. 68–80, 2016.

LIN, C. Y.; CHIANG, B. H. Desalting and recovery of flavour compounds from salted shrimp processing waste water by membrane processes. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 28, n. 5, p. 453–460, 1 jul. 2007.

LIU, D. et al. Hollow fiber modules with ceramic-supported PDMS composite membranes for pervaporation recovery of bio-butanol. **Separation and Purification Technology**, v. 146, p. 24–32, 2015.

MARTINEZ, R.; SANZ, M. T.; BELTRAN, S. Pervaporation investigation of recovery of volatile compounds from brown crab boiling

juice. **Food Science and Technology International**, v. 20, n. 7, p. 511–526, 2014.

MARTÍNEZ, R.; SANZ, M. T.; BELTRÁN, S. Concentration by pervaporation of representative brown crab volatile compounds from dilute model solutions. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 1, p. 98–104, 2011.

MARTÍNEZ, R.; TERESA SANZ, M.; BELTRÁN, S. Concentration by pervaporation of brown crab volatile compounds from dilute model solutions: Evaluation of PDMS membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 428, p. 371–379, 2013.

SOARES, L. S. et al. Evaluation of CO₂ absorption and desorption rate in oysters (*Crassostrea gigas*) using the soluble gas stabilisation method. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 50, n. 5, p. 1089–1094, maio 2015.

WESCHENFELDER, T. A. et al. Concentration of aroma compounds from an industrial solution of soluble coffee by pervaporation process. **Journal of Food Engineering**, v. 159, p. 57–65, 2015.

WIJMANS, J. G.; BAKER, R. W. The solution-diffusion model: a review. **Journal of Membrane Science**, v. 107, n. 1, p. 1–21, 1995.

CAPÍTULO 5. RECUPERAÇÃO DE AROMAS DA ÁGUA DE COZIMENTO DE OSTRAS POR PERVAPORAÇÃO

Neste capítulo é apresentado o estudo do processo de pervaporação para recuperação de compostos orgânicos voláteis da água de cozimento de ostras. O estudo avalia a influência dos parâmetros de processo na recuperação de aroma, modelagem do processo em estado estacionário e em regime transiente para determinar as resistências do processo na transferência de massa e o comportamento fluidodinâmico da água de cozimento no interior da célula de permeação.

5.1. Introdução

Ostras (*Crassostrea gigas*) são ricas em compostos orgânicos voláteis, e durante o seu processamento térmico para abertura das conchas, traços destes compostos são transferidos para água utilizada na geração de vapor, tornando a água de cozimento rica nestes compostos.

A remoção de traços de compostos orgânicos a partir de correntes aquosas apresenta muitos desafios em termos de transporte de massa e condições de separação. Tais separações tornam-se cada vez mais importantes com o desenvolvimento de processos de recuperação de aromas. A pervaporação é um processo com membranas capaz de isolar as espécies orgânicas de soluções aquosas. Entretanto, podem ocorrer limitações no transporte de massa devido à criação de uma camada limite mássica na superfície da membrana, devido ao esgotamento dos componentes em baixa concentração na alimentação. A compreensão de tais limitações de transporte de massa é crucial para o desenvolvimento de novas membranas de pervaporação e consequente melhora no desempenho do processo (ZHANG; BENES; LAMMERTINK, 2016).

Embora a pervaporação tenha sido utilizada na recuperação de aromas a partir de sucos de frutas, bebidas alcoólicas, efluentes, pescados, café, dentre outros, a maioria dos trabalhos têm utilizado soluções modelo para representar sistemas reais (PEREIRA et al., 2005; GÓMEZ-ARIZA et al., 2006; MARTÍNEZ; SANZ; BELTRÁN, 2013; WESCHENFELDER et al., 2015).

O objetivo deste capítulo foi aplicar o processo de pervaporação em solução real da água de cozimento de ostras avaliando a influência da temperatura, pressão de permeado, fator de enriquecimento, além de estimar as resistências à transferência de massa durante o processo a partir

da análise dos modelos de resistência em série e sorção difusão, e verificar o comportamento fluidodinâmico do escoamento da água de cozimento no interior da célula de permeação.

5.2. Material e Métodos

5.2.1. Ensaios de pervaporação

Para garantir que a concentração da alimentação seja considerada constante, 3 L de água de cozimento de ostras foram recirculadas sobre uma membrana densa à base de poli(dimetil siloxano) (PDMS, Pervatech B.V., Holanda). O permeado foi recolhido em cristalizadores operados em paralelo, imersos em nitrogênio líquido. Este processo foi descrito detalhadamente no item 4.2.2 do Capítulo 4 deste trabalho. As condições de processo que foram utilizadas estão descritas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Condições que serão utilizadas durante o processo.

Parâmetro	Pressão constante	Temperatura constante
Vazão (L min ⁻¹)	1,5	1,5
Temperatura (°C)	20, 30, 40, 50	30
Pressão de Permeado (Pa)	700	700, 1050, 1400, 1750, 2100

Fonte: Autor (2017).

Antes de iniciar o processo de pervaporação, 2 mL da solução de alimentação foram recolhidos para determinar a concentração inicial dos componentes. Essa mesma alíquota foi recolhida ao final do processo a fim de verificar se houve variação na concentração da alimentação.

O desempenho do processo de pervaporação foi determinado de acordo com os parâmetros descritos a seguir:

a. Fluxo total de permeado, conforme mostrado na Equação 5.1.

$$J_t = \frac{m}{A \Delta t} \quad 5.1$$

Em que J_t é o fluxo total de solução ($\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$), m é a massa de permeado (g) recuperado no intervalo de tempo Δt (h) e A (m^2) é a área efetiva da membrana.

b. Fluxo de componente no permeado

$$J_i = J_t y_i \quad 5.2$$

Em que J_i é o fluxo do componente i na solução ($\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$), J_t é o fluxo total de solução ($\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$), e y_i é a fração molar do componente i no permeado.

c. o fator de enriquecimento pode ser descrito conforme a Equação 5.3.

$$\beta_i = \frac{y_i}{x_i} \quad 5.3$$

Em que β_i é o fator de enriquecimento, y_i é a fração molar do componente i no permeado e x_i é a fração molar do componente i na alimentação.

A influência da temperatura foi avaliada a partir do ajuste de uma equação tipo Arrhenius reparametrizada aos dados experimentais, mostrada abaixo.

$$J_i(T) = J_{i,0, \text{ref}} \exp \left[-\frac{E_{\text{ap}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \right] \quad 5.4$$

A rotina computacional foi desenvolvida no software Matlab (R2013, MathWorks Inc, MA, USA), ajustando a Equação 5.4 aos dados experimentais pelo do método de regressão não linear da função *nlinfit*.

5.2.2. Determinação da concentração dos componentes na água de cozimento durante o processo de pervaporação em estado estacionário

A concentração dos componentes foi determinada por microextração em fase sólida no *headspace* (HS – SPME), utilizando como padrão interno 1-hexanol. As análises semi-quantitativas foram realizadas utilizando 2 mL da água de cozimento que eram acondicionadas em *vials* de 22 mL e mantidas a 80 °C por 30 minutos

para realização da HS-SPME. A desorção ocorreu por 30 minutos no injetor do cromatógrafo a gás em temperatura de 250 °C. Foi utilizada a fibra com recobrimento PDMS/CAR (Supelco, Sigma-Aldrich, EUA).

Um cromatógrafo a gás Agilent 7890A equipado com espectrômetro de massa 5975C (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA), auto-amostrador CTC-Combi-Pal (GTC Analytics AG, Zwingen, Suíça) e coluna capilar HP-5MS (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm), foi utilizado.

A programação do forno foi de 30 °C (mantida por 11 minutos), 3 °C min⁻¹ até 35 °C (mantida por 5 minutos), 3 °C min⁻¹ até 240 °C (mantida por 1 minuto). A vazão de gás de arraste (hélio, White Martins/Praxair) foi de 1,0 mL min⁻¹. A temperatura do injetor foi 250 °C e o modo *splitless* foi utilizado, de acordo com o descrito por Martinez; Sanz e Beltran (2014) e adaptado para este trabalho.

Para o GC-MS foi utilizada temperatura da fonte de ionização em 250 °C, temperatura do quadrupolo 150 °C e temperatura da interface em 260 °C no modo de aquisição de dados *full scan*, de acordo com as recomendações do fabricante.

5.2.3. Modelagem da pervaporação em estado estacionário

Para descrever o comportamento do fluxo de componente nas diferentes pressões de permeado utilizadas, o modelo de sorção-difusão em conjunto com o modelo de resistências em série, descrito no capítulo 2 deste trabalho, foi utilizado, conforme a seguir.

$$Q_{OV,i} = \frac{J_i}{(x_i \gamma_i p_i^{\text{vap}} - y_i p_i^p)} \quad 5.5$$

$$\frac{1}{Q_{OV,i}} = \frac{1}{Q_{M,i}} + \frac{1}{Q_{L,i}} = \frac{1}{Q_{M,i}} + \frac{\gamma_i p_i^{\text{vap}}}{\rho k_{bl,i}} \quad 5.6$$

Em que $Q_{OV,i}$ é o permeância do componente i (mol/m² s Pa), $k_{bl,i}$ é o coeficiente de transferência de massa na camada limite líquida (m/s), ρ é a densidade do líquido da alimentação (kg/m³), x_i^m é a fração molar do componente i na interface membrana/líquido, $Q_{M,i}$ é a permeância da membrana (mol/m² s Pa), p_i^{vap} é a pressão parcial de vapor do componente i na interface membrana/líquido (Pa), determinada a partir da equação de Antoine.

A permeância dos componentes triclorometano, hexanal, benzaldeído e 1-octen-3-ol através da membrana ($Q_{Ov,i}$) foi determinada a partir da Equação 5.5 (KUJAWSKA et al., 2016; VALENTÍNYI; CSÉFALVAY; MIZSEY, 2013).

Para estimar os demais parâmetros do modelo das resistências, é necessário conhecer o coeficiente de difusão à diluição infinita para os pares de componentes envolvidos.

$$D_{AB}^0 = 7,4 \cdot 10^{-8} \cdot \left[(\phi \cdot M_B)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{T}{\mu_B V_A^{0,6}} \right] \quad 5.7$$

Em que D_{AB}^0 é o coeficiente de difusão mútua do soluto A em baixas concentrações no solvente B, m^2/s ; ϕ é o parâmetro de associação do solvente B; M_B é a massa molecular do solvente B; T é a temperatura, K; μ_B é a viscosidade do solvente B, cP; e V_A é o volume molar do soluto A na temperatura normal de ebulição, $cm^3/gmol$.

O coeficiente de transferência de massa da camada limite líquida ($k_{bl,i}$) foi estimado a partir da correlação de Sherwood. As propriedades de transporte de componentes triclorometano, hexanal, benzaldeído e 1-octen-3-ol, bem como suas propriedades físico-químicas são mostrados no Anexo B.

5.2.4. Estudo da pervaporação em regime transiente

A fim de realizar estudos na condição de regime transiente, 500 mL de solução modelo de água de cozimento de ostras contendo 10 $mg L^{-1}$ de triclorometano, 10 $mg L^{-1}$ de hexanal, 10 $mg L^{-1}$ de benzaldeído e 10 $mg L^{-1}$ de 1-octen-3-ol, foi submetida ao processo de pervaporação. A condição de regime transiente foi caracterizada devido às mudanças de concentração de componentes presentes na alimentação. Aliquotas das correntes de alimentação e permeado foram recolhidas a cada hora para determinar a concentração dos componentes.

As condições de processo estudadas foram pressão de permeado de 700 Pa em temperaturas de alimentação de 30 °C, 40 °C e 50 °C, 1050 Pa em temperaturas de alimentação de 30 °C, 40 °C e 50 °C e 1400 Pa em temperaturas de alimentação de 40 °C e 50 °C.

5.2.4.1. Determinação da concentração dos componentes em solução modelo de água de cozimento durante o processo de pervaporação em regime transiente

A concentração dos componentes foi determinada por microextração em fase sólida no *headspace* (HS – SPME), utilizando o método de padronização externa. Curvas de calibração para os componentes presentes na solução modelo foram construídas a fim de determinar a concentração dos componentes presentes nas frações de alimentação e permeado e estão apresentadas no Anexo A.

As análises semi-quantitativas foram realizadas utilizando 2 mL da solução modelo acondicionadas em *vials* de 22 mL e mantidas a 80 °C por 30 minutos para realização da HS-SPME. A dessorção ocorreu por 30 minutos no injetor do cromatógrafo a gás em temperatura de 250 °C. Foi utilizada a fibra com recobrimento PDMS/CAR.

Um cromatógrafo a gás Agilent 7890A equipado com detector de chama ionizada (FID) (Agilent Technologies, Palo Alto, CA), auto-amostrador CTC-Combi-Pal (GTC Analytics AG, Zwingen, Suíça) e coluna capilar HP-5MS (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm), foi utilizado.

A programação do forno foi de 30 °C (mantida por 11 minutos), 3 °C min⁻¹ até 35 °C (mantida por 5 minutos), 3 °C min⁻¹ até 95 °C e 10 °C min⁻¹ até 240 ° (mantida por 1 minuto). A vazão de gás de arraste (hélio) será de 1,0 mL min⁻¹. A temperatura do injetor foi 250 °C e o modo *splitless* foi utilizado, de acordo com o descrito por Martinez, Sanz e Beltran (2014) e adaptado para este trabalho. Para o GC-FID foi utilizada temperatura do detector de 300 °C.

5.2.4.2. Modelagem do processo de pervaporação em regime transiente para solução modelo de água de cozimento de ostras.

Foi realizado um balanço de massa diferencial por componente no lado do permeado. Considerou-se que a variação das concentrações dos compostos orgânicos ocorreu apenas em uma direção.

De acordo com Weschenfelder et al. (2015), o balanço de massa do componente é descrito da seguinte forma:

$$\frac{dx_{p,i}}{dt} = \frac{1}{n_p} (J_i A - J_i A x_{p,i}) \quad 5.8$$

Em que $x_{P,i}$ é a fração molar de componente i no permeado, n_p é o número de mols (mol) total do permeado, J_i é o fluxo molar de componente i ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), A é a área efetiva da membrana e J_t é o fluxo total de componentes ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), no processo de pervaporação que pode ser descrito da seguinte forma:

$$J_t = \sum_{i=1}^n J_i \quad 5.9$$

Como condição inicial para resolução do modelo foi considerado a concentração inicial nula para os componentes no instante de tempo igual a zero.

A Equação 5.8 foi ajustada aos dados experimentais pela ferramenta *ode45* do MATLAB, a qual resolve a equação diferencial numericamente pelo método de Runge-kutta, utilizando a função interna *FMINCON* para minimizar a função objetivo (FO), mostrada pela Equação 5.10.

$$FO = \sum (x_{P,i,exp} - x_{P,i,calc})^2 \quad 5.10$$

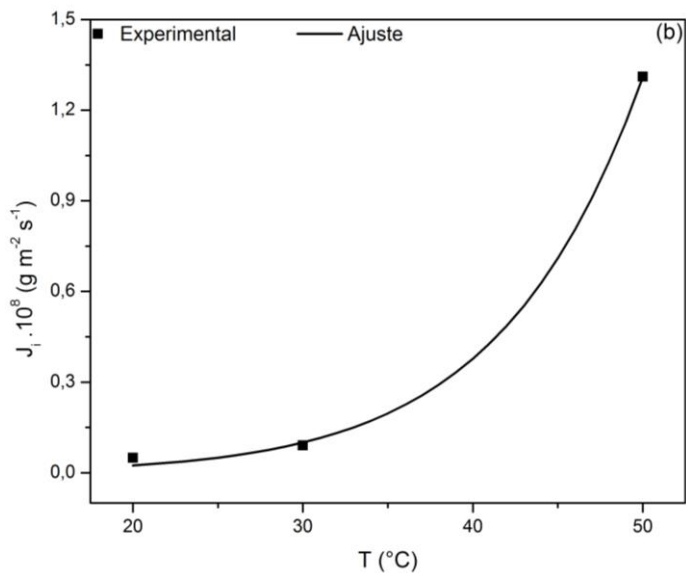
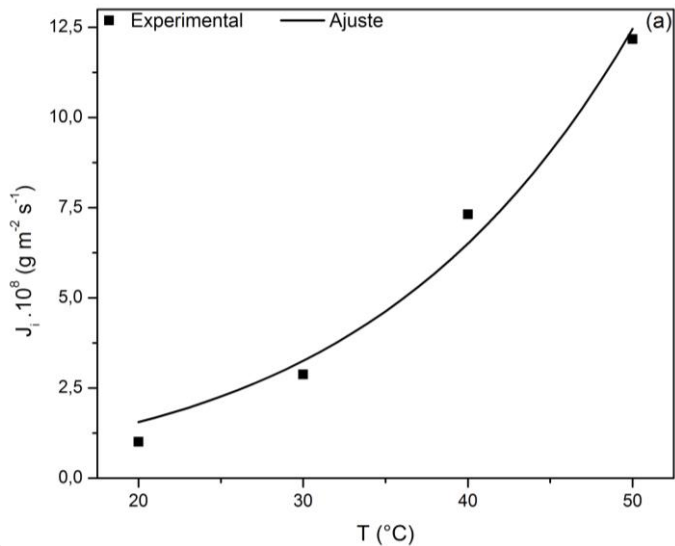
Em que $x_{P,i,exp}$ é a fração molar do componente i permeado obtida pelos dados experimentais e $x_{P,i,calc}$ é a fração molar do componente i obtido pelo ajuste da Equação 5.8 aos dados experimentais. A qualidade do ajuste foi determinada pelo coeficiente de determinação (R^2).

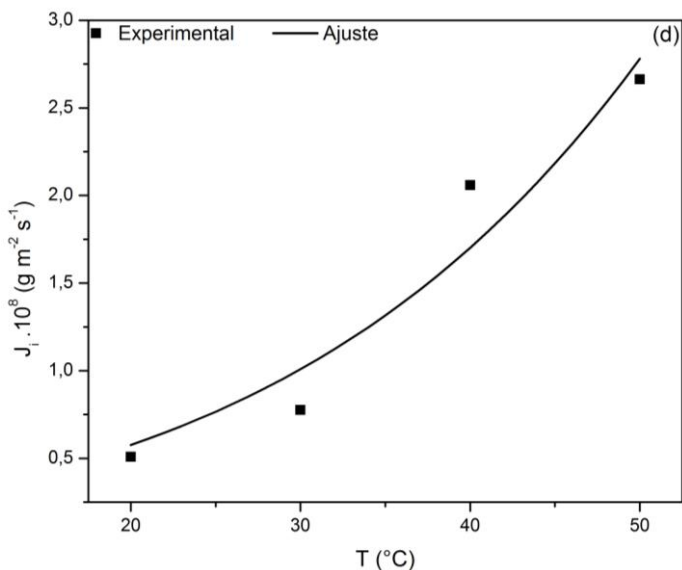
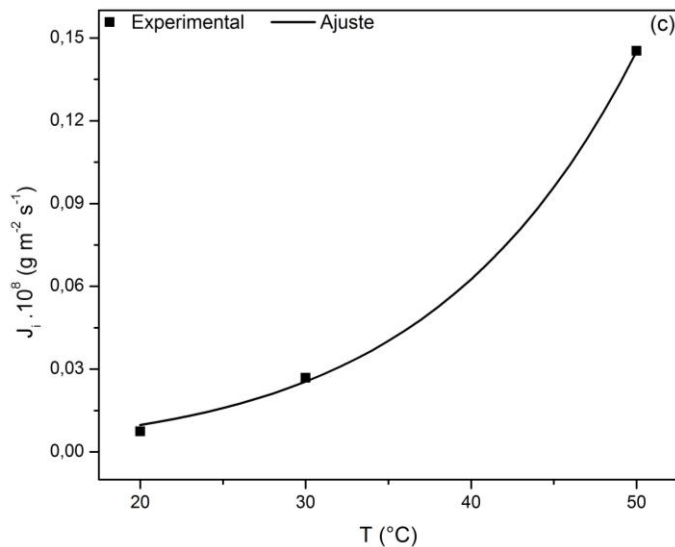
5.3. Resultados e Discussão

5.3.1. Influência da temperatura no processo de pervaporação em estado estacionário.

Na Figura 5.1 é mostrado o efeito da temperatura de alimentação sobre o fluxo dos componentes estudados e o ajuste a partir da Equação 5.4.

Figura 5.1 – Efeito da temperatura de alimentação sobre o fluxo de (a) triclorometano, (b) hexanal, (c) benzaldeído e (d) 1-octen-3-ol a 700 Pa e 1,5 L min⁻¹





Fonte: Autor (2017).

Pode-se observar um aumento exponencial do fluxo de permeação de todos os compostos orgânicos com a temperatura da alimentação. Um alto valor de energia de ativação indica uma maior sensibilidade do

componente às variações de temperatura do sistema (MARTINEZ; SANZ; BELTRAN, 2013). Na Tabela 5.2 são mostrados os valores de energia de ativação aparente para os componentes estudados.

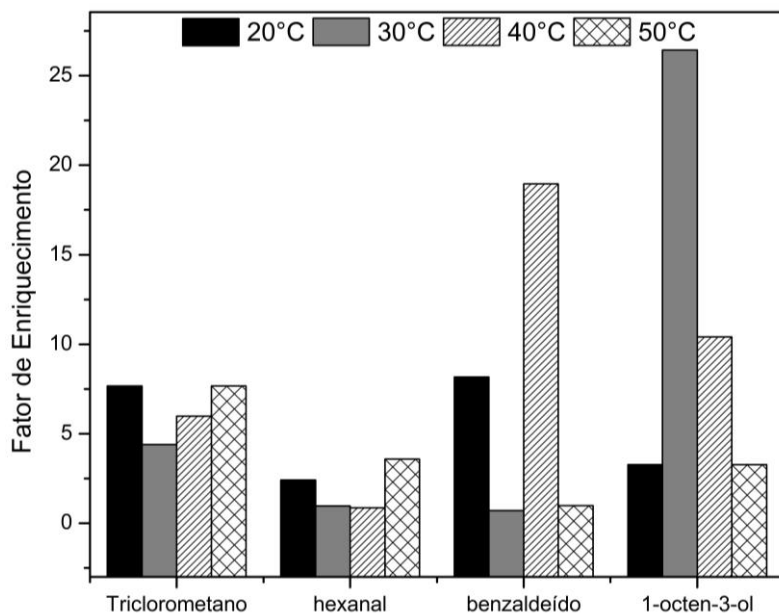
Tabela 5.2 – Energia de ativação aparente dos compostos orgânicos voláteis em membrana composta de PDMS.

Componente	E_{ap}	R^2
Triclorometano	54,60	0,98
Hexanal	88,49	0,99
Benzaldeído	70,73	0,99
1-octen-3-ol	41,27	0,94
Água	42,57	0,99

Fonte: Autor (2017).

Os valores do coeficiente de determinação reportados na Tabela 5.2 mostram bons ajustes da Equação 5.4 aos dados experimentais. Observou-se que com exceção do 1-octen-3-ol, os componentes estudados apresentaram energia de ativação aparente na membrana maior que a da água, ou seja, estes compostos são mais sensíveis as variações de temperatura de processo. Apesar de observado um aumento exponencial do fluxo total e de componentes com a temperatura (Figura 5.1), o mesmo não ocorre quando avaliados os fatores de enriquecimento dos componentes com a temperatura, como mostrado na Figura 5.2.

Figura 5.2 – Efeito da temperatura de alimentação no fator de enriquecimento dos compostos voláteis na vazão de alimentação de $1,5 \text{ L min}^{-1}$ e pressão de permeado de 700 Pa.



Fonte: Autor (2017).

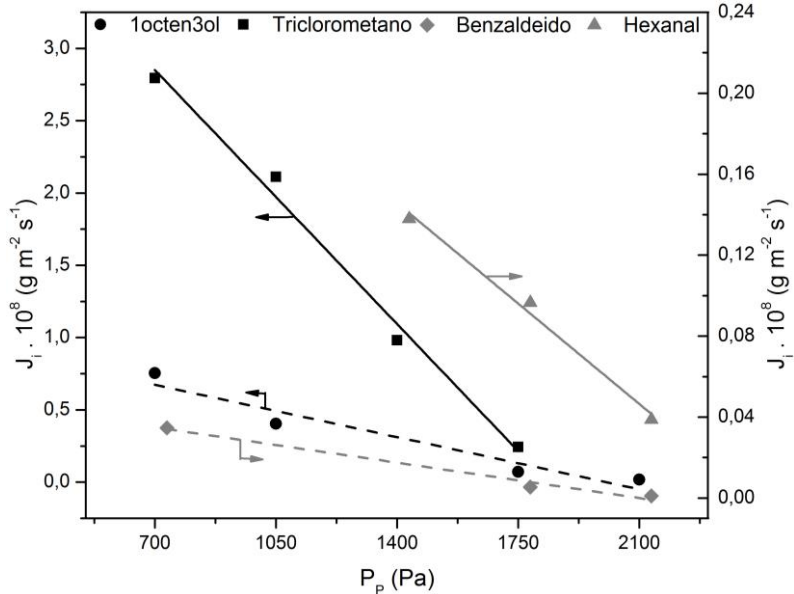
De forma geral, o fator de enriquecimento é utilizado para representar a capacidade de separação da membrana no processo de pervaporação. Quando ocorre diminuição no fator de enriquecimento e consequente perda de seletividade em conjunto com o aumento da temperatura, significa que o efeito da solubilidade se sobrepôs ao efeito da difusão. Neste trabalho, esse efeito foi observado para o componente 1-octen-3-ol, o qual apresentou maior fator de enriquecimento na temperatura de 30 °C, com redução nas temperaturas de 40 °C e 50 °C. O benzaldeído apresentou seu maior fator de enriquecimento na temperatura de 40 °C, mostrando perda da seletividade na temperatura de 50 °C. Os componentes triclorometano e hexanal não foram fortemente influenciados pelo aumento da temperatura. O comportamento apresentado na Figura 5.2 pode ser explicado devido ao aumento da temperatura causar um aumento do volume livre do polímero que compõe a camada seletiva, facilitando assim o transporte de água através da membrana, podendo também ser um indicativo do acoplamento de fluxos

na temperatura de 50 °C. Comportamentos semelhantes foram observados por Figoli et al. (2010) em pervaporação de suco de kiwi com membrana de PDMS, Martinez, Sanz e Beltran (2011) utilizando membrana de POMS, por Martinez, Sanz e Beltran (2013) utilizando membrana de PDMS em solução modelo de água de cozimento de caranguejo e Weschenfelder et al. (2015) para os componentes em solução real de café solúvel, em que os maiores fatores de enriquecimento foram observados em temperaturas de processo intermediárias entre as temperaturas estudadas. De acordo com Martinez, Sanz e Beltran (2013), o efeito da temperatura no fator de enriquecimento dos componentes depende das mudanças envolvendo a sorção e a difusão dos componentes na membrana de pervaporação.

5.3.2. Influência da pressão de permeado no processo de pervaporação em estado estacionário.

A partir da Equação 5.5 foram determinadas as permeâncias dos VOC's estudados na membrana à base de PDMS. Os valores de permeância ($\text{mol/m}^2 \text{ s Pa}$) foram $1,91 \times 10^{-10}$ para o triclorometano, $41,96 \times 10^{-10}$ para o hexanal, $31,34 \times 10^{-10}$ para o benzaldeído e $6,8 \times 10^{-10}$ para o 1-octen-3-ol. De acordo com Martinez, Sanz e Beltran (2014) a permeância é um parâmetro utilizado para comparar a eficiência do processo de separação da solução à diluição infinita em diferentes membranas. Na pervaporação de água de cozimento de caranguejo marrom foram observadas permeâncias na ordem de grandeza de 10^{-7} para os componentes 1-octen-3-ol, hexanal e benzaldeído. Essas diferenças podem ser explicadas devido à interação dos componentes com a matriz polimérica da membrana (POMS) ou pelo regime de escoamento, no qual para o trabalho citado foi atingido o regime turbulento, enquanto neste trabalho a escoamento foi laminar. De acordo com a Equação 5.5, o fluxo de permeado diminui com o aumento na pressão de permeado. Assim como a temperatura da alimentação, a pressão de permeado é força motriz do processo de pervaporação. O fluxo de componente apresentou redução linear com a pressão de permeado, como pode ser observado na Figura 5.3.

Figura 5.3 – Efeito da pressão de permeado no fluxo dos compostos voláteis na vazão de alimentação de $1,5 \text{ L min}^{-1}$ e temperatura de alimentação de $30 \text{ }^\circ\text{C}$.



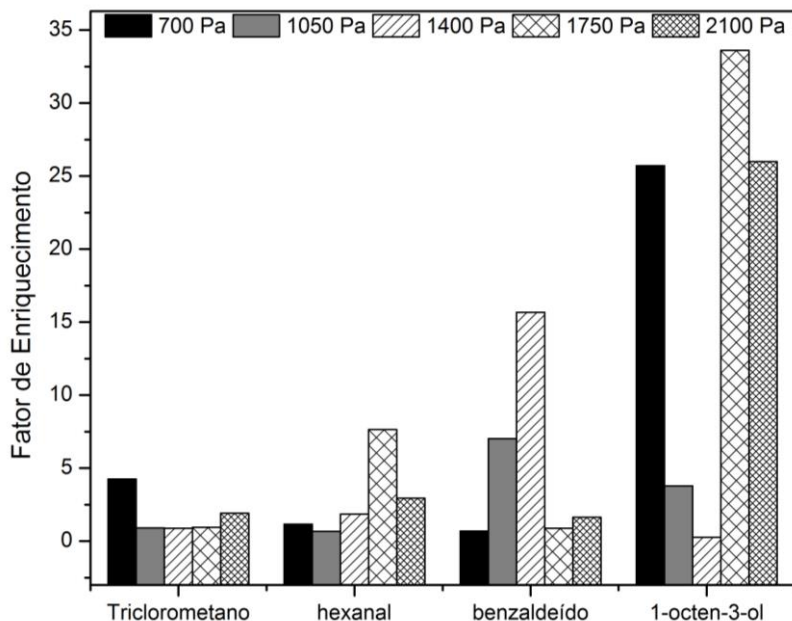
Fonte: Autor (2017).

O efeito da pressão do permeado depende das propriedades termodinâmicas dos compostos. Como uma tendência geral, para os compostos orgânicos com valores baixos da constante da lei de Henry, a pressão no lado do permeado não é desprezível relativamente à pressão no lado da alimentação, e a força motriz do processo diminui com o aumento da pressão do permeado (MARTINEZ; SANZ; BELTRAN, 2013).

A diminuição do fluxo com o aumento na pressão do permeado pode ser explicada com base no modelo de difusão-solução. De acordo com este modelo, a pressão do permeado pode ser afetada pelo perfil de pressão, bem como a transferência de massa da fase líquida no interior da membrana, a menor pressão no lado do permeado induz um gradiente de pressão mais elevado dentro da membrana. Quando a pressão do permeado é mantida em níveis mais elevados, a taxa de permeação total diminui devido à transferência de massa por difusão passar a ser a etapa dominante do processo (AROUJALIAN; RAISI, 2007).

Na Figura 5.4 é ilustrado o efeito da pressão de permeado nos fatores de enriquecimento dos componentes estudados.

Figura 5.4 – Efeito da pressão de permeado no fator de enriquecimento dos compostos voláteis na vazão de alimentação de 1,5 L min⁻¹ e temperatura de 30 °C.



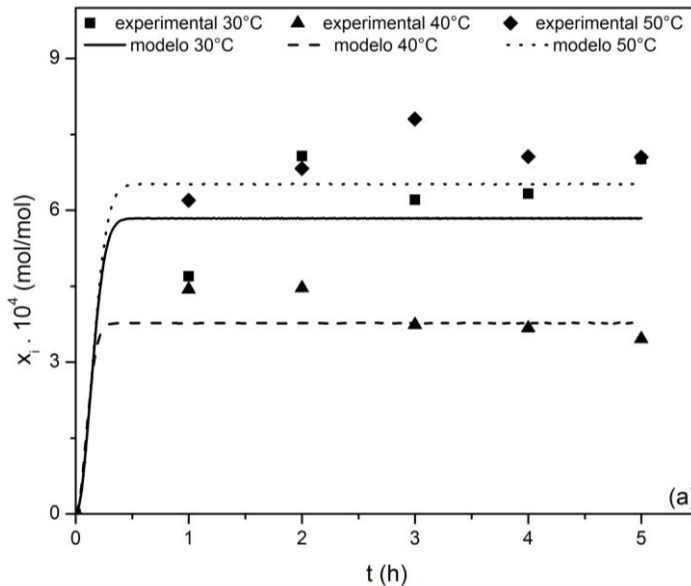
Fonte: Autor (2017).

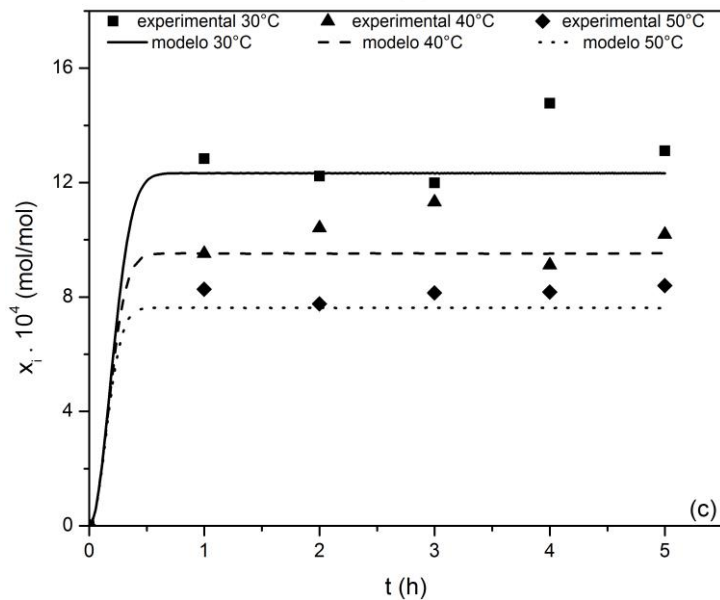
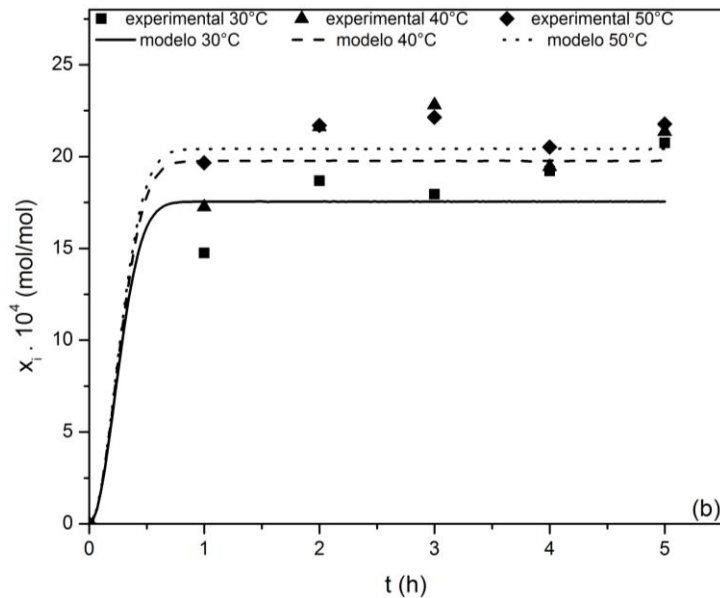
De acordo com a Figura 5.4 observa-se que a pressão de permeado pouco influenciou no fator de enriquecimento do triclorometano. Melhores fatores de enriquecimento para o hexanal e 1-octen-3-ol foram observados em pressões de permeado de 1750 Pa. A seletividade pode aumentar ou diminuir com o aumento da pressão do permeado, dependendo da volatilidade relativa dos componentes de permeação. Se as espécies que permeiam mais rapidamente são também as mais voláteis, a seletividade aumenta à medida que a pressão do permeado é aumentada (AROUJALIAN; RAISI, 2007). Kujawska et al. (2016) observaram maiores fatores de enriquecimento na pervaporação de soluções binárias acetona-água, butanol-água, etanol-água e acetato de etila-água em membranas a base de PDMS e POMS.

5.3.3. Modelagem do processo de pervaporação em solução modelo de água de cozimento de ostras

Não foi detectada a presença de triclorometano nas correntes de permeado. Na Figura 5.5 é mostrada a evolução temporal das frações molares de permeado experimentais e calculadas pelo modelo transiente para os componentes hexanal, benzaldeído e 1-octen-3-ol em diferentes temperaturas e na pressão de permeado de 700 Pa.

Figura 5.5 – Evolução temporal da fração molar de hexanal (a), benzaldeído (b) e 1-octen-3-ol (c) na corrente de permeado em diferentes temperaturas e na pressão de permeado de 700 Pa.





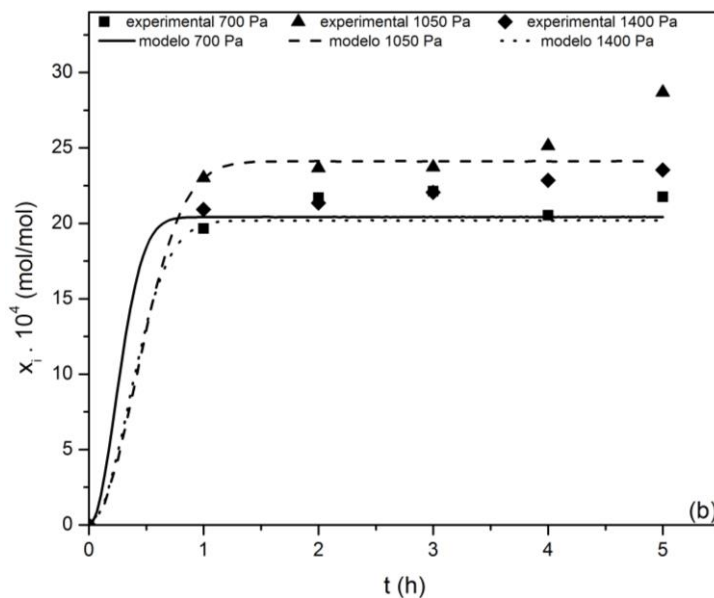
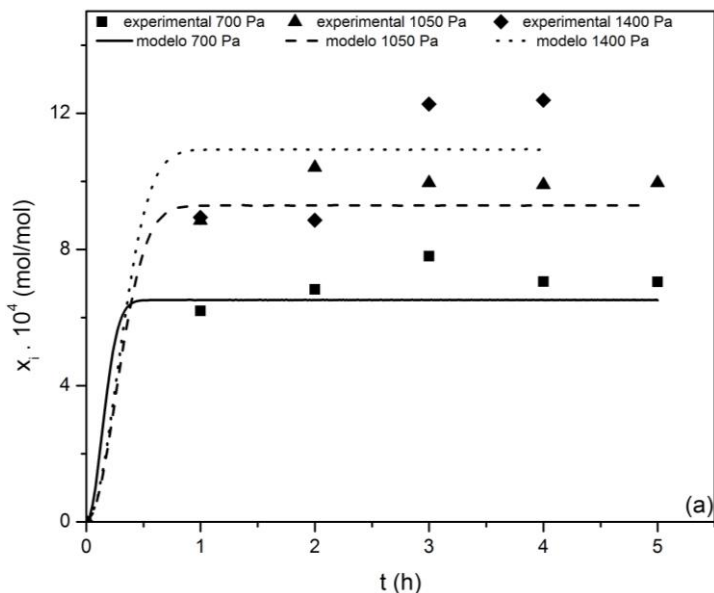
Fonte: Autor (2017).

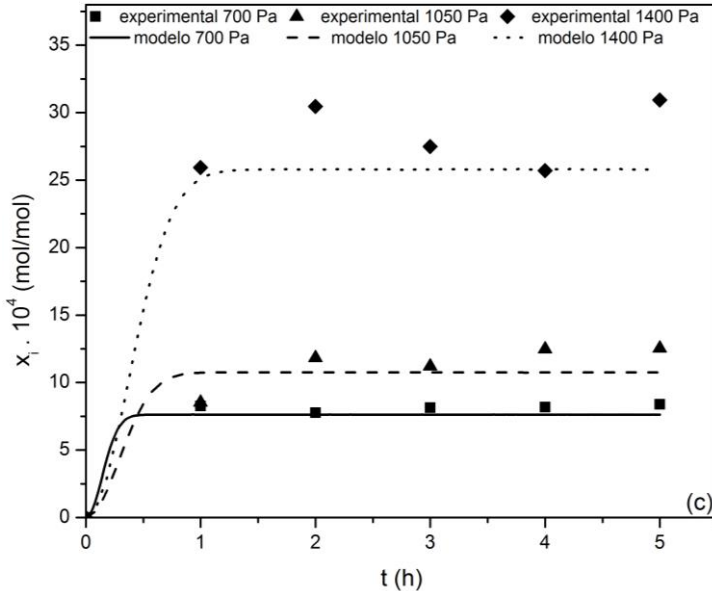
Pode-se observar que na pressão de permeado de 700 Pa, o 1-octen-3-ol teve maior concentração em temperaturas mais brandas, entre 30 °C e 40 °C. Já o benzaldeído e hexanal maior concentração nas temperaturas mais altas. Esses resultados podem ser explicados devido a energia de ativação dos compostos estudados na permeação em membranas a base de PDMS. O hexanal e o benzaldeído apresentaram os maiores valores de energia de ativação na solução real de água de cozimento de ostras, o que corrobora com os resultados utilizando a solução modelo, em que quanto maior for a energia de ativação do composto, mais sensível ele será às variações de energia do sistema.

Esses resultados podem ser interessantes do ponto de vista industrial, pois após o processamento das ostras, a água de cozimento encontra-se com uma elevada carga térmica, a qual pode ser utilizada como meio de aquecimento em outros sistemas e utilizada mais rapidamente no processo de pervaporação. Temperaturas mais altas no sistema elevam a pressão de vapor na alimentação, e como consequência, potencializam o efeito de sorção dos componentes na membrana.

Sendo assim, realizou-se também a modelagem do processo em regime transiente na temperatura de 50 °C em diferentes pressões de permeado, conforme mostrada na Figura 5.6.

Figura 5.6 - Evolução temporal da fração molar de hexanal (a), benzaldeído (b) e 1-octen-3-ol (c) na corrente de permeado em diferentes pressões de permeado e na temperatura de 50°C.





Fonte: Autor (2017).

A partir da análise da Figura 5.6 pode-se observar que pressões de permeado mais elevadas apresentaram maiores frações de componente no permeado. Este comportamento também foi observado por Weschenfelder et al. (2015), Martinez, Sanz e Béltran (2013), Raisi et al. (2008) e Trifunovic, Lipnizki e Tragardh (2006) na pervaporação de compostos orgânicos voláteis em estado estacionário. Esses resultados corroboram com os observados também neste trabalho para pervaporação de solução real de água de cozimento de ostras em estado estacionário, os quais mostram uma forte dependência da transferência de massa por difusão através da membrana no processo de pervaporação. Estes resultados também podem indicar uma maior economia para implantação deste processo em escala industrial, devido ao menor custo em comparação com o uso de alto vácuo durante todo o processo.

Com exceção do hexanal nas condições de processo de 30°C – 700 Pa, 50 °C – 1400 Pa e do 1-octen-3-ol a 50 °C – 1050 Pa, o modelo transiente apresentou um bom ajuste aos dados experimentais ($R^2 \geq 0,90$), de acordo com a Tabela 5.3.

Tablela 5.3 – Coeficientes de determinação do ajuste do modelo aos dados experimentais na pervaporação em regime transiente.

Componente	700 Pa			1050 Pa	1400 Pa
	30 °C	40 °C	50 °C	50 °C	50 °C
Hexanal	0,87	0,93	0,94	0,96	0,85
Benzaldeído	0,93	0,94	0,98	0,96	0,98
1-octen-3-ol	0,95	0,95	0,97	0,89	0,96

Fonte: Autor (2017).

As demais Figuras que representam a modelagem do processo de pervaporação em regime transiente são apresentadas no Anexo C, porque apresentam o mesmo comportamento mostrado nas Figuras 5.5 e 5.6.

5.4. Conclusões parciais

Na solução real de água de cozimento de ostras, os componentes triclorometano e hexanal sofreram pouca influência da temperatura de alimentação, enquanto o benzaldeído e o 1-octen-3-ol apresentaram maiores fatores de enriquecimento em temperaturas de 30 °C e 40 °C, respectivamente, com perda de seletividade da membrana em temperaturas mais elevadas quando submetidas a pervaporação em estado estacionário.

Apesar de maiores fluxos serem encontrados em pressões de permeado mais baixas, os componentes estudados apresentaram maiores fatores de enriquecimento em pressões de permeado intermediárias, dentre as estudadas.

No estudo da pervaporação da solução modelo de água de cozimento de ostras em regime transiente, os componentes estudados apresentaram maiores frações de permeado em pressões de permeado mais elevadas, na temperatura de 50 °C. Quando estudada a influência da temperatura de alimentação, os componentes hexanal e benzaldeído apresentaram maior fração molar no permeado em temperaturas mais elevadas, enquanto o 1-octen-3-ol apresentou maior fração molar no permeado em temperaturas mais brandas, na pressão de permeado de 700 Pa.

O modelo matemático aplicado para a ajustar a evolução temporal da fração molar de permeado descreveu o comportamento do processo de pervaporação em regime transiente.

5.5. Referências Bibliográficas

- AROUJALIAN, A.; RAISI, A. Recovery of volatile aroma components from orange juice by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 303, n. 1, p. 154–161, 2007.
- FIGOLI, A.; TAGARELLI, A.; CAVALIERE, B.; VOCI, C.; SINDONA, G.; SIKDAR, S.K.; DRIOLI, E. Evaluation of pervaporation process of kiwifruit juice by SPME-GC/Ion Trap Mass Spectrometry. **Desalination**, v. 250, n. 3, p. 1113–1117, 2010.
- GÓMEZ-ARIZA, J. L.; GARCÍA-BARRERA, T.; LORENZO, F.; BELTRÁN, R. Use of multiple headspace solid-phase microextraction and pervaporation for the determination of off-flavours in wine. **Journal of Chromatography A**, v. 1112, n. 1, p. 133–140, 2006.
- KUJAWSKA, A; KNOZOWSKA, K.; KUJAWA, J.; KUJAWSKI W. Influence of downstream pressure on pervaporation properties of PDMS and POMS based membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 159, p. 68–80, 2016.
- MARTINEZ, R.; SANZ, M. T.; BELTRAN, S. Pervaporation investigation of recovery of volatile compounds from brown crab boiling juice. **Food Science and Technology International**, v. 20, n. 7, p. 511–526, 2014.
- MARTÍNEZ, R.; SANZ, M. T.; BELTRÁN, S. Concentration by pervaporation of representative brown crab volatile compounds from dilute model solutions. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 1, p. 98–104, 2011.
- MARTÍNEZ, R.; TERESA SANZ, M.; BELTRÁN, S. Concentration by pervaporation of brown crab volatile compounds from dilute model solutions: Evaluation of PDMS membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 428, p. 371–379, 2013.
- PEREIRA, C. C.; RUFINO, J.R.M.; HABERT, A.C.; NOBREGA, R.; CABRAL, L.M.C.; BORGES, C.P. Aroma compounds recovery of tropical fruit juice by pervaporation: membrane material selection and process evaluation. **Journal of Food Engineering**, v. 66, n. 1, p. 77–87, 2005.
- RAISI, A.; AROUJALIAN, A.; KAGHAZCHI, T. Multicomponent pervaporation process for volatile aroma compounds recovery from

pomegranate juice. **Journal of Membrane Science**, v. 322, n. 2, p. 339–348, 2008.

TRIFUNOVIĆ, O.; LIPNIZKI, F.; TRÄGÅRDH, G. The influence of process parameters on aroma recovery by hydrophobic pervaporation. **Desalination**, v. 189, n. 1, p. 1–12, 2006.

VALENTÍNYI, N.; CSÉFALVAY, E.; MIZSEY, P. Modelling of pervaporation: Parameter estimation and model development. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, n. 1, p. 174–183, 2013.

WESCHENFELDER, T. A. et al. Concentration of aroma compounds from an industrial solution of soluble coffee by pervaporation process. **Journal of Food Engineering**, v. 159, p. 57–65, 2015.

ZHANG, Y.; BENES, N. E.; LAMMERTINK, R. G. H. Performance study of pervaporation in a microfluidic system for the removal of acetone from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1342–1347, jan. 2016.

CAPÍTULO 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1. Conclusões

Neste trabalho foram estudados os compostos orgânicos voláteis oriundos do processamento de ostras, dando ênfase a recuperação dos compostos presentes na água de cozimento das ostras.

Inicialmente foi realizado um estudo sobre o perfil dos compostos voláteis em cada etapa do processamento. Concluiu-se que a maior parte dos “*off-flavors*” e dos componentes de interesse são eliminados no vapor de cozimento, entretanto uma fração dos compostos voláteis permaneceu nas ostras e outra fração foi transferida para água de cozimento, durante o processamento térmico.

Na caracterização destes compostos, realizada por HS-SPME, determinou-se que o recobrimento da fibra de extração mais indicado foi aquele composto por PDMS/CAR, que a temperatura ótima de extração foi de 80 °C, que o tempo de extração foi de 30 minutos e que o tempo de dessorção foi de 30 minutos.

Em seguida, foi construído e validado um aparato experimental para a recuperação dos compostos orgânicos voláteis da água de cozimento de ostras por pervaporação. Investigou-se e foi determinado que o escoamento no interior da célula de permeação era laminar para as condições de processo utilizadas nesse trabalho.

No processo de pervaporação em estado estacionário com solução real de água de cozimento de ostra, observou-se que o fator de enriquecimento pode aumentar até um determinado limite de temperatura, reduzindo após esse limite, devido à perda de seletividade da membrana. As pressões de permeado entre 1050 Pa e 1750 Pa apresentaram melhores resultados no fator de enriquecimento do hexanal, benzaldeído e 1-octen-3-ol.

Na pervaporação em regime transiente da solução modelo de água de cozimento de ostras, os componentes estudados apresentaram maiores frações de permeado em pressões de permeado mais elevadas e temperaturas mais elevadas.

O modelo matemático aplicado para a ajustar a evolução temporal da fração molar de permeado descreveu o comportamento do processo de pervaporação em regime transiente.

6.2. Sugestões para trabalhos futuros

Investigar a qualidade das águas de cultivo de moluscos, a fim de determinar os principais poluentes.

Estudar a recuperação de compostos orgânicos voláteis do vapor de cozimentos a partir do processo de permeação de vapor.

Estudar o processo de destilação a vácuo por membrana para comparação com o processo de pervaporação.

Estudar o processo de pervaporação em outras conformações da célula de permeação a fim de realizar o processo em regime turbulento.

Simular a transferência de massa em estado estacionário da pervaporação de água de cozimento de ostras por fluidodinâmica computacional a fim de elucidar os mecanismos de transporte dos componentes através da membrana.

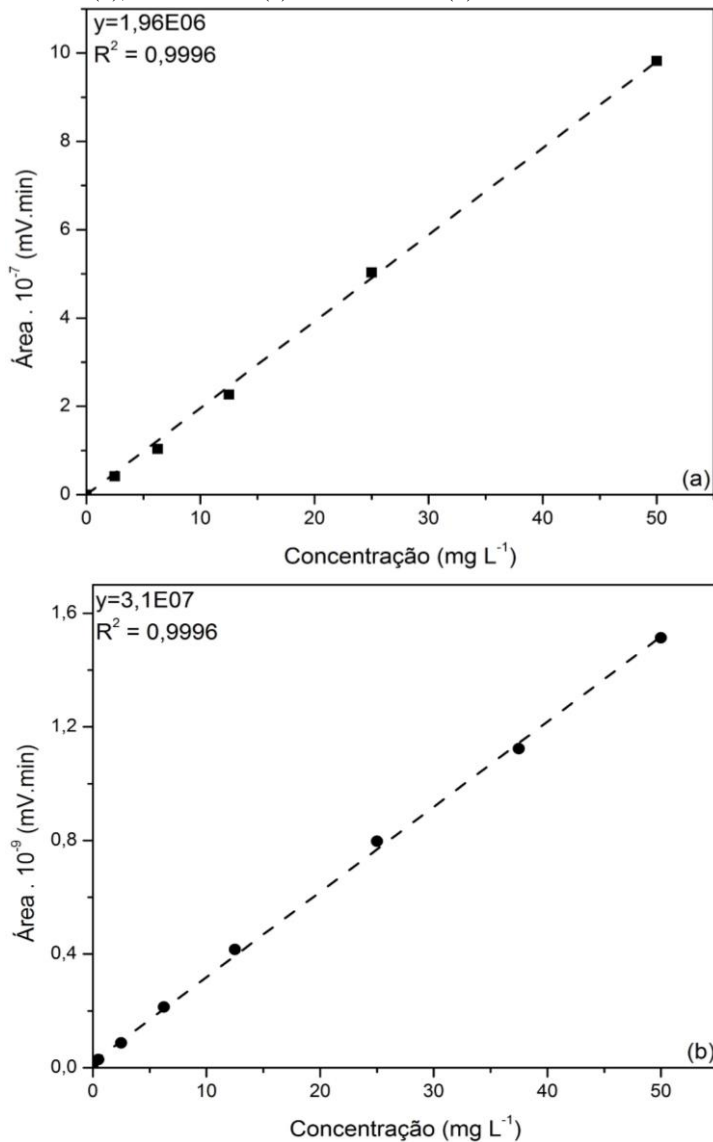
Estudar o processo de pervaporação com os componentes da água de cozimento de ostras em solução modelo binária a fim de investigar o fenômeno de acoplamento de fluxos.

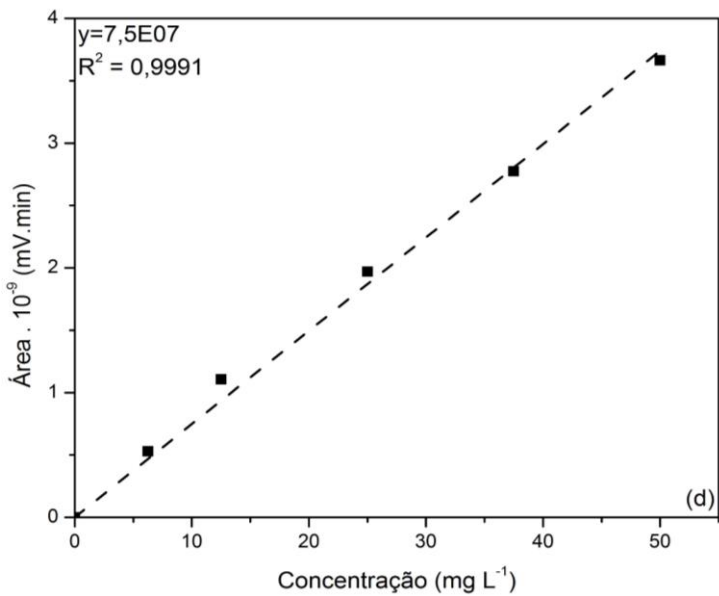
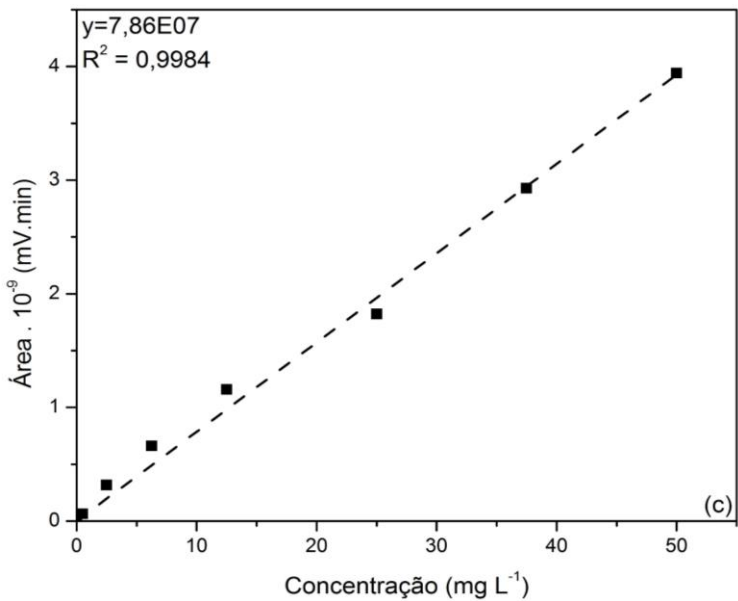
Desenvolvimento de membranas organofílicas de baixo custo para melhorar a seletividade da pervaporação da água de cozimento de ostras.

Modelagem do processo de pervaporação de água de cozimento de ostras em estado estacionário e em regime transiente considerando os balanços de energia.

Anexo A – Curvas de calibração dos componentes da solução modelo

Figura A1 – Curvas de calibração dos padrões externos triclorometano (a), hexanal (b), benzaldeído (c) e 1-octen-3-ol (d).





Fonte: Autor (2017).

Anexo B – Propriedades físico-químicas e de transporte dos compostos orgânicos voláteis.

Tabela B1 – Pressão de saturação (Pa) dos componentes triclorometano, hexanal, benzaldeído e 1-octen-3-ol em diferentes temperaturas.

T (°C)	Triclorometano	hexanal	benzaldeído	1-octen-3-ol	água
20	20896,00	1994,70	113,45	39,17	2313,40
30	31959,00	3491,50	227,68	88,37	4220,00
40	47346,00	5835,70	431,87	187,25	7359,00
50	68179,00	9364,80	779,40	374,99	12328,00

Fonte: Autor (2017).

Tabela B2 – Propriedades de transporte componentes triclorometano, hexanal, benzaldeído e 1-octen-3-ol na vazão de alimentação de 1,5 L min⁻¹ e temperatura de 30 °C.

Componente	$k_{b,l} \times 10^4$ (m/s)	$D \times 10^7$ (m ² /s)	Sc	Sh
Triclorometano	9,89	11,01	0,9079	64,2278
hexanal	7,94	7,91	1,2638	71,7126
benzaldeído	8,37	8,57	1,167	69,8342
1-octen-3-ol	7,12	6,72	1,487	75,7085

Fonte: Autor (2017).

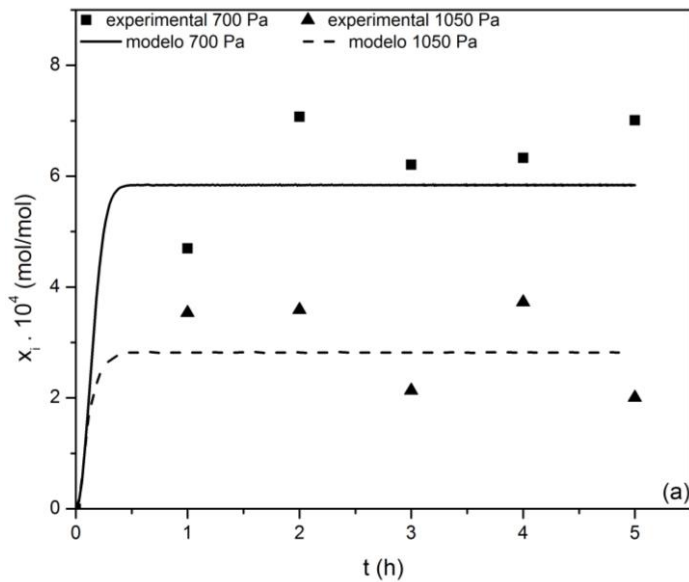
Tabela B3 – Propriedades físico-químicas componentes triclorometano, hexanal, benzaldeído e 1-octen-3-ol.

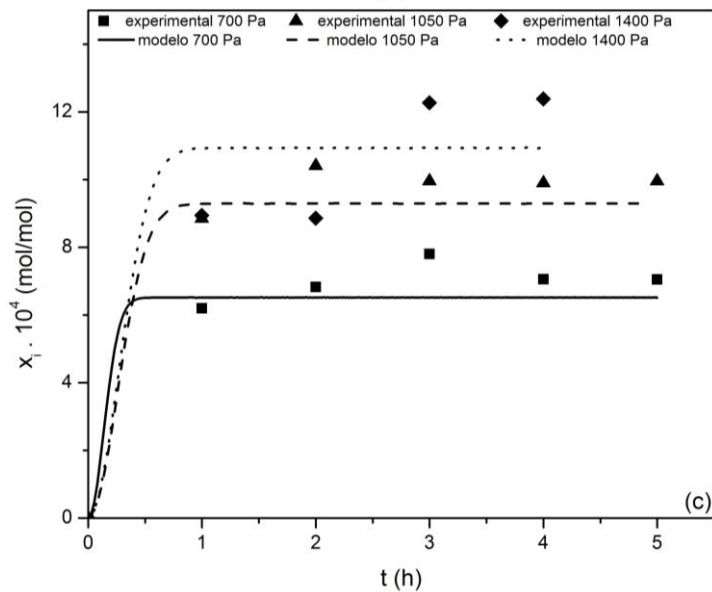
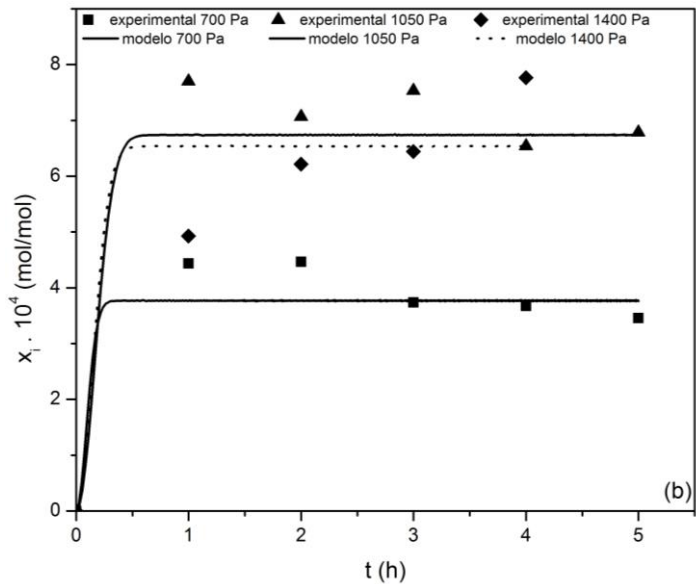
Componente	V (cm ³ /mol)	MM (g/mol)	γ^∞
Triclorometano	80,68	119,38	914,14
hexanal	140	100,2	599
benzaldeído	122,6	106,1	504
1-octen-3-ol	183,6	128,2	1779

Fonte: Autor (2017).

Anexo C – Propriedades físicas, termodinâmicas e de transporte dos compostos orgânicos voláteis.

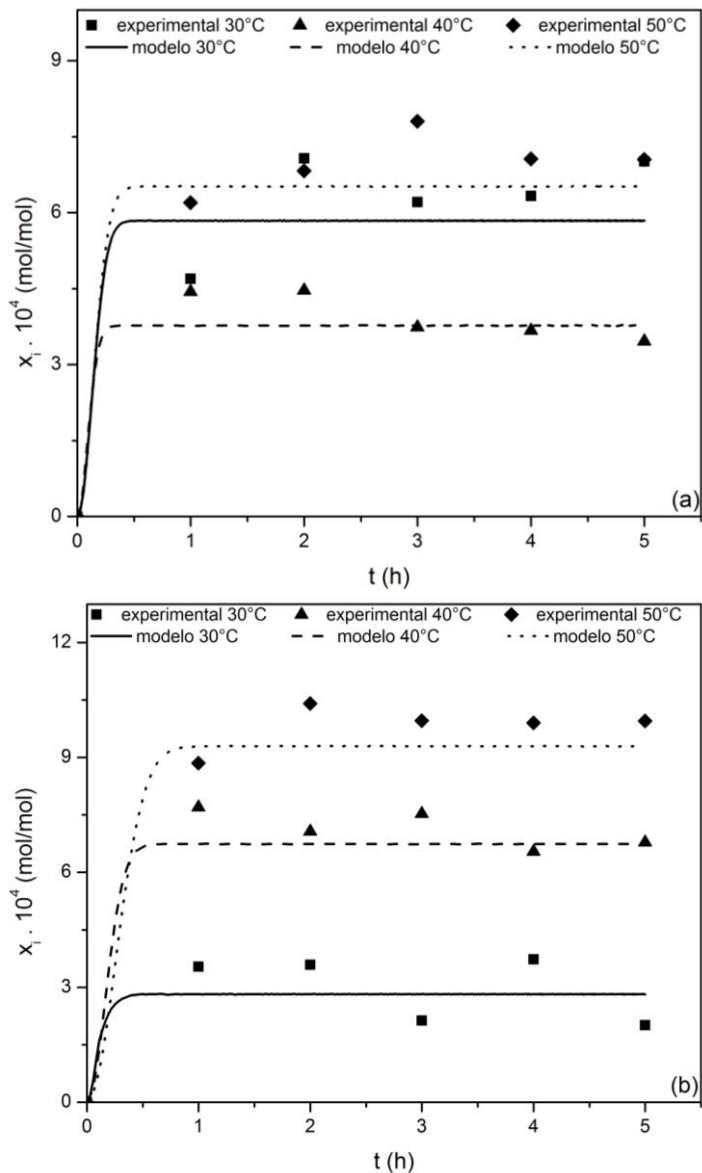
Figura C1 - Evolução temporal da fração molar de hexanal na temperatura de alimentação de 30 °C (a), 40 °C (b) e 50 °C, em diferentes pressões de permeado.

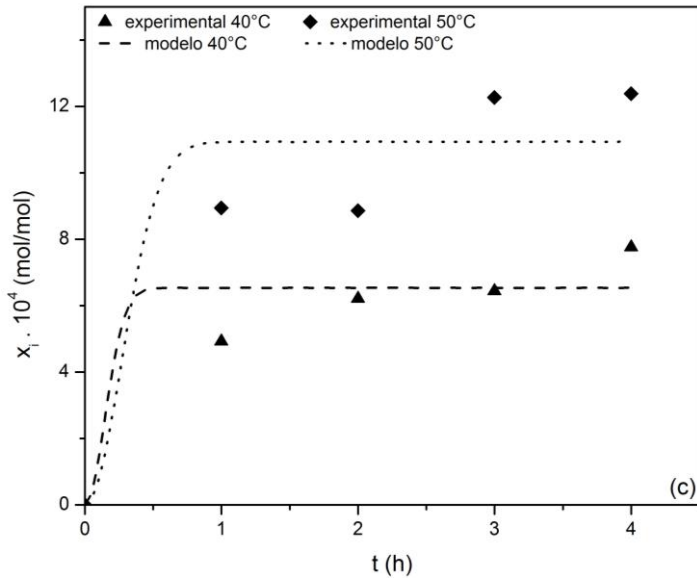




Fonte: Autor (2017).

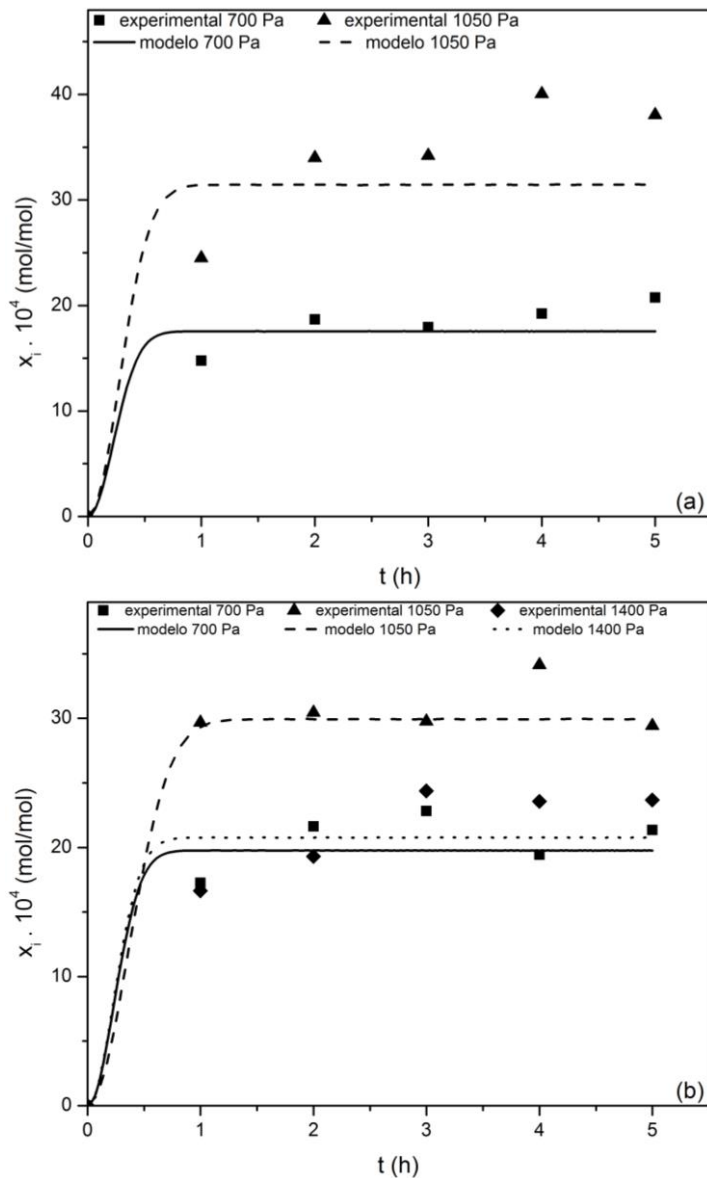
Figura C2 - Evolução temporal da fração molar de hexanal na pressão de permeado de 700 Pa (a), 1050 Pa (b) e 1400 Pa, em diferentes temperaturas de alimentação.

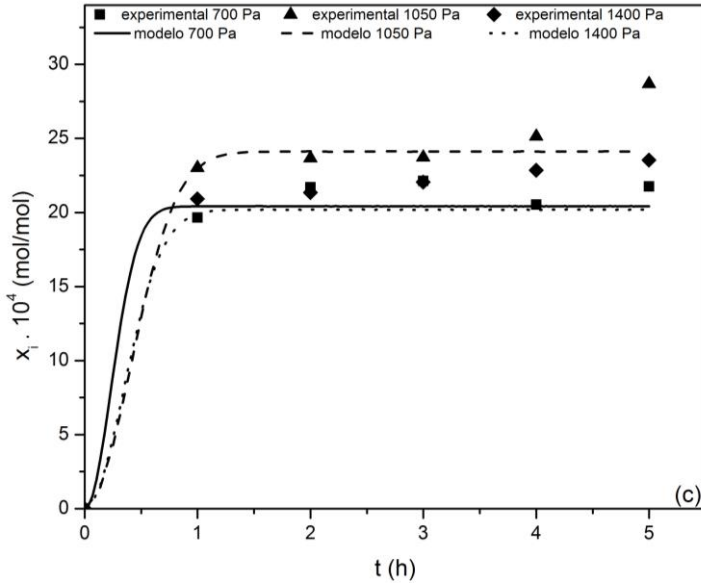




Fonte: Autor (2017).

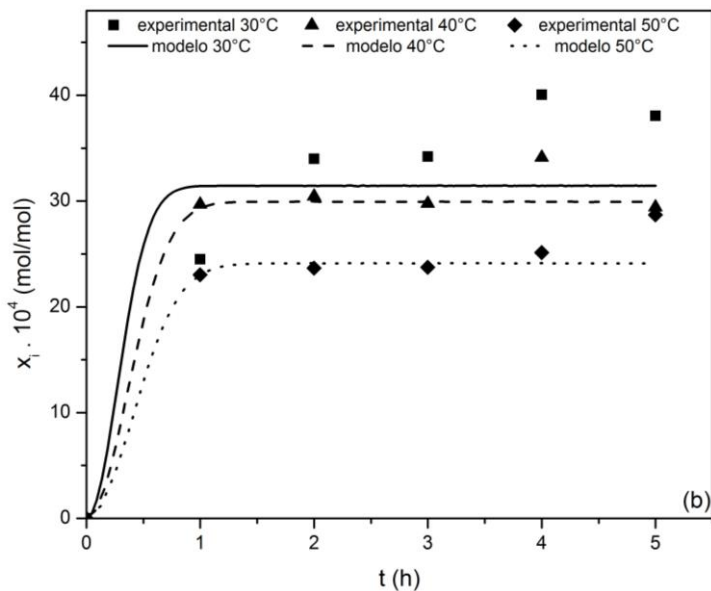
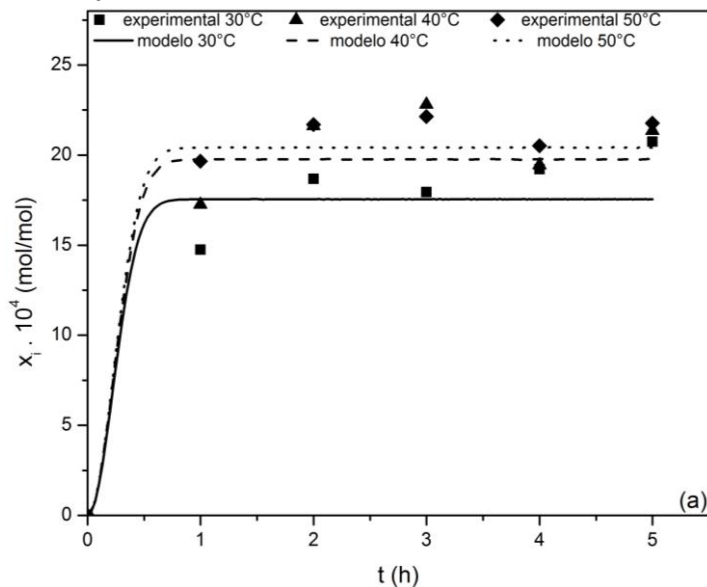
Figura C3 - Evolução temporal da fração molar de benzaldeído na temperatura de alimentação de 30 °C (a), 40 °C (b) e 50 °C, em diferentes pressões de permeado.

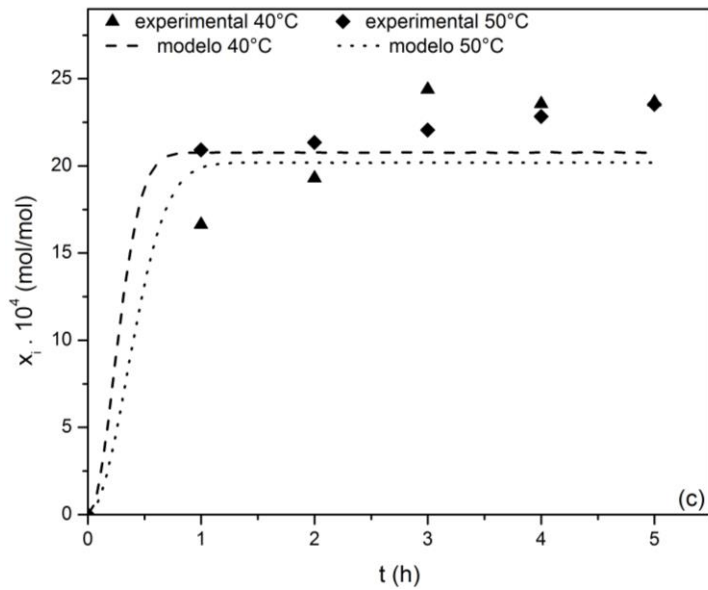




Fonte: Autor (2017).

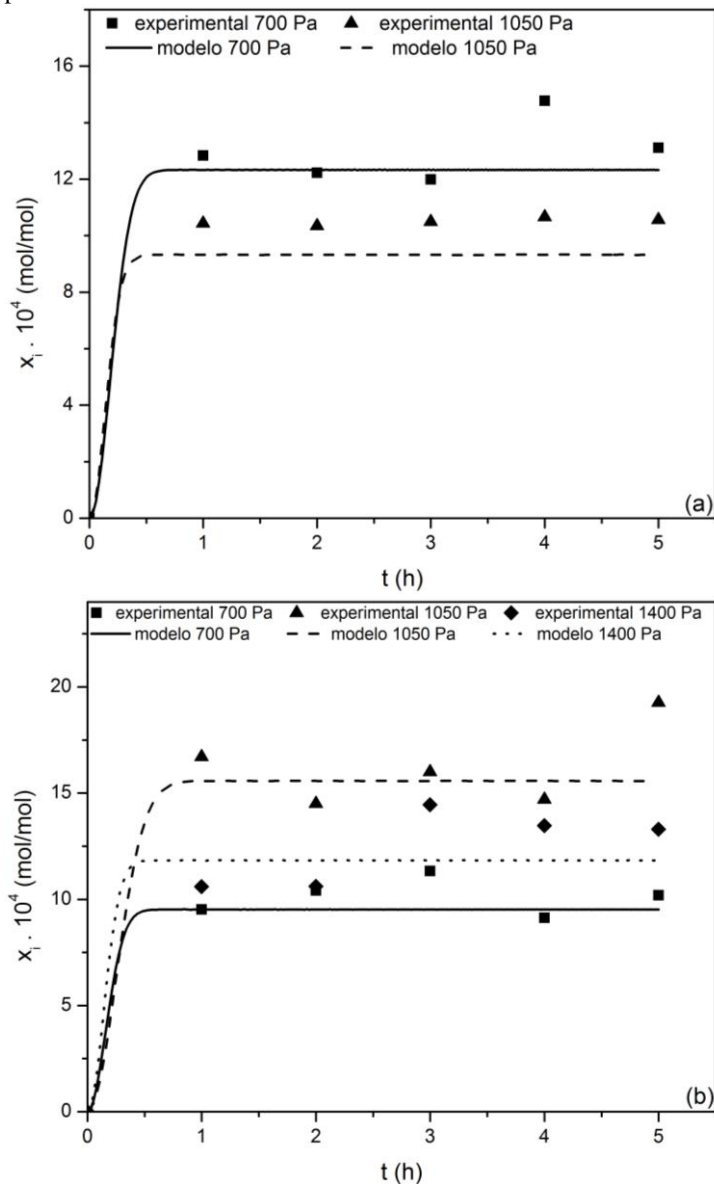
Figura C4 - Evolução temporal da fração molar de benzaldeído na pressão de permeado de 700 Pa (a), 1050 Pa (b) e 1400 Pa, em diferentes temperaturas de alimentação.

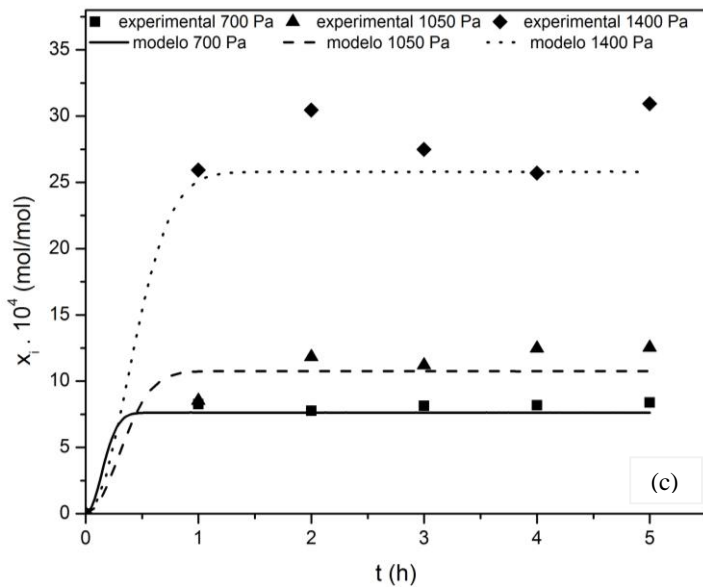




Fonte: Autor (2017).

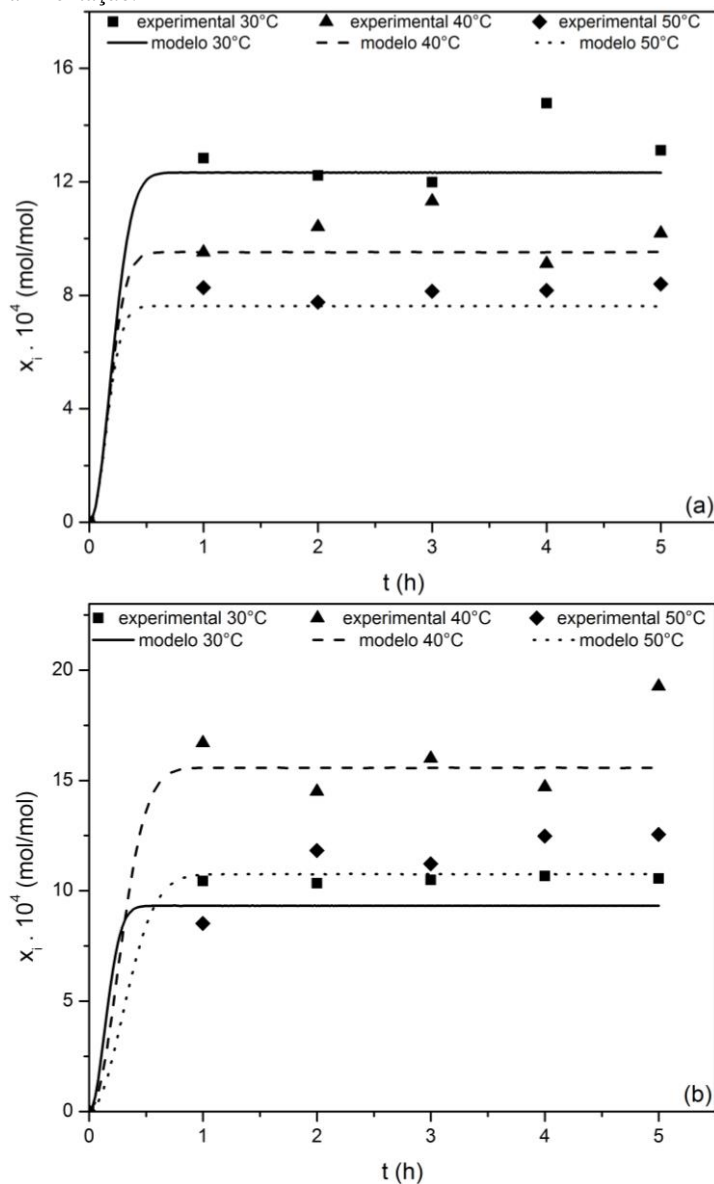
Figura C5 - Evolução temporal da fração molar de 1-octen-3-ol na temperatura de alimentação de 30 °C (a), 40 °C (b) e 50 °C, em diferentes pressões de permeado.

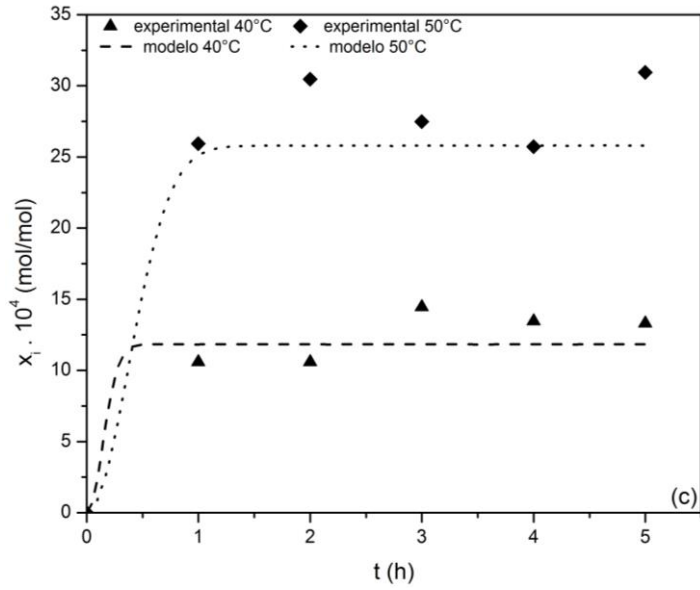




Fonte: Autor (2017).

Figura C6 - Evolução temporal da fração molar de 1-octen3-ol na pressão de permeado de 700 Pa (a), 1050 Pa (b) e 1400 Pa, em diferentes temperaturas de alimentação.





Fonte: Autor (2017).

Tabela C1 - Coeficientes de determinação do ajuste do modelo aos dados experimentais na pervaporação em regime transiente.

Componente	700 Pa			1050 Pa			1400 Pa	
	30 °C	40 °C	50 °C	30 °C	40 °C	50 °C	40 °C	50 °C
Hexanal	0.87	0.93	0.94	0.72	0.95	0.96	0.85	0.85
Benzaldeído	0.93	0.94	0.98	0.87	0.98	0.96	0.89	0.98
1-octen-3-ol	0.95	0.95	0.97	0.98	0.93	0.89	0.90	0.96

Fonte: Autor (2017).