



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



Estudo da Concentração do Suco de Uva por Osmose Direta e Evaporação Térmica

Autor: Henrique Martins Tavares

Orientadora: Isabel Cristina Tessaro

Coorientador: Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Porto Alegre, 2021

Henrique Martins Tavares

Estudo da Concentração do Suco de Uva por Osmose Direta e Evaporação Térmica

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul UFRGS

Aprovado em 03 de Agosto de 2021

BANCA EXAMINADORA

Kátia Rezzadori

Caciano Pelayo Zapata Noreña

Júlia Menegotto Frick Pavoni

Sumário

Sumário	3
Agradecimentos	5
Resumo	6
Abstract	7
Lista de Figuras	8
Lista de Tabelas	10
Lista de Símbolos	11
1 Introdução	13
2 Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica	16
2.1 Suco de Uva	16
2.1.1 Composição Química do Suco de Uva	17
2.2 Compostos Fenólicos em Alimentos	18
2.2.1 Antocianinas	21
2.3 Processos de Concentração de Sucos	24
2.3.1 Concentração por Congelamento	24
2.3.2 Evaporação	26
2.3.3 Processos de Separação por Membranas	28
2.4 Osmose Direta	32
2.4.1 Características do Processo de Osmose Direta	33
2.4.2 Polarização por Concentração	36
2.4.3 Parâmetros que Influenciam o Processo de OD	39
2.4.4 A Osmose Direta no Processamento de Alimentos	42
2.4.5 Considerações sobre a Aplicação da Osmose Direta na Concentração de Sucos	48
3 Materiais e Métodos	49
3.3 Caracterização das Membranas	51
3.4 Experimentos de Concentração do Suco por OD	52
3.4.1 Planejamento Experimental	52
3.4.2 Experimentos de Concentração por Osmose Direta	55
3.5 Experimentos de Concentração por Evaporação	56
3.6 Experimento Combinado de Osmose Direta e Evaporação	57
4 Resultados e Discussão	64
4.1 Caracterização do Suco de Uva	64
4.3 Caracterização das membranas de OD	68
4.4 Modelagem Estatística do Processo de Concentração do Suco de Uva por Osmose Direta	70
4.5 Concentração do suco de uva por OD e evaporação	79

4.5.1	Osmose Direta	80
4.5.2	Evaporação	82
4.6	Processo de Concentração Combinado: Osmose Direta + Evaporação	86
5	Conclusões e Sugestões para Estudos Futuros	90
	Referências	1

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais Maria Cristina e Ernesto por todo amor, educação, apoio, conselhos e incentivo em todos os momentos da minha vida e por serem incansáveis em auxiliar na construção de quem sou hoje.

À minha namorada, Larissa, por todo o amor, paciência, companheirismo, compreensão e motivação ao longo da minha trajetória e por sempre me incentivar a seguir em frente.

À minha orientadora, professora Isabel Cristina Tessaro, pelo incentivo e pela incansável disposição em estar sempre presente auxiliando e ensinando cada dia mais, pelo apoio e por toda ajuda na construção desse trabalho. Além disso, agradeço por todas as conversas e trocas de ideia durante o mestrado.

Ao meu coorientador, professor Nilo Sérgio Medeiros Cardozo, pela confiança, apoio, ensinamentos, dedicação e auxílio prestados ao longo da realização do trabalho. Agradeço também por sempre estar disposto a conversar e auxiliar quando as coisas não faziam sentido.

A todos os meus colegas e amigos do laboratório de processos de separação por membranas (LASEM) e do laboratório de tecnologia e desenvolvimento de embalagens (LATEM) por todo companheirismo, conversas, risadas e trocas de ideias. Agradeço especialmente à Júlia Frick por me ajudar no início dos experimentos e me dar todo suporte necessário para sua realização.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo ensino de excelência, em especial ao Departamento de Engenharia Química, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e aos professores que contribuíram para a minha formação como mestre.

Ao CNPq, CAPES e FAPERGS pelo auxílio financeiro e fomento à pesquisa.

A todos os demais que, de alguma forma, contribuíram para que esse trabalho pudesse se concretizar. Só tenho a agradecer.

Resumo

A produção do suco de uva é bastante representativa no estado do Rio Grande do Sul, apresentando crescimento expressivo nos últimos anos. A concentração de sucos consiste em uma importante operação na indústria de alimentos que visa redução de volume e maior estabilidade bioquímica do produto. Visando a conservação de aromas e compostos bioativos muitas pesquisas focam em métodos não térmicos. Nesse contexto, o objetivo do presente estudo foi avaliar o processo de osmose direta para concentração do suco de uva utilizando NaCl como solução osmótica e estudar os efeitos dos parâmetros pressão osmótica do agente osmótico, velocidade de escoamento no canal de alimentação e temperatura da solução de alimentação nos fluxos de água e inverso de NaCl por meio do planejamento experimental Box Behnken. Foram realizados experimentos de evaporação em um rotavapor para fins de comparação dos processos em relação à qualidade do produto reconstituído final. Além disso, um experimento combinado de evaporação e osmose direta foi realizado com a melhor condição obtida no planejamento para avaliar o potencial da técnica como uma etapa de pré-concentração e potencializar a retenção de compostos e atributos que possivelmente seriam perdidos com o uso exclusivo do calor. O melhor resultado obtido do planejamento foi utilizando uma solução osmótica de NaCl, com 270 atm de pressão osmótica, alimentação a 20 °C e uma velocidade tangencial de escoamento de 27,8 cm.s⁻¹. A resposta obtida foi um fluxo de água de 19,1 ± 0,03 kg.h⁻¹.m⁻², um fluxo inverso de soluto de 3,19 ± 1,4 g h⁻¹.m⁻², e um teor de sólidos solúveis do produto concentrado de 41,7° Brix. Experimentos de evaporação em rotavapor foram realizados com o intuito de alcançar um teor de sólidos similar ao obtido no processo de osmose direta, também foi realizado um experimento de evaporação para atingir o teor de sólidos no suco concentrado estabelecido pela legislação, além de garantir os aspectos de conservação. Os experimentos de evaporação demonstraram que a qualidade do produto final foi afetada em relação ao teor de compostos fenólicos, que sofreram uma degradação significativa pelo calor, contudo não houve alteração significativa na cor do suco reconstituído. Este resultado foi observado tanto no processo de evaporação convencional quanto no experimento combinado (concentração osmótica + evaporação térmica), sugerindo que alguns pigmentos foram protegidos devido à alta concentração de açúcares presente no suco após o processo de concentração.

Palavras-chave: osmose direta; suco de uva; planejamento experimental; evaporação térmica

Abstract

The production of grape juice is quite representative in the state of Rio Grande do Sul, showing an expressive growth in recent years. The concentration of liquid foods consists of an important unit operation in the food industry that aims to reduce volume and increase the biochemical stability of the product. To preserve aromas and bioactive compounds, much research focus on non-thermal methods. In this context, the objective of the present study was to evaluate the process of forward osmosis for the concentration of grape juice using NaCl as an osmotic solution and to study the effects of the parameters: osmotic pressure of the osmotic agent, flow velocity in the channel and temperature of the feed solution in terms of water flux and solute inverse flux through Box Behnken experimental design. Evaporation experiments were carried out to compare processes according to the quality of the final reconstituted product. In addition, a combined experiment of evaporation and forward osmosis was carried out with the best condition obtained in the design to evaluate the potential of the technique as a pre-concentration step and enhance the retention of compounds and attributes that would possibly be lost with the exclusive use of heat. The best result of the design was using an osmotic agent with 270 atm of osmotic pressure, feeding at 20 ° C and a tangential flow velocity of 27.8 cm.s⁻¹ in the channel. The response obtained was a water flux of 19.1 ± 0.03 kg.h⁻¹.m⁻², an inverse solute flux of 3.19 ± 1.4 g.h⁻¹.m⁻² and a soluble solids content of the concentrated product of 41.7 °Brix. With this, evaporation experiments were carried out to achieve the same content of compound solids in the osmosis and another one so that the juice reached the content necessary to comply with the concentrated juice legislation and also keep the conservation aspects desired. The evaporation experiments have shown to affect the quality of the final product in relation to the content of phenolic compounds, which have undergone significant degradation by heat and have not caused changes in the color of the reconstituted juice, suggesting that some pigments were protected due to the high concentration of sugars present juice after going through the concentration process, both in conventional evaporation and in the combined experiment.

Keywords: forward osmosis; grape juice; experimental planning; concentration

Lista de Figuras

Figura 2.1 –Rotas de Biossíntese de Compostos Fenólicos.	19
Figura 2.2 –Estrutura molecular básica dos flavonoides.	19
Figura 2.3 –Estrutura molecular dos flavonoides mais comuns.	20
Figura 2.4 –Estrutura molecular dos fenólicos não flavonoides.	21
Figura 2.5 –Estrutura básica das antocianinas.	21
Figura 2.6 –Antocianidinas comuns em alimentos e sua intensidade de coloração.	22
Figura 2.7 – Fluxograma simplificado de uma Planta de Concentração por Congelamento – © GEA Icecon™.	26
Figura 2.8 – Esquema da instalação de um evaporador simples efeito	27
Figura 2.9 – Esquema de um processo genérico de separação por membranas.	28
Figura 2.10 – Classificação das membranas quanto à morfologia; I – membranas simétricas; II – membranas assimétricas	29
Figura 2.11 – Esquema simplificado do transporte através de um sistema de membrana ..	29
Figura 2.12 – Esquema representativo da migração de solvente para a solução concentrada pelo fenômeno de osmose.	32
Figura 2.13 – Representação esquemática do processo de osmose direta em modo de escoamento cocorrente.	34
Figura 2.14 – Direção e magnitude do fluxo de água em processos osmóticos em função da pressão aplicada.	35
Figura 2.15 – Fluxograma para determinação dos parâmetros de desempenho de membranas de osmose direta.	36
Figura 3.1 – Representação esquemática do sistema utilizado nos experimentos de concentração de suco de uva por osmose direta	50
Figura 3.2 – Sistema utilizado nos experimentos de concentração de suco por Osmose Direta.	51
Figura 3.3 – Curva de calibração da condutividade elétrica em função da concentração de NaCl.	52
Figura 3.4 – Procedimento utilizado nos experimentos de osmose direta.	55
Figura 3.5 – Evaporador rotativo a vácuo utilizado nos experimentos de concentração. ...	57
Figura 3.6 – Fluxograma do processo combinado de concentração do suco de uva.	58
Figura 3.7 – Curva de calibração para determinação da concentração de compostos fenólicos (mg de ácido gálico por litro).	62
Figura 3.8 – Diagrama representativo do sistema de cores CIELab.	62
Figura 4.1 – Comportamento do fluxo de água em função do tempo para o ponto central do planejamento. Condições de operação: $v_T = 25,2 \text{ cm.s}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, solução osmótica de NaCl com $\pi = 195 \text{ atm}$, alimentação contendo suco de uva integral.	66

Figura 4.2 – Comportamento do fluxo de água durante os experimentos de concentração do suco de uva, conforme condições apresentadas no planejamento experimental.	67
Figura 4.3 – Caracterização hidráulica das amostras de membrana em relação ao fluxo de água para cada amostra de membrana utilizada nos experimentos do planejamento experimental.	69
Figura 4.4 – Caracterização das amostras de membrana em relação ao fluxo inverso de sal para cada amostra de membrana utilizada nos experimentos do planejamento experimental.	69
Figura 4.5 – Comparação de valores preditos e observados das variáveis de resposta: J_{wn} (fluxo de água normalizado), J_{sn} (fluxo inverso de sal normalizado) e %SS (sólidos solúveis).....	72
Figura 4.6 – Curvas de nível mostrando os efeitos da pressão osmótica e da temperatura da corrente de alimentação sobre o fluxo de água normalizado, mantendo-se a velocidade de escoamento para ambas soluções em $25,2 \text{ cm.s}^{-1}$	73
Figura 4.7 – Curvas de nível mostrando os efeitos da pressão osmótica e da velocidade do escoamento sobre o fluxo de água normalizado, mantendo-se a temperatura da corrente de alimentação em $20 \text{ }^\circ\text{C}$. A temperatura da solução osmótica foi mantida em $20 \text{ }^\circ\text{C}$	73
Figura 4.8 – Curvas de nível mostrando os efeitos da pressão osmótica e da temperatura da alimentação sobre o fluxo inverso de soluto normalizado, mantendo-se a velocidade de escoamento para ambas soluções em $25,2 \text{ cm s}^{-1}$	76
Figura 4.9 – Curvas de nível mostrando os efeitos da pressão osmótica e da velocidade do escoamento sobre o fluxo inverso de soluto normalizado, mantendo-se a temperatura da corrente de alimentação em $20 \text{ }^\circ\text{C}$. A temperatura da solução osmótica foi mantida em $20 \text{ }^\circ\text{C}$	76
Figura 4.10 – Curvas de nível mostrando os efeitos da pressão osmótica e da temperatura da alimentação sobre o teor de sólidos do suco concentrado, mantendo-se a velocidade de escoamento para ambas soluções em $25,2 \text{ cm s}^{-1}$	78
Figura 4.11 – Curvas de nível mostrando os efeitos da pressão osmótica e da velocidade do escoamento sobre o teor de sólidos do suco concentrado, mantendo-se a temperatura da corrente de alimentação em $20 \text{ }^\circ\text{C}$. A temperatura da solução osmótica foi mantida em $20 \text{ }^\circ\text{C}$	79
Figura 4.12 – Fluxo de água durante o processo de concentração de suco de uva por osmose direta utilizando as seguintes condições: $v_T = 27,8 \text{ cm.s}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, solução osmótica de NaCl com $\pi = 270 \text{ atm}$, alimentação contendo suco de uva integral.	81
Figura 4.13 – Teor de sólidos do suco de uva em função do tempo de concentração por evaporação (1). Condições do processo: $T = 90^\circ\text{C}$ e vácuo de 450 mmHg	82
Figura 4.14 – Teor de sólidos do suco de uva em função do tempo de concentração por evaporação (2). Condições do processo: $T = 90^\circ\text{C}$ e vácuo de 450 mmHg	86
Figura 4.15 – Fluxo de água e teor de sólidos do suco de uva durante o experimento combinado de evaporação + OD.	87

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Composição Química do Suco de Uva	18
Tabela 2.2 – Principais processos de separação por membranas descritos pela força motriz, material que permeia e algumas aplicações.....	32
Tabela 2.3 – Estudos da aplicação do processo de osmose direta na concentração de alimentos líquidos.....	42
Tabela 2.3 - Continuação.....	43
Tabela 2.3 – Continuação	44
Tabela 3.1 - Variáveis independentes e níveis codificados utilizados no planejamento Box Behnken.	54
Tabela 3.2 - Variáveis controladas utilizadas nos experimentos do planejamento experimental Box Behnken.	54
Tabela 3.3 - Condições utilizadas nos experimentos de evaporação térmica.....	57
Tabela 4.1–Parâmetros físico-químicos característicos do suco de uva integral	65
Tabela 4.2 – Resultados do planejamento Box – Behnken em termos de variáveis controladas e respostas.	71
Tabela 4.3 – Equações dos modelos para as variáveis de resposta geradas a partir de regressão linear múltipla.....	71
Tabela 4.4 – Caracterização do suco integral e reconstituído após concentração por evaporação (1) e após OD.	84
Tabela 4.5 – Caracterização do suco integral e reconstituído após concentração por evaporação (2) e experimento combinado de OD + evaporação.....	89

Lista de Símbolos

A - Coeficiente de permeabilidade de água ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$) ou absorvância da amostra

a_w - Atividade de água

a^* - Coordenada cromática

B- Coeficiente de permeabilidade do soluto ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)

b^* - Coordenada do plano cromático

C - Concentração mássica ou molar da solução ($g \cdot L^{-1}$ ou $mol \cdot L^{-1}$)

D_{AB} - Coeficiente de difusão do soluto ($m^2 \cdot s^{-1}$)

E - Erro médio (%)

FD – Fator de diluição do analito

i - Fator de Van't Hoff (constante de dissociação do soluto)

J_w - Fluxo mássico de água ($kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)

J_{wn} – Fluxo de água normalizado

J_s - Fluxo mássico inverso de soluto ($g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)

J_{sn} – Fluxo inverso de soluto normalizado

L^* - Luminosidade da amostra

R - Constante universal dos gases ($bar \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

Re – Número de Reynolds

R_m – Resistência ao transporte da membrana (m^{-1})

S - Parâmetro estrutural da membrana (m)

T - Temperatura (K)

T_{SA} – Temperatura da solução de alimentação ($^{\circ}C$)

v_T - Velocidade tangencial de escoamento ($cm \cdot s^{-1}$)

x - Fração molar de componente

y_{exp} - Valor de variável obtida no experimento

y_{pred} - Valor de variável calculado por modelo

Δp - Diferença de pressão hidráulica (bar)

$\Delta\pi$ - Diferença de pressão osmótica (bar)

π - Pressão osmótica (atm)

σ - Coeficiente de reflexão da membrana

\bar{V} - Volume molar do solvente da solução ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$)

μ - Viscosidade dinâmica (Pa.s)

1 Introdução

A uva é uma fruta que possui sabor doce, refrescante e é amplamente consumida no estado, tanto *in natura* quanto na forma de produtos derivados. Uma das diversas formas de processamento da uva é a elaboração do suco. Nutricionalmente o suco é comparado com a própria fruta, dado seu valor energético e terapêutico. O suco de uva é uma bebida de gosto doce e ácido ao mesmo tempo, com elevada quantidade de açúcares, ácidos orgânicos e minerais. Além disso, possui alto teor de compostos bioativos e é de fácil digestibilidade.

O Rio Grande do Sul é um dos maiores produtores de suco de uva do Brasil, sendo que a produção apresentou um aumento de 60,7% em 2020 quando comparado com o ano de 2019 (SISDEVIN-SDA, 2020).

A concentração de sucos consiste em uma importante operação unitária na indústria de alimentos, sendo responsável por reduções de volume do produto, o que acarreta redução de custos para embalagem e transporte, bem como maior estabilidade bioquímica e microbiológica. Atualmente, a técnica mais utilizada na indústria de alimentos para promover a concentração de alimentos com elevado teor de água é a evaporação, que consiste em um processo térmico que emprega altas temperaturas e apresenta um custo energético relativamente alto devido à mudança de fase e ao uso de utilidades em grandes quantidades (vapor). É conhecido o efeito adverso do tratamento térmico em alimentos, como, por exemplo, a degradação de compostos de cor, compostos bioativos e o aparecimento de alterações organolépticas como o sabor cozido, em alguns casos. O conhecimento atual mostra que os métodos empregando calor podem afetar significativamente o teor de antocianinas e compostos fenólicos em alimentos à base de frutas ou vegetais. Frente a isso, estudos têm sido realizados com o intuito de buscar métodos alternativos para a concentração de alimentos líquidos, entre os quais se destacam a crioconcentração e os processos de separação por membranas como microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa e, mais recentemente, a osmose direta.

Os processos de separação por membranas são alvo de diversos estudos na área de processamento de alimentos em processos de clarificação de bebidas, separação de componentes de misturas para obtenção de produtos de valor agregado, concentração, entre outros. Isso se deve às vantagens inerentes a esses processos como baixo consumo de energia, operação em baixas temperaturas e a seletividade das membranas que podem promover simultaneamente a concentração e a separação das espécies presentes na solução.

A osmose direta (OD) Estudos reportam que as principais vantagens da utilização da osmose direta consistem em operação a baixas pressões hidráulicas, alta rejeição de muitos componentes e contaminantes, menor tendência ao fouling em relação à processos que utilizam pressão hidráulica. Além disso, quando se trata do processamento de alimentos, a técnica permite operação à temperatura ambiente, facilitando a manutenção da qualidade sensorial do produto e dos compostos anteriormente mencionados.

Diversos estudos estão sendo realizados para aplicação da tecnologia de membranas no processamento de alimentos, no entanto, a osmose direta tem recebido pouca atenção nos últimos anos, seja pela dificuldade de desenvolver membranas com seletividade adequada ou mesmo pelos custos com pesquisas e materiais nessa área. Dentro desse contexto, o objetivo geral do presente trabalho foi avaliar a técnica de osmose direta para concentração do suco de uva em comparação à evaporação convencional em rotaevaporador. Além disso, avaliou-se essa técnica como uma etapa de pré concentração do suco.

Dessa forma, podemos destacar como objetivos específicos:

- caracterizar o suco integral em relação à teor de sólidos solúveis (°Brix), pH, condutividade elétrica, acidez titulável total, teor de compostos fenólicos e antocianinas monoméricas totais e parâmetros de cor finalidade de comparar os padrões de identidade e qualidade com os produtos obtidos das etapas de concentração;
- estudar a influência das variáveis do processo de concentração por osmose direta nos fluxos de água, sal e no teor de sólidos do produto concentrado utilizando planejamento experimental e metodologia de superfície de resposta (MSR);
- avaliar o processo de concentração por evaporação utilizando sistema de evaporação à vácuo de bancada (rotaevaporador);
- utilizar os melhores resultados obtidos em cada processo para realizar um experimento combinado de osmose direta e evaporação, a fim de avaliar o potencial da técnica como uma etapa de pré concentração de sucos.

O presente trabalho está estruturado da seguinte forma: no Capítulo 2 será apresentada uma revisão da literatura acerca dos aspectos teóricos fundamentais e estudos envolvendo o processo de osmose direta no processamento de alimentos líquidos. Além disso, serão discutidas brevemente outras técnicas de concentração usadas na indústria de alimentos. Em relação ao suco de uva será abordada sua composição e mostrada uma revisão sobre os compostos bioativos de interesse.

No Capítulo 3 está apresentada a metodologia experimental e estatística utilizada no decorrer do trabalho, bem como os métodos e técnicas analíticas utilizadas para avaliação de qualidade do suco de uva.

No Capítulo 4 os resultados experimentais são apresentados e discutidos e no Capítulo 5 estão descritas as conclusões do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

2 Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura sobre o processo de osmose direta no processamento de sucos e outros alimentos líquidos, bem como informações referentes a outros processos de concentração utilizados na indústria de alimentos. Além disso estão evidenciados os fundamentos teóricos e relacionados a alguns trabalhos da literatura sobre o processo de osmose direta e os fenômenos envolvidos em seu desenvolvimento.

2.1 Suco de Uva

O suco de uva é considerado uma bebida completa, tanto do ponto de vista nutricional quanto energético e terapêutico. Possui baixo teor de lipídeos, protídeos e cloreto de sódio, porém, apresenta teor elevado de açúcares, ácidos orgânicos e sais minerais. Além disso, é de fácil digestibilidade e seus componentes são facilmente absorvidos pelo organismo humano (RIZZON & MENEGUZZO, 2007).

O suco de uva pode ter um papel muito importante na dieta alimentar devido à sua facilidade de elaboração em conjunto com suas características sensoriais e seu valor nutricional.

De acordo com a legislação brasileira (BRASIL, 2009), suco é a bebida não fermentada, não concentrada, e não diluída, destinada ao consumo, obtida da fruta madura e sã, ou parte do vegetal de origem, por processamento tecnológico adequado, submetida a tratamento que assegure a sua apresentação e conservação até o momento que será consumido.

O suco integral é aquele apresentado na sua composição natural, não sendo permitida a adição de açúcar. O suco pode ser considerado concentrado, segundo instrução normativa nº 14 do MAPA, quando for submetido a algum processo físico que tenha por finalidade elevar pelo menos em 50 % o teor de sólidos solúveis do suco integral. O suco reconstituído, segundo a mesma instrução normativa, é aquele em que foi adicionado água até que a concentração de sólidos solúveis do suco integral original seja atingida.

O cenário de produção e comercialização de uvas e dos produtos de seu processamento no Brasil é favorável em grande parte devido ao conhecimento acerca da

presença de compostos bioativos e sua relação com a saúde humana, sobretudo compostos fenólicos como ácidos fenólicos, flavonoides e antocianinas tanto na fruta *in natura* quanto nos seus derivados (DA SILVA et al., 2016; DE CAMARGO, REGITANO-D'ARCE, BIASOTO, & SHAHIDI, 2014; TAO et al., 2016).

Os compostos fenólicos presentes no suco de uva e nos vinhos já receberam bastante atenção de pesquisas e são de interesse crescente de diversas indústrias de alimentos. Seu destaque ocorre devido à sua atividade antioxidante (SHAHIDI & AMBIGAIPALAN, 2015; SHAHIDI & DE CAMARGO, 2016). Além disso, os compostos fenólicos em seu aspecto funcional foram estudados por outros autores (ALBISHI, JOHN, AL-KHALIFA, & SHAHIDI, 2013; ROSSI et al., 2010; SARNOSKI, BOYER, & O'KEEFE, 2012) e revelaram propriedades benéficas à saúde por meio de diferentes mecanismos tais como: anticancerígenos, anti-inflamatórios, antimicrobianos, entre outros.

No entanto, produtos derivados da uva, ou seja, aqueles que são fruto de seu processamento estão disponíveis sem influência da sazonalidade do fruto. Sendo assim, apresentam-se como boas fontes de compostos fenólicos.

O vinho também é considerado rico em polifenóis, no entanto, contém álcool que pode ser considerado um limitante para alguns consumidores devido às condições de saúde ou restrições religiosas e de idade. Portanto, suco de uva pode ser globalmente considerado uma melhor opção para ingestão de compostos bioativos (TOSCANO et al., 2017).

2.1.1 Composição Química do Suco de Uva

A composição centesimal do suco de uva é bastante similar à da uva, uma vez que contém todos os principais constituintes desta, como açúcares, minerais, vitaminas, ácidos orgânicos e compostos fenólicos. Sendo estes responsáveis em sua maioria pela cor e estrutura do produto.

Para a produção de suco é necessário que a uva escolhida mantenha suas características durante o processamento e armazenamento. As características que são destacadas em sucos de qualidade são principalmente: aroma, cor e equilíbrio no binômio açúcar/acidez (RIZZON & MENEGUZZO, 2007).

Rizzon & Miele (2012) estudaram a composição de sucos comerciais, néctares e bebidas de uva e obtiveram como resultado que o suco é majoritariamente composto por água, seguido por carboidratos como glicose e frutose, que são os responsáveis pelo seu sabor doce. Em menores concentrações estão presentes ácidos orgânicos tais como o ácido

tartárico, málico e cítrico, responsáveis pelo baixo pH do suco (entre 2,9 e 3,4). Na Tabela 2.1 é descrita a composição química do suco de uva incluindo minerais e algumas vitaminas.

Tabela 2.1 – Composição Química do Suco de Uva

Constituinte	Unidade	Concentração por 100g de suco
Água	g	84,54
Proteínas	g	0,37
Gorduras Totais	g	0,13
Carboidratos	g	14,77
Fibra Alimentar	g	0,2
Açúcares Totais	g	14,2
Cálcio	mg	11
Ferro	mg	0,25
Magnésio	mg	10
Fósforo	mg	14
Potássio	mg	104
Sódio	mg	5
Zinco	mg	0,07
Cobre	mg	0,018

Fonte: Adaptado de USDA (2020).

2.2 Compostos Fenólicos em Alimentos

Os fenólicos são quimicamente definidos como substâncias que possuem anel aromático mono ou poli substituídos por hidroxilas, incluindo seus grupos funcionais originais. São identificados em mais de 8000 variantes estruturais, sendo classificadas de acordo com o número de anéis aromáticos e outros ligantes em sua estrutura (NACZK & SHAHIDI, 2004).

Os compostos fenólicos são os metabólitos secundários das vias do ácido chiquímico na maioria dos vegetais e mevalônico em fungos e bactérias, porém pouco importante em vegetais superiores. As rotas de síntese estão simplificadaamente apresentadas na Figura 2.1 (TAIZ & ZEIGER, 2004).

Os compostos fenólicos são de considerável importância fisiológica e morfológica nas plantas, além de cumprirem importante papel no crescimento e reprodução, protegendo contra patógenos e predadores. (BRAVO, 1998; RANDHIR et al., 2004).

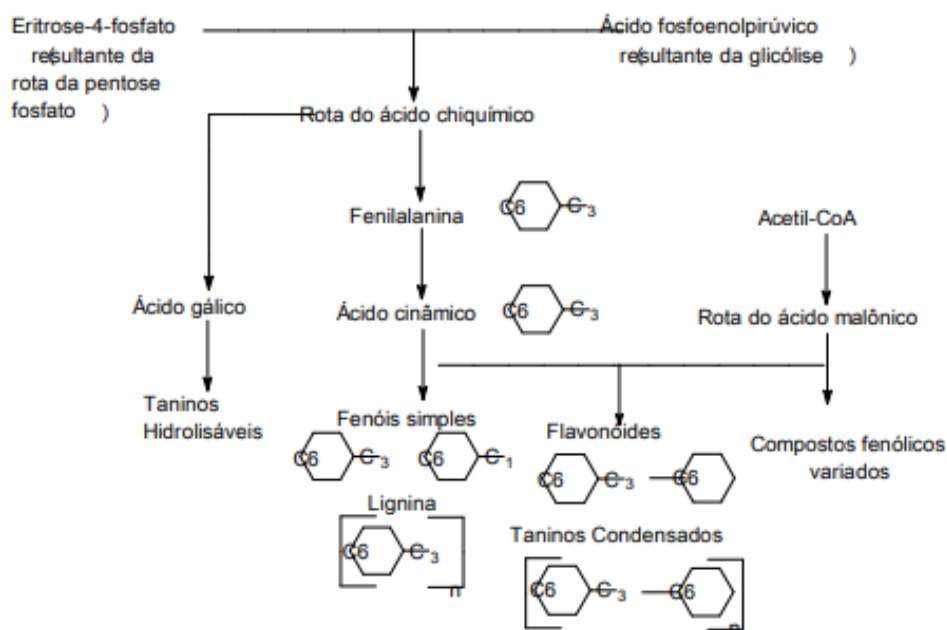


Figura 2.1 –Rotas de Biossíntese de Compostos Fenólicos.
Fonte: TAIZ & ZEIGER (2004).

Os compostos fenólicos podem ser estruturas simples de baixa massa molar e apenas um anel aromático ou mesmo estruturas mais complexas ligadas a ácidos orgânicos e/ou açúcares. São classificados quanto ao número e conformação dos átomos de carbono e se dividem em flavonoides e não flavonoides (CROZIER et al., 2009).

Os flavonoides são formados por 15 átomos de carbono, com dois anéis aromáticos unidos por 3 carbonos e são encontrados em abundância nos vegetais principalmente cascas de frutas e folhas. A estrutura geral dos flavonoides está apresentada na Figura 2.2 e suas 6 classes estão mostradas na Figura 2.3.

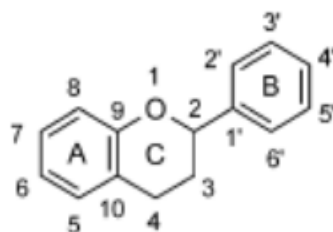


Figura 2.2 –Estrutura molecular básica dos flavonoides.
Fonte: CROZIER et al. (2009).

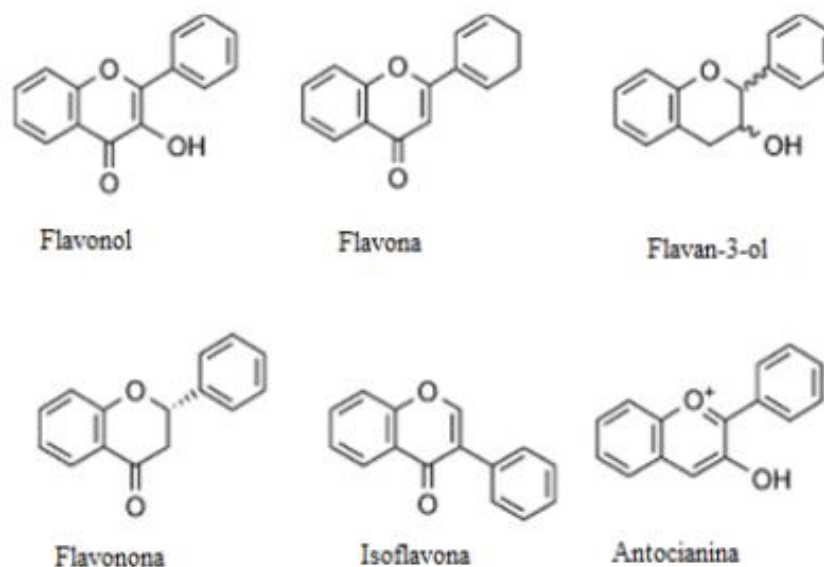


Figura 2.3 –Estrutura molecular dos flavonoides mais comuns.

Fonte: CROZIER et al. (2009).

Os flavonóis são a classe mais bem distribuída e podem ser substituídos em algumas posições do anel aromático por hidroxilas e comumente açúcares, sendo em sua maioria encontrados na forma de glicosídeos. Os principais flavonóis constituintes de dietas são o kampferol, quercetina, isoramnetina e mircetina. As flavonas, tais como apigenina e luteolina, diferentemente dos flavonóis possuem o Carbono 3 pouco oxigenado, mas podem possuir substituição incluindo hidroxilação, metilação, entre outras e sua distribuição na natureza não é ampla. Os flavan-3-óis são moléculas não planares em virtude da instauração no Carbono 3 e são os mais complexos estruturalmente. Alguns exemplos simples são a catequina e a epicatequina. Estruturas maiores e mais complexas dos flavan-3-óis são conhecidas como taninos condensados. As flavononas são moléculas não planares e possuem um centro quiral no Carbono 2 e são encontradas principalmente em frutas cítricas. As isoflavonas possuem o anel B ligado ao Carbono 3, preferencialmente ao 2 e são comuns em leguminosas. As antocianinas são principalmente encontradas em frutas e flores, sendo responsáveis pela coloração vermelha, azul e roxa destes. Antocianinas são comumente encontradas em tecidos vegetais na forma do cátion *flavylium* e serão descritas com mais detalhes na seção 2.3 (CROZIER et al., 2009).

Os compostos fenólicos não flavonoides são divididos em três sub-classes, conforme apresentado na Figura 2.4. Os principais não flavonoides são os ácidos fenólicos, com destaque para o ácido gálico, que é precursor das rotas biosintéticas dos taninos hidrolisáveis; os ácidos hidroxicinâmicos, com destaque para os ácidos cumárico, ferúlico e

cafeico e os estilbenos, sendo o principal exemplo dessa classe o resveratrol, que é um antioxidante natural presente em uvas (CROZIER et al., 2009 & WANG, Yan et al., 2002).

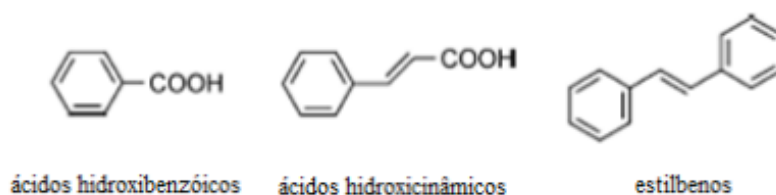


Figura 2.4 –Estrutura molecular dos fenólicos não flavonoides.
Fonte: CROZIER et al. (2009).

2.2.1 Antocianinas

As antocianinas, cujo nome deriva do grego *anthos* (flor) e *kyanos* (azul), fazem parte do grupo de pigmentos de maior distribuição nos vegetais. A estrutura básica das antocianinas é o 2-fenilbenzopirona do sal *flavylium*, conforme mostrado na Figura 2.5 (FENNEMA, 2010).

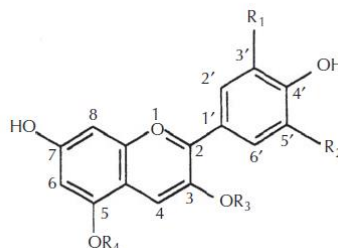


Figura 2.5 –Estrutura básica das antocianinas.
Fonte: FENNEMA (2010).

As funções que desempenham as antocianinas nas plantas incluem: antioxidantes, proteção à luz, função biológica e mecanismo de defesa. Além disso, as cores intensas que produzem em algumas flores possuem importante papel em vários mecanismos reprodutivos tais como a polinização e dispersão de sementes (LOPES et al. 2007).

Diversas pesquisas determinaram que as antocianinas, assim como em compostos fenólicos de outra natureza, apresentam propriedades bioquímicas funcionais tais como: propriedades antioxidantes, anti-edema, anti-inflamatória (CARVALHO et al., 2015; DECENDIT et al., 2013; GHISELLI et al., 1998; KONG et al., 2003; TEDESCO et al., 2001). Além disso, outros estudos relataram atividade antimicrobiana (BURDULIS et al., 2009; LACOMBE et al., 2012; SILVA et al., 2015), antitumoral e redutora de lesões no

fígado (CHEN et al., 2006; KAMEI et al., 1998; KANG et al., 2003; KOIDE et al., 1997; KONG et al., 2003; MORRISON et al., 2015; OBI et al., 1998; WANG et al., 2000).

As principais diferenças entre as antocianinas estão no número de hidroxilas, no grau de metoxilação, no tipo, número ou posições que estão ligados os açúcares. Os açúcares mais comumente ligados às antocianinas são glicose, ramnose, xilose, galactose, arabinose e frutose.

Quando uma molécula de açúcar ligada à antocianina é hidrolisada são formadas as antocianidinas. A cor das antocianinas e das antocianidinas é o resultado da excitação das moléculas pela luz; sendo que a facilidade com que ocorre a excitação depende da mobilidade eletrônica relativa na estrutura e do número de ligas duplas (grupos cromóforos).

Na natureza existem 19 antocianidinas, porém apenas 6 ocorrem com frequência nos alimentos. O que influencia a tonalidade da cor dessas moléculas é o grau de substituição por grupos hidroxila ou açúcares, grau de acilação e fatores físicos como temperatura e pH (FENNEMA,2010). Na Figura 2.6 estão apresentadas as diferentes moléculas de antocianidinas comuns em alimentos com suas respectivas tonalidades que vão de amarelo a violeta.

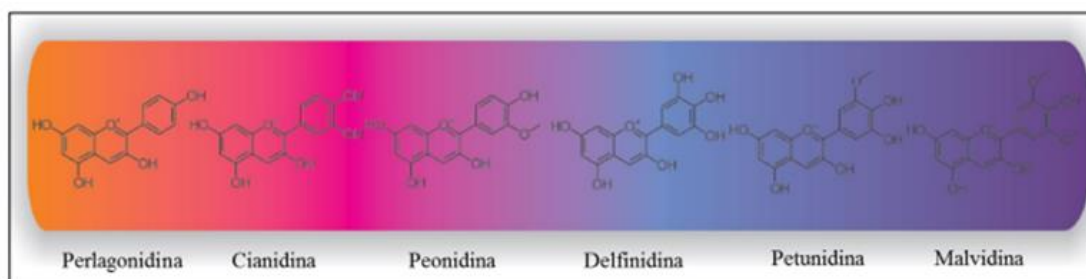


Figura 2.6 –Antocianidinas comuns em alimentos e sua intensidade de coloração.

Fonte: ANTHONY et al. (2013).

O aumento de tonalidade é resultado de uma mudança na banda de absorção da luz visível de um comprimento de onda pequeno para um grande (mudança batocrômica), com alteração da cor de laranja/vermelho para roxo/azul; a mudança oposta é chamada de hipsocrômica. Os efeitos batocrômicos são causados por grupos auxocromos, que não são cromóforos, mas são capazes de produzir mudanças na intensidade da cor (FENNEMA, 2010).

Uvas e seus derivados representam uma das maiores fontes comerciais de antocianinas (GORDILLO et al., 2018). Os pigmentos presentes em maior quantidade em uvas são delphinidina, cianidina, petunidina, peonidina e malvidina-3-glicosídeos e seus derivados acilados com ácidos cinâmicos (NARDUZZI et al., 2015). A acilação aumenta a estabilidade das antocianinas devido à proteção dos cromóforos por um mecanismo conhecido como copigmentação intramolecular (GIUSTI & WROLSTAD, 2003; ZHAO et al., 2017). Além disso, a casca da uva contém compostos fenólicos incolores que atuam como cofatores ou copigmentos, que além de proteger através do mesmo mecanismo de copigmentação intramolecular, reduzem as taxas de degradação (NARDUZZI et al., 2015; TROUILLAS et al., 2016).

As antocianinas são bastante instáveis e suscetíveis à degradação. A estabilidade da cor das antocianinas é afetada por inúmeros fatores físicos e químicos dentre eles: pH, sua própria estrutura química, concentração no alimento, temperatura, presença de oxigênio, enzimas, proteínas e íons metálicos. O processamento de frutas e seus derivados pode levar à deterioração destes compostos e consequente alteração na cor do produto (REIN, 2005; HAGER et al., 2008).

Os processos térmicos de concentração de sucos empregados industrialmente usualmente operam com altas temperaturas para atingir elevadas concentrações em tempos relativamente reduzidos, o que demanda alto custo energético. Estudos já demonstraram que a concentração de sucos por evaporação resulta em deterioração de qualidade sensorial e nutricional do produto. Tais efeitos incluem a redução da estabilidade das antocianinas, degradação da cor, perda de aromas e desenvolvimento de sabor de “cozido” devido ao processo térmico. Além disso, o armazenamento também pode produzir efeitos negativos nos pigmentos naturais e outros compostos bioativos (BHASKARAN & MEHTA, 2006; PETROTOS & LAZARIDES, 2001).

A cor do suco de uva é altamente afetada pelo processamento térmico que é bastante usado para conservação ou concentração do mesmo (PALA & TOKLUCU, 2013). Durante o aquecimento, ocorre degradação das antocianinas devido à sua alta reatividade. Por exemplo, estudos realizados por DEL POZO – INSFRAN et al. (2006) reportam que aproximadamente 24 % das antocianinas presentes no suco foram perdidas durante a pasteurização em uma unidade HTST (75 °C por 15 segundos). Além disso, pode ocorrer polimerização de algumas antocianinas, que afeta sua atividade biológica (BROWNMILLER et al. 2008; HAGER et al. 2008; TURFAN et al. 2012), como por exemplo no estudo realizado por SADILOVA et al. (2007) que observaram uma redução da

atividade antioxidante das antocianinas presentes em alguns frutos, após sofrerem algum tipo de processo térmico.

2.3 Processos de Concentração de Sucos

Os processos de concentração de alimentos líquidos, em especial sucos de frutas, são processos complexos, que podem ocasionar alterações nas propriedades físicas, bioquímicas e sensoriais.

Os principais objetivos das operações de concentração de sucos são o aumento da vida de prateleira e da estabilidade bioquímica e microbiológica do produto e a redução de volume, que leva a menores custos de transporte e armazenamento.

Os processos empregando calor para conservação e concentração seguem sendo os mais utilizados pela indústria de alimentos. Porém, os tratamentos térmicos possuem como principal desvantagem seu impacto negativo na retenção de fatores nutricionais e de qualidade, como antocianinas, cor, aroma e sabor. Muitos são os esforços na área de ciência, tecnologia e engenharia de alimentos para garantir maior rendimento, maior retenção de compostos e menores custos de processamento, sendo assim, novos processos e tecnologias vêm sendo estudados para a concentração de alimentos líquidos (PATIL & RAGHAVARAO, 2007; KECHINSKI et al., 2010; RASTOGI, 2016).

2.3.1 Concentração por Congelamento

A crio concentração, ou concentração por congelamento, é uma técnica de concentração de alimentos líquidos, incluindo os sucos de frutas, que consiste no congelamento parcial do produto e posterior remoção dos cristais de gelo formados. Tal processo permite que os constituintes permaneçam concentrados na fase não aquosa. O processo consiste em duas etapas: cristalização e separação do gelo. Na primeira etapa, o alimento é super-resfriado abaixo do ponto de congelamento, para a formação de cristais de gelo, posteriormente, na segunda etapa os cristais são separados usando colunas de lavagem ou separação mecânica.

A técnica apresenta as vantagens dos métodos não térmicos, como por exemplo a alta retenção de compostos aromáticos voláteis, bioativos e pouca alteração no valor nutricional. Entretanto, o processo apresenta custos elevados de refrigeração, altos custos de equipamentos para lidar com polpas congeladas e taxas de produção mais baixas quando comparado com o processo de evaporação convencional. Quando comparada com a evaporação e a tecnologia de membranas, a concentração por congelamento possui algumas vantagens para a produção de um concentrado com qualidade superior. A principal vantagem é a ocorrência do processo em temperaturas de congelamento, que permite a eliminação da interface líquido – vapor, resultando em menores perdas de voláteis e aromas. (MORISON & HARTEL, 2007).

Alguns avanços na tecnologia industrial observaram que a operação em um estágio são mais baratas e de construção mais simples. Um exemplo disso é o congelamento por blocos, que consiste em congelar um grande bloco de alimento e separar a fase concentrada durante o descongelamento. Nessas condições, o controle do processo de descongelamento é um ponto crítico, assim eficiências altas de processo podem ser atingidas (AIDER & DE HALLEUX, 2008; AIDER et al., 2008).

Alguns exemplos de produtos em que o processo pode ser utilizado:

- concentração de sucos de maçã, morango, laranja, lichia, goiaba, caldos de cana, soluções de açúcar, leite de coco e leite de amêndoas;
- concentração de produtos nutracêuticos termolábeis como extratos vegetais, chás de camomila, verde e preto e café solúvel/extrato de café;
- como a única técnica que garante a integridade de vinagres balsâmico, branco e de cidra.
- concentração de cerveja, sendo capaz de proporcionar armazenamento e distribuição econômicos, bem como um tempo de envelhecimento reduzido e aumento de estabilidade.

Um sistema de concentração por congelamento pode ser visualizado na Figura 2.7 e é composto pelos seguintes equipamentos: a unidade de congelamento, que pode ser um trocador de calor de superfície raspada ou um trocador de calor de leito fluidizado; um tanque cristalizador que recebe o caldo de cristais para permitir seu crescimento e o separador que remove os cristais, efetua lavagem dos mesmos e remoção do concentrado restante. Na prática o cristalizador conta com um trocador de calor auxiliar para manter o caldo de cristais a temperaturas baixas e o concentrado é, em parte reciclado para o cristalizador, sendo

misturado com mais solução de alimentação, permitindo assim aumentar a concentração final de sólidos atingida (HABIB & FARID, 2006; MORISON & HARTEL, 2006; SÁNCHEZ, J. et al.,2009; SARAVACOS & MAROULIS, 2011;).

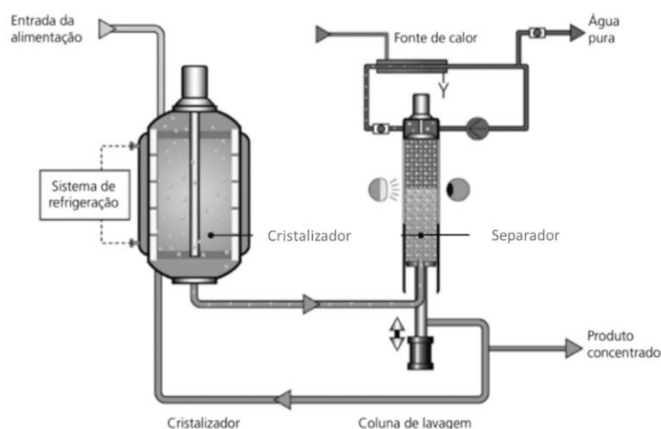


Figura 2.7 – Fluxograma simplificado de uma Planta de Concentração por Congelamento – © GEA Icecon™.

Fonte: Adaptado de FELLOWS (2018).

2.3.2 Evaporação

A evaporação é uma importante operação unitária empregada na indústria de alimentos que possui a finalidade de concentrar um líquido, aumentando seu teor de sólidos. A remoção de água dos alimentos garante maior estabilidade bioquímica e menores custos de armazenamento e transporte, dada a redução de volume que ocorre. A principal diferença da evaporação em relação a outros processos e operações que envolvem remoção de água como a secagem, é que o produto da evaporação é um líquido, enquanto o produto da secagem é um sólido com menor teor de umidade.

O método mais simples de evaporação consiste na evaporação em tacho aberto, que nada mais é do que um grande recipiente aquecido onde o líquido é evaporado a pressão atmosférica. O método de evaporação a pressão ambiente possui como principal desvantagem os elevados tempos de residência do alimento no evaporador, o que pode ocasionar baixas taxas de retenção de compostos nutricionais ou bioativos. Além disso, o método de evaporação é energeticamente menos econômico que outros para concentração de alimentos líquidos, como por exemplo, a tecnologia de membranas, porém, atinge concentrações superiores (aproximadamente 85 % para a evaporação e 40 % em PSM). Na indústria de alimentos, comumente são usados evaporadores a vácuo, para permitir que o

processo ocorra em temperaturas menores (FELLOWS, 2018; IBARZ; BARBOSA-CANOVAS, 2005).

Evaporadores consistem basicamente de um trocador de calor em uma câmara de evaporação a vácuo. O vácuo faz com que a diferença de temperatura entre o líquido a ser evaporado e o vapor de serviço disponível aumente. Além disso, a ebulição da solução no interior do evaporador ocorre a menores temperaturas devido à redução da pressão de vapor. Os vapores produzidos são recolhidos e condensados. Na Figura 2.8 está mostrado um esquema de um sistema de evaporação de simples efeito.

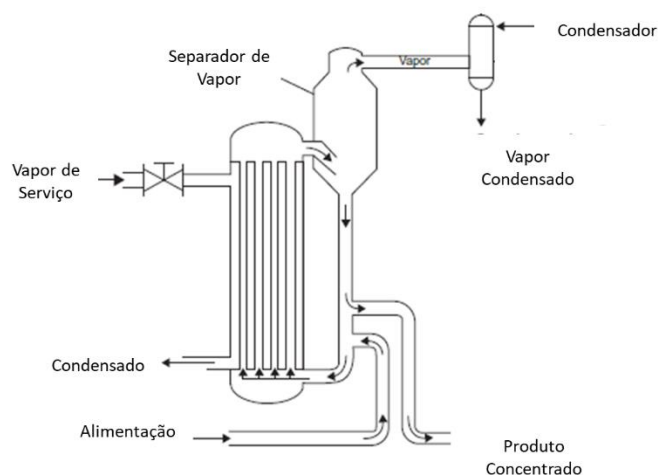


Figura 2.8 – Esquema da instalação de um evaporador simples efeito
Fonte: Adaptado de SINGH (2013).

Quando o vapor é condensado e descartado, diz-se que o sistema de evaporação é de simples efeito. Por outro lado, quando o vapor produzido serve como meio de aquecimento em outro evaporador a uma pressão mais baixa, considera-se o sistema de evaporação de múltiplos efeitos. Os sistemas de evaporação em múltiplos efeitos são largamente utilizados como operação de concentração de sucos de frutas, soluções de açúcares, leite e sucos vegetais (HIGA et al., 2009; MIRANDA; SIMPSON, 2005; URBANIEC, 2004; YE et al., 2005). No entanto, conforme observado por RUAN et al. (2015), a evaporação em múltiplos efeitos no processamento de sucos de frutas oferece a desvantagem da operação à altas temperaturas e o aumento crescente da temperatura de ebulição da solução à medida que avança nos efeitos ao operar no modo contracorrente. Tal aumento acarreta perdas na qualidade do produto em termos de compostos termolábeis como aromas, compostos bioativos e sabor, além de um elevado custo energético. No geral, três ou quatro efeitos são utilizados no processamento de alimentos, porém a operação ainda é

de grande interesse no intuito de buscar métodos alternativos de concentração ou pré concentração que preservam as características do alimento e de economia de energia.

2.3.3 Processos de Separação por Membranas

Os Processos de Separação com Membranas (PSM) vêm sendo utilizados em cada vez mais aplicações nos mais diferentes setores de atividade na indústria química, indústria alimentícia, processos biotecnológicos, tratamento de água, indústria farmacêutica e até mesmo na área médica (MULDER, 1996; CUI & MURALIDHARA, 2010).

Os PSM consistem, em geral, de uma membrana (sólida ou líquida) em contato com a corrente de alimentação, que se divide em duas correntes, uma de concentrado e outra de permeado. De acordo com o objetivo do processo, qualquer uma das correntes geradas pode ser considerada o produto de interesse. Na Figura 2.9 é mostrada uma representação esquemática de um processo de separação por membranas genérico.

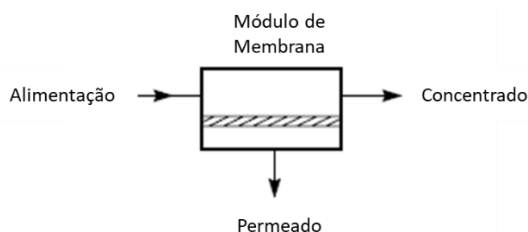


Figura 2.9 – Esquema de um processo genérico de separação por membranas.

Fonte: Adaptado de BAKER (2012).

O desenvolvimento dos PSM e suas aplicações industriais surgiram no início da década de 1970 em adição aos processos clássicos de separação como extração por solvente, destilação, filtração, absorção, centrifugação e outros. A principal diferença dos PSM para os processos de separação convencionais é o uso de uma membrana sintética com características únicas de seletividade e permeabilidade.

As membranas podem ser classificadas morfológicamente em densas e porosas, simétricas ou assimétricas. E de acordo com as características da solução ou mistura a ser tratada, opta-se por uma ou outra. As membranas são ditas densas quando os “poros” presentes em sua estrutura são menores que 2 nm e, geralmente, o transporte ocorre pelo mecanismo de sorção – difusão, em que o componente que permeia sofre dissolução no material da membrana e difunde através deste. Já as membranas porosas envolvem o

transporte convectivo, ou seja, de uma fase fluida em escoamento contínuo que preenche os poros da membrana e se separa a mistura por exclusão estérica (MULDER, 1996).

A classificação das membranas também deve distinguir o material que constitui as regiões da seção transversal, ou seja, se são integrais ou compostas. Quando a membrana é constituída de um único material é dita integral, quando apresenta um suporte e uma camada seletiva de diferentes materiais é chamada de membrana composta. Na Figura 2.10 é apresentada a classificação das membranas quanto à morfologia.

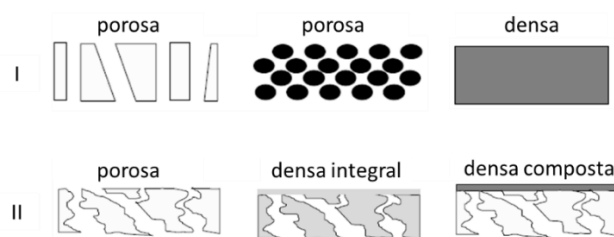


Figura 2.10 – Classificação das membranas quanto à morfologia; I – membranas simétricas; II – membranas assimétricas

Fonte: Adaptado de HABERT et al. (2006).

Para que exista o transporte de uma molécula ou partícula através de uma membrana seletiva é necessário que exista um gradiente favorável a esse transporte, que é denominado força motriz. A força motriz é em geral uma diferença de potencial químico, expressa em função de diferentes variáveis termodinâmicas como pressão, concentração, pressão parcial e pressão osmótica. Em alguns casos, pode também ocorrer transporte devido a uma diferença de potencial elétrico. Na Figura 2.11 está ilustrado de modo simplificado e geral o transporte através das membranas, que é definido pela sua morfologia e pelo tipo de força motriz empregada. Os dois principais mecanismos de transporte através de membranas são: transporte convectivo e difusivo, sendo este último predominante em membranas que não apresentam poros.

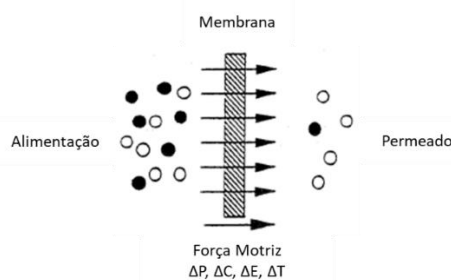


Figura 2.11 – Esquema simplificado do transporte através de um sistema de membrana

Fonte: Adaptado de MULDER (1996).

Um parâmetro importante nos processos de separação por membranas é o fluxo de permeado, que representa a vazão volumétrica, mássica ou molar de permeado por unidade de área da membrana (HABERT, 2006; MULDER, 1996). Um dos principais fatores relacionados com a eficiência de separação e seletividade da membrana é a retenção observada, que pode ser definida conforme Equação 2.1.

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_P}{C_F} \quad (\text{Equação 2.1})$$

Onde R_{obs} é a retenção observada, C_P (mol.L⁻¹) é a concentração no permeado e C_F é a concentração na alimentação (mol.L⁻¹). Quanto mais próximo de 1,0 o valor da retenção, mais seletiva é a membrana para o componente em questão, ou seja, menor sua concentração no permeado (HABERT, 2006).

O fluxo através de membranas densas, cujo mecanismo de transporte é baseado na sorção e difusão de componentes, pode apresentado usando uma descrição fenomenológica, a Lei de Fick, que descreve o transporte de massa por difusão e é definida conforme Equação 2.2

$$J = -D \times \left(\frac{dC}{dx} \right) \quad (\text{Equação 2.2})$$

Onde J é o fluxo de um componente (mol.m⁻².s⁻¹), D é o coeficiente da difusão do componente na membrana (m².s⁻¹) e dC/dx é o gradiente de concentração através da membrana (mol.m⁻¹).

Além disso, um modelo muito útil para representar o escoamento através de uma membrana é o modelo de resistências. Usando esse modelo podemos escrever o fluxo através da membrana J_p conforme a equação 2.1

$$J_p = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_m} \quad (\text{Equação 2.3})$$

onde J_p é o fluxo de permeado (m.s⁻¹), ΔP é a pressão transmembrana ou diferença de pressão através da membrana (Pa), μ é a viscosidade dinâmica da solução (Pa.s) e R_m é a resistência da membrana (m⁻¹).

Dependendo das propriedades do produto a ser separado, da membrana e das condições operacionais, tais como pressão transmembrana, velocidade do escoamento e temperatura da solução, sendo esta última diretamente relacionada com a resistência ao transporte, pois o fluxo é função da viscosidade dinâmica, que por sua vez é função da temperatura.

De maneira geral, em processos que utilizam membranas porosas, a seletividade está diretamente relacionada com o tamanho das espécies presentes e o tamanho de poros da membrana. Os processos envolvidos nesses casos são: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF). O fluxo para esses processos é essencialmente convectivo. Em membranas densas, o transporte depende da afinidade e da velocidade com que ocorre a difusão das espécies através da camada seletiva, ou seja, o fluxo sempre possui natureza difusiva. São exemplos desses processos a osmose direta (OD), osmose inversa (OI), pervaporação (PV) e permeação de gases (PG), que são processos que normalmente apresentam fluxos menores devido a uma maior resistência da membrana (MULDER, 1996, BAKER, 2012).

Existem dois fenômenos limitadores do fluxo em processos de separação por membranas: o *fouling* e a polarização por concentração. O primeiro, consiste na deposição ou acúmulo de substâncias presentes na solução de alimentação nos poros ou na superfície da membrana. Esse processo desenvolve uma resistência adicional ao transporte de fluido através da membrana, diminuindo sua eficiência pela redução do fluxo de permeado. Por outro lado, a polarização por concentração consiste no desenvolvimento de uma camada limite de concentração próxima à superfície da membrana devido ao acúmulo de soluto e criação de um perfil de concentração. O acúmulo provoca um contrafluxo difusivo, causando redução do fluxo global através da membrana (BAKER, 2012).

Na Tabela 2.2 estão apresentados os processos de separação por membranas comumente empregados com dados sobre força motriz, material permeante e aplicações.

Tabela 2.2 – Principais processos de separação por membranas descritos pela força motriz, material que permeia e algumas aplicações.

Processo (PSM)	Força Motriz	Material que permeia	Aplicações
Microfiltração	ΔP (0,5 – 2 atm)	Água e sólidos dissolvidos	Separação bacteriana, clarificação de bebidas, concentração de biomassa
Ultrafiltração	ΔP (1 – 7 atm)	Água e sais solúveis de baixa massa molar	Fracionamento/concentração de proteínas e recuperação de pigmentos
Nanofiltração	ΔP (5 – 25 atm)	Água, sais e moléculas de baixa massa molar	Purificação de enzimas, biorreatores com membranas
Osmose Inversa	ΔP (15 – 80 atm)	Água	Dessalinização de águas, concentração de sucos de fruta e desmineralização
Osmose Direta	$\Delta C \rightarrow \Delta \pi$	Apenas solvente	Concentração de sucos, remoção de álcool da cerveja e purificação de águas
Diálise	ΔC	Íons orgânicos de baixa massa molar	Hemodiálise, rim artificial
Eléctrodialise	ΔE	Apenas íons	Concentração salina, purificação de águas, remoção de sais do soro de leite
Permeação de Gases	$\Delta P \rightarrow \Delta C$	Gás mais permeável	Recuperação, separação e purificação de correntes gasosas
Pervaporação	Δp_i	Líquido mais permeável	Desidratação de etanol e remoção de orgânicos voláteis da água

Legenda: ΔP – gradiente de pressão; Δp_i – gradiente de pressão parcial; ΔC – gradiente de concentração; $\Delta \pi$ – diferença de pressão osmótica e ΔE – gradiente de potencial elétrico

Fonte: adaptado de Habert et al. (2006).

2.4 Osmose Direta

O fenômeno da osmose consiste no transporte preferencial do solvente através de uma membrana semipermeável quando existe uma diferença de potencial químico, do lado menos concentrado para o lado mais concentrado (MULDER, 1996). O transporte ocorre até que os potenciais químicos das soluções adjacentes às duas faces da membrana sejam iguais, sendo atingido o equilíbrio termodinâmico. Na Figura 2.12 está mostrada uma representação esquemática do fenômeno de osmose.

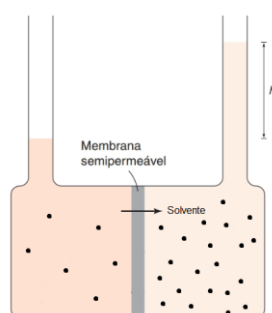


Figura 2.12 – Esquema representativo da migração de solvente para a solução concentrada pelo fenômeno de osmose.

Fonte: Adaptado de CHANG (2009).

Depois de atingido o equilíbrio termodinâmico a altura de líquido da solução concentrada é maior que da solução diluída por uma altura h . O ganho de pressão hidrostática da solução concentrada é conhecido como pressão osmótica. A Equação 2.2 permite o cálculo da pressão osmótica de soluções diluídas e deriva de definições termodinâmicas.

$$\pi = -\frac{R.T}{\bar{V}} \ln x_1 \quad (\text{Equação 2.2})$$

Onde π é a pressão osmótica (Pa), \bar{V} é o volume molar do solvente na solução ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), R é a constante universal dos gases ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K) e x_1 é a fração molar de soluto na solução concentrada.

Para soluções iônicas, a dissociação do composto deve ser levada em conta, e a pressão osmótica é calculada usando a equação de Van't Hoff (Equação 2.3).

$$\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T \quad (\text{Equação 2.3})$$

Onde i representa o fator de dissociação de Van't Hoff e C a concentração da solução em $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

Em engenharia de alimentos é recorrente o uso do conceito de atividade de água, que é comumente usado para expressar a quantidade de água disponível no alimento para que ocorram reações bioquímicas. A pressão osmótica de alimentos líquidos pode ser calculada usando a equação 2.4 (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007; TOLEDO, 2006).

$$\pi = -\frac{R.T}{\bar{V}} \ln a_w \quad (\text{Equação 2.4})$$

A atividade de água (a_w) pode ser calculada conhecendo-se a composição do produto e a quantidade de água presente ou medida experimentalmente, quando a composição do alimento é complexa ou não se conhece exatamente a fração de água livre (TOLEDO, 2006).

2.4.1 Características do Processo de Osmose Direta

No processo de osmose direta, tem-se duas soluções em contato com a membrana, escoando tangencialmente à sua superfície em sentidos opostos (contracorrente) ou no mesmo sentido (cocorrente). A solução mais concentrada é denominada agente osmótico ou solução osmótica (SO) e é constituída de solutos que aumentam consideravelmente sua pressão osmótica. Por outro lado, a solução com baixa pressão osmótica é denominada solução de alimentação (SA). Na Figura 2.13 está apresentado um desenho esquemático do

processo de osmose direta, onde J_w representa o fluxo de água e J_s o fluxo inverso de soluto através da membrana.

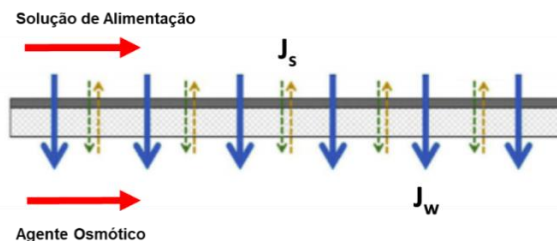


Figura 2.13 – Representação esquemática do processo de osmose direta em modo de escoamento cocorrente.

Fonte: Adaptado de TEREFE et al. (2019)

O transporte de água através da membrana pode ser descrito, segundo a equação 2.5.

$$J_w = A \times (\sigma \Delta \pi - \Delta P) \quad (\text{Equação 2.5})$$

Onde J_w é o fluxo de água ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$), A é o coeficiente de permeabilidade de água ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot Pa^{-1}$), $\Delta \pi$ é a diferença de pressão osmótica (Pa) entre as soluções, que representa a força motriz do processo, σ é o coeficiente de reflexão; que é um valor entre zero e um, servindo para descrever a passagem preferencial de solvente em relação à de soluto (uma membrana totalmente seletiva, ou ideal tem $\sigma = 1$, uma membrana não seletiva tem $\sigma < 1$) e ΔP é a diferença de pressão hidráulica aplicada (Pa).

Os processos osmóticos podem ser classificados de acordo com a pressão hidráulica aplicada, sendo que a osmose direta se caracteriza como o processo em que ΔP é igual a zero. Aumentando a pressão aplicada realiza-se um processo de osmose retardada por pressão, que faz com que os fluxos de água através da membrana para a solução osmótica diminuam, até atingir o ponto de inversão de fluxo, quando ΔP se iguala a $\Delta \pi$ o fluxo é zero. Quando a diferença de pressão aplicada supera a diferença de pressão osmótica entre as soluções, temos o processo de osmose inversa (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006; LEE; BAKER; LONSDALE, 1981). A classificação dos processos está apresentada na Figura 2.14.

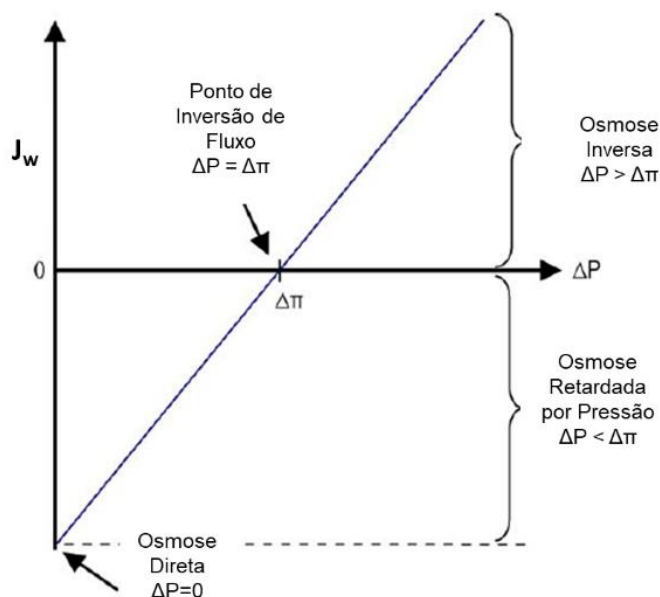


Figura 2.14 – Direção e magnitude do fluxo de água em processos osmóticos em função da pressão aplicada.

Fonte: Adaptado de CATH et al. (2006)

Além do fluxo de água, em processos de osmose direta deve-se considerar o fluxo inverso de soluto que se estabelece através da membrana por difusão. Este pode ser modelado em termos do gradiente de concentração entre os lados da membrana e pode ser representado pela Equação 2.6 (LEE; BAKER; LONSDALE, 1981).

$$J_s = B \times (\Delta C) \quad (\text{Equação 2.6})$$

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

Os fluxos através da membrana são parâmetros básicos do desempenho de membranas de osmose direta e podem ser obtidos em uma etapa de caracterização em módulos de OD.

Por outro lado, os coeficientes A e B são chamados de parâmetros intrínsecos da membrana, juntamente com o parâmetro S , que representa um parâmetro estrutural e está relacionado com os fenômenos de transporte que ocorrem na camada suporte e depende da porosidade, espessura e tortuosidade do suporte (KIM & HONG, 2017). Na Figura 2.15 está apresentado um esquema de avaliação de desempenho em membranas de osmose direta.

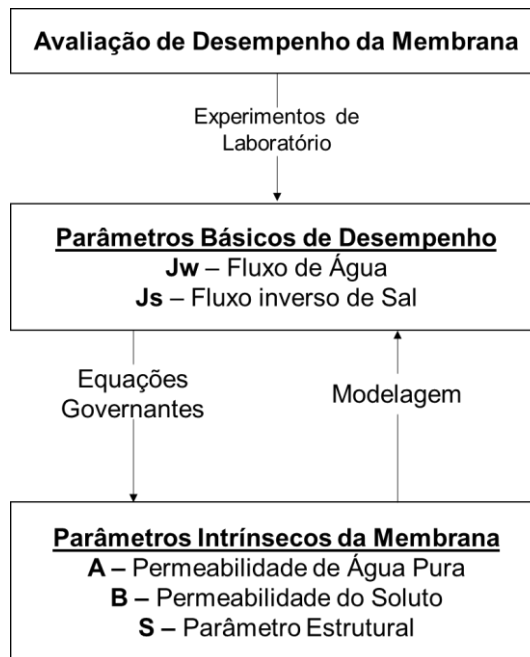


Figura 2.15 – Fluxograma para determinação dos parâmetros de desempenho de membranas de osmose direta.

Fonte: Adaptado de KIM & HONG (2017)

Segundo os levantamentos feitos na revisão de KIM & HONG (2017), os parâmetros são obtidos mediante diferentes abordagens experimentais. O presente estudo utilizou aquela proposta por CATH et al. (2013), que será descrita em detalhes no Capítulo 3 – Materiais e Métodos.

2.4.2 Polarização por Concentração

Uma das principais limitações do processo de osmose direta é a polarização por concentração, que ocorre devido ao desenvolvimento de gradientes externos e internos de concentração, levando a fenômenos difusivos e à formação de uma camada limite de concentração próxima à superfície da membrana ou no interior do suporte poroso. Tais fenômenos estão associados com a redução da força motriz para o processo e, conseqüentemente, à redução dos fluxos. Os fenômenos de polarização por concentração que serão detalhados nesta seção estão representados na Figura 2.16.

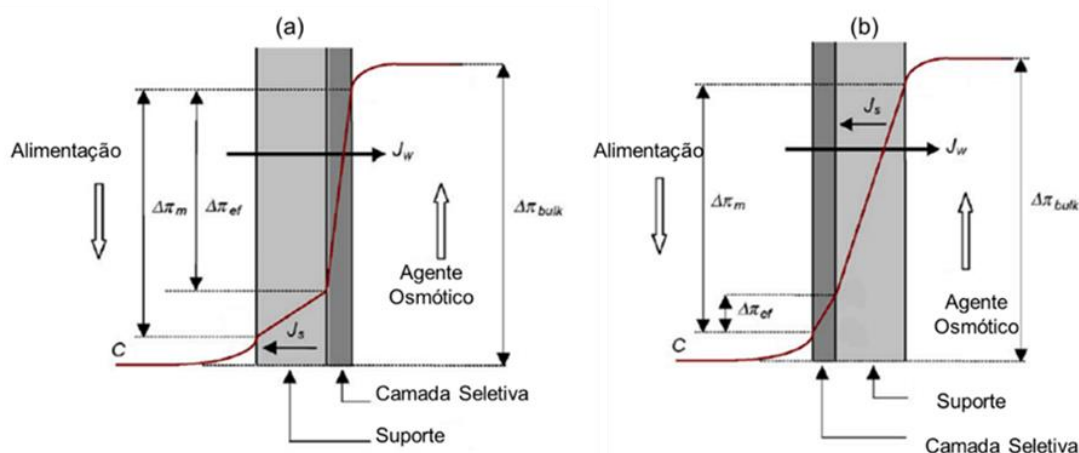


Figura 2.16 – Perfis de concentração evidenciando a polarização por concentração externa e interna concentrativa no caso (a) e dilutiva no caso (b) em processos osmóticos.

Legenda: $\Delta\pi_m$ – diferença de pressão osmótica através da membrana; $\Delta\pi_{ef}$ – diferença de pressão osmótica efetiva; $\Delta\pi_{bulk}$ – diferença de pressão osmótica entre as soluções osmótica e de alimentação bulk.

Fonte: Adaptado de CATH et al. (2006)

A polarização por concentração externa ocorre de forma semelhante àquela dos processos cuja força motriz é o gradiente de pressão. O transporte convectivo faz com que ocorra um aumento da concentração de soluto próximo à superfície da membrana; fenômeno conhecido como polarização por concentração externa concentrativa. Além disso, a solução osmótica que escoia tangencialmente, sofre uma diluição na interface da membrana devido à permeação de água, este fenômeno é denominado de polarização por concentração externa dilutiva. A associação dos fenômenos de polarização externa faz com que a força motriz efetiva para o processo seja dada pela diferença de pressão osmótica das soluções na interface da membrana, uma vez que existem grandes gradientes de concentração em relação à solução bulk.

Os efeitos da polarização por concentração externa em processos com membranas podem ser minimizados com um aumento da velocidade do escoamento, o que ocasiona maior turbulência no canal, ou através da manipulação das variáveis que afetam o fluxo de água, como temperatura e/ou concentração do agente osmótico. Entretanto, estudos mostraram que no caso de processos osmóticos, a polarização externa não é a principal responsável pela redução da força motriz efetiva (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006; MCCUTCHEON; MCGINNIS; ELIMELECH, 2006; MULDER, 1996).

Quando são utilizadas membranas assimétricas, como as de acetato ou triacetato de celulose, estas possuem uma camada suporte porosa e uma camada seletiva densa. Sendo assim, dois fenômenos de polarização por concentração interna distintos podem ocorrer dependendo da orientação da membrana em relação às soluções.

Quando a camada suporte de uma membrana assimétrica está em contato com a solução de alimentação (Fig. 2.16(a)), uma camada polarizada se estabelece no interior da camada seletiva, enquanto ocorre o transporte de água e solutos através do suporte; este fenômeno é conhecido como polarização por concentração interna concentrativa. Tal fenômeno é semelhante à polarização por concentração externa concentrativa, exceto pelo fato de que ocorre no suporte e não pode ser reduzido através de modificações na velocidade do escoamento. A outra configuração possível para o escoamento das soluções é com a solução de alimentação orientada frente à camada seletiva (Fig. 2.16(b)). Nesse caso, enquanto ocorre permeação de água através da camada seletiva da membrana, a solução osmótica no interior do suporte poroso vai se diluindo, este fenômeno é denominado polarização por concentração interna dilutiva (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006; MCCUTCHEON; MCGINNIS; ELIMELECH, 2006; LOEB; BLOCH, 1973 SABLANI et al., 2001).

Dessa forma, observa-se que a força motriz global ($\Delta\pi_{\text{bulk}}$) sofre uma redução devido à polarização por concentração externa e passa a ser representada por $\Delta\pi_m$. Esta última por sua vez, sofre com os efeitos da polarização por concentração interna, tendo seu valor também reduzido. Assim, a força motriz para o processo é a força motriz efetiva, descontados os efeitos de polarização por concentração, dada por $\Delta\pi_{\text{ef}}$.

Nos últimos anos, com o desenvolvimento da técnica de osmose direta para as mais diversas aplicações, os estudos no intuito de mitigar os efeitos de polarização por concentração vêm se intensificando. Uma das principais formas de minimizar a polarização por concentração externa é a promoção da turbulência no canal de escoamento, o que pode ser conseguido, por exemplo, com o uso de espaçadores. Vários autores (GRUBER et al., 2016; LINARES et al., 2014; LIU et al., 2015; PARK; KIM, 2013; ZHANG; CHENG; YANG, 2014) estudaram o uso de espaçadores tanto de forma experimental quanto numérica. Os espaçadores foram utilizados com a finalidade de melhorar as condições hidrodinâmicas nos canais de alimentação e do agente osmótico, além disso, promoveram suporte mecânico extra para a membrana.

Foram utilizadas malhas metálicas para estudar a influência da posição dos espaçadores na redução da polarização por concentração. Concluiu-se que colocando o espaçador afastado da membrana no lado da alimentação e em contato com a membrana no lado do agente osmótico promoveu uma maior eficiência na mitigação da polarização por concentração. Além disso, foram desenvolvidos modelos de fluidodinâmica computacional para estudar o efeito de parâmetros geométricos como o número de canais de alimentação, ângulo de alimentação e configurações dos espaçadores. Os estudos levaram à conclusão que aumentando o número de canais de entrada e o ângulo da alimentação não alterou significativamente o fluxo de água e a inclusão de espaçadores aumentou o fluxo de água por redução da camada polarizada (GRUBER et al., 2016; LINARES et al., 2014; LIU et al., 2015; PARK; KIM, 2013; ZHANG; CHENG; YANG, 2014).

A polarização por concentração interna é a principal responsável pela redução no fluxo de água em processos de osmose direta. Sendo assim, inúmeras pesquisas foram realizadas no intuito de melhorar as propriedades de transporte do suporte das membranas.

O parâmetro estrutural (S) da membrana está relacionado com as características de transporte da camada suporte, que é onde ocorre o fenômeno de polarização por concentração interna. Sendo assim, o parâmetro S é o mais importante e o mais utilizado no controle da polarização. No intuito de reduzir os fenômenos, deve-se fabricar membranas com o menor valor de S possível. O ponto negativo da redução do parâmetro S é que juntamente com este, também ocorre uma menor resistência mecânica do suporte (DING et al., 2017; GAI et al., 2014; MCCUTCHEON & ELIMELECH, 2008; WEI et al., 2011; WIDJOJO et al., 2013).

2.4.3 Parâmetros que Influenciam o Processo de OD

Muitos parâmetros de operação afetam o desempenho do processo de osmose direta. Os parâmetros operacionais estão intrinsecamente ligados com as propriedades e estrutura da membrana escolhida. Dentre os parâmetros operacionais podem ser citados a temperatura, a velocidade do escoamento tangencial e as propriedades das soluções de alimentação e osmótica como viscosidade, concentração e pH, e a natureza do agente osmótico (CATH et al., 2013; SANT'ANNA; MARCZAK; TESSARO, 2012; RASTOGI, 2020).

As características das soluções de alimentação e osmótica possuem influência direta no processo de osmose direta, pois estão diretamente ligadas à força motriz que se estabelece entre os lados da membrana para que ocorra o transporte. À medida que o processo ocorre a alimentação vai se concentrando e ocorre uma contínua redução da força motriz e podendo haver a difusão de compostos aromáticos e/ou bioativos, por exemplo. Uma solução osmótica com elevada concentração resulta em uma elevada pressão osmótica, conseqüentemente há um aumento da força motriz para o transporte e do fluxo de água. Por outro lado, a maior concentração de solutos próximo à superfície da membrana também eleva a taxa de difusão inversa de íons da solução osmótica para a alimentação.

O critério mais importante de escolha do agente osmótico é que sua solução tenha pressão osmótica superior à alimentação. Além disso outros fatores que podem ser citados são: ser não tóxico, altamente solúvel, pH neutro, inerte, ocasionar danos mínimos à estrutura da membrana, baixo custo e de fácil recuperação e, se tratando de alimentos líquidos os fenômenos de polarização serão tanto maiores quanto maior for a massa molar dos componentes. Ainda, podem ocorrer efeitos de abrasão sobre a membrana dependendo da composição das soluções, já que o processo de osmose direta permite sólidos em suspensão. (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006; HÉLIX – NIELSEN, 2009; NAYAK et al., 2011).

O cloreto de sódio (NaCl) tem sido o soluto mais utilizado e estudado, principalmente no processamento de alimentos, uma vez que é bastante solúvel, atóxico, relativamente fácil de recuperar. Entretanto, sua facilidade em difundir através da membrana para a solução de alimentação pode representar um problema no processamento de alimentos por osmose direta, uma vez que pode elevar muito o teor de sódio dos alimentos (ACHILLI; CATH; CHILDRESS, 2010; CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006; TEREFE et al. 2019).

A temperatura possui influência direta no fenômeno de difusão, uma vez que as propriedades de transporte são alteradas com o aumento da temperatura. A viscosidade da solução diminui e o coeficiente de difusão aumenta, levando a um aumento dos fluxos e da concentração (MULDER, 1996). Foi observado na pesquisa de YOU et al (2012) que o efeito cinético, ou seja, alteração no coeficiente de difusão possui maior influência sobre o fluxo de água do que os efeitos termodinâmicos, como o aumento da pressão osmótica. Considerando que a difusão também ocorre dentro da camada suporte da membrana em que existe a água que está difundindo da solução de alimentação e, portanto, a solução será

relativamente diluída pelos efeitos de polarização por concentração. A dependência da difusividade com a temperatura pode ser avaliada pela equação de Nernst-Haskell (Equação 2.7).

$$D_{AB} = \frac{2RT}{\left(\frac{1}{\lambda_+^0} + \frac{1}{\lambda_-^0}\right) F^2} \quad (\text{Equação 2.7})$$

onde D_{AB} é o coeficiente de difusão ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) do par iônico no solvente B em diluição infinita, R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K), λ são as condutâncias iônicas limite (S) e F é a constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$). A equação é válida para soluções diluídas de sais em água.

Os resultados em relação à mudança de viscosidade sugeriram que a redução de viscosidade diminui a resistência das camadas limite de concentração (polarização) em ambos os lados da membrana, aumentando os fluxos de massa.

Outros estudos acoplaram modelos de transferência de calor e massa ou estudaram o efeito simultâneo da temperatura e da concentração do agente osmótico para prever com mais exatidão os fenômenos de transporte através de membranas de osmose direta. Os autores observaram um aumento na permeabilidade de água e de soluto com a temperatura, obtendo ajuste adequado dos modelos propostos e corroborando com o apresentado na literatura acerca da influência desses dois parâmetros (WANG et al., 2019; CHOWDHURY & MCCUTCHEON, 2018).

A hidrodinâmica do escoamento influencia no fluxo através da membrana, visto que o aumento da velocidade de escoamento das soluções reduz a espessura das camadas limite hidrodinâmica e de concentração e aumenta o número de Reynolds e consequentemente afeta o número de Sherwood na camada polarizada, aumentando as taxas de transferência de massa (CATH et al., 2006; MULDER, 1996).

YOU et al. (2012) observaram que o aumento de velocidade do escoamento levou ao aumento do fluxo de permeado a uma temperatura constante devido ao aumento da taxa de transferência de massa pela redução da espessura da camada polarizada. No entanto, o aumento da velocidade provoca uma remoção mais eficiente de soluto da superfície da membrana, aumentando o gradiente de concentração e promovendo maiores taxas de difusão inversa de soluto.

2.4.4 A Osmose Direta no Processamento de Alimentos

Existe um crescente interesse acadêmico e da indústria de alimentos por tecnologias alternativas não térmicas, cujo objetivo é manter os fatores nutricionais e de qualidade dos alimentos. A força motriz das investigações vem sendo a forte demanda dos consumidores por alimentos naturais, livres de conservantes e minimamente processados. Além disso, se instala uma forte pressão econômica sobre a indústria de alimentos para melhorar a eficiência energética de processos convencionais. Nesse contexto, incluem-se os processos com membranas na concentração de alimentos líquidos como uma alternativa à evaporação a vácuo, por exemplo. Tais processos operam a baixas temperaturas, baixo consumo energético e apresentam um bom rendimento, o que leva à um menor investimento no processo quando comparado com a evaporação (TOEPFL et al., 2006; TEREFE et al., 2019). Na Tabela 2.3 está apresentada uma revisão sistemática sobre o processo de osmose direta aplicado ao processamento de produtos alimentícios.

Tabela 2.3 – Estudos da aplicação do processo de osmose direta na concentração de alimentos líquidos

Autor/Ano	Produto	Solução Osmótica	Processo	Resultados
Petrotos et al (2010)	Suco de tomate	Cloreto de sódio 9,7 e 22%	Temperatura de alimentação 26,9 e 28°C e solução osmótica de 20 a 50°C	Fluxos de água de 3,03 e 4,5 L.m ⁻² .h ⁻¹ e sem alteração em relação ao tratamento térmico convencional. Na OD ocorreu maior retenção da cor
Nayak & Rastogi (2010)	Extrato de antocianinas	Cloreto de sódio 1M e 6M	Temperatura das soluções entre 25°C e 40°C	Aumento de 64% no fluxo de permeado e aumento de 8 vezes na retenção de antocianinas em relação à evaporação térmica
Nayak et al (2011)	Suco de uva	Cloreto de sódio 6M	Operação com a alimentação escoando contra a camada seletiva em ciclos com limpeza das membranas entre os ciclos	Teor de sólidos aumentou em 4,4 vezes e a concentração de antocianinas foi de 104,8 para 715,6 mg.L ⁻¹
Garcia Castello & McCutcheon (2011)	Licor de prensagem de cascas de laranja	Cloreto de sódio 2M e 4M	Temperatura de 20°C e vazão de L.min ⁻¹ para ambas soluções	O principal componente que contribui para o <i>fouling</i> e consequente redução do fluxo foi a pectina
Aydiner et al (2013)	Soro de leite	Cloreto de sódio 3M	Diferentes vazões de escoamento (150 e 600 L.h ⁻¹) e temperaturas (20 e 40°C)	Aumento de 3 a 5% no fluxo com o aumento da vazão e aumento de 60% no fluxo com o aumento da temperatura. Fluxo inverso de soluto aumentou também

Tabela 2.3 - Continuação

Autor/Ano	Produto	Solução Osmótica	Processo	Resultados
Aydiner et al (2013)	Soro de leite	Cloreto de sódio 3M	Diferentes vazões de escoamento (150 e 600 L.h-1) e temperaturas (20 e 40°C)	Aumento de 3 a 5% no fluxo com o aumento da vazão e aumento de 60% no fluxo com o aumento da temperatura. Fluxo inverso de soluto aumentou também
Mondal et al (2015)	Caldo de cana	Água salobra resultante da obtenção de sal da água do mar	Sistema operando a 1 bar de pressão a temperatura ambiente	Concentração de sacarose no caldo aumentou de 10,5 para 40,6% e ocorreu uma perda de 3% do açúcar
Khongnakorn & Youravong (2016)	Água de cozimento de atum	Cloreto de sódio 0,5 a 2M	Operação que incluiu ciclos de limpeza física (retrolavagem) e limpeza química	Processo aumentou a concentração de proteínas em até 9% mas apresentou elevado <i>fouling</i>
Kim Choi & Hong (2018)	Solução de xilose	Cloreto de sódio, magnésio e lantânio 1,2 e 3M; glicose e sacarose (1 e 2M)	Temperatura de 20°C e utilização de espaçadores para aumentar a resistência mecânica; Testes de diferentes orientações da membrana	Com a solução osmótica contra a camada seletiva houve aumento significativo do fluxo de água e um menor fluxo inverso de soluto
Ravichandran & Ekambaram (2018)	Betacianinas	Cloreto de sódio, cálcio e potássio, sulfato de magnésio e bicarbonato de amônio	Temperatura de 50°C e vazão de 150 mL.min-1 para ambas as soluções após otimização usando planejamento experimental	A betacianina foi concentrada de 898 até 1325 mg.L-1 e mesmo com a temperatura ligeiramente elevada ocorreu manutenção da atividade antioxidante e nutricional
An et al (2019)	Suco de maçã	Sorbato de potássio 2M	Solução osmótica regenerada constantemente acoplando um sistema de destilação por membranas	Brandia redução no teor de vitamina C do produto concentrado e fluxo inverso de soluto relativamente baixo; suco concentrado de 10,5 até 45,1 °Brix
Chen et al (2019)	Leite desnatado e soro de leite	Cloreto de sódio 35,8 g.L-1	Solução osmótica a 7,5 L.min-1 e alimentação a 46 L.min-1 para garantir pressão de 0,35 bar de pressão transmembrana	Redução no consumo de energia em comparação ao processo de evaporação convencional
Kim et al (2019)	Suco de toranja	Cloreto de sódio 1,2 e 3M	Vazão de 0,5 L.min-1 e temperatura das duas soluções mantida em 20°C	Intensa formação de <i>fouling</i> devido a partículas suspensas. Sugerem etapa de pré concentração
Menchik & Moraru (2019)	Soro de iogurte grego	Lactato de potássio 60°Brix	Combinação de processos de osmose direta e inversa com parte da energia usada para reconcentrar a solução osmótica	Concentração de 6,6 até 19,6° Brix na osmose inversa e até 40,2° Brix por osmose direta

Tabela 2.3 – Continuação

Autor/Ano	Produto	Solução Osmótica	Processo	Resultados
Ambrosi et al (2020)	Cerveja comercial	Cloreto de magnésio hexaidratado 1,5M	Modo diafiltração para reidratação da cerveja durante o processo	Produto com baixo teor alcoólico, no entanto foram verificadas perdas de qualidade e alguns compostos de aroma na cerveja
Artemi et al. (2020)	Proteína de soro do queijo	Cloreto de sódio	Experimentos e modelagem para estimar as pressões osmóticas efetivas das soluções	Modelos foram fidedignos na determinação das pressões osmóticas; Fator de concentração de 2,7 e fluxo decrescente com o tempo
Pei et al. (2020)	Clara de ovo	Cloreto de sódio (1 a 4M), cloreto de magnésio 2M e glicose 2M	Escoamento em contracorrente com a alimentação escoando contra a camada seletiva da membrana; retrolavagem após as corridas experimentais	Clara concentrada em até duas vezes; redução de 80% do fluxo devido ao <i>fouling</i> , que foi 100% recuperado após as lavagens
Akhtar et al. (2021)	Caldo de cana	Cloreto de sódio 100 a 200 g.L-1	Modo contracorrente e paralelo foram estudados com a solução de alimentação escoando contra a camada seletiva da membrana; etapa de pré concentração por UF	A corrente pré tratada apresentou menor queda no fluxo que o caldo bruto; foi realizada modelagem que levou em conta importantes fenômenos como a polarização

Conforme mencionado na revisão de RASTOGI (2020) osmose direta é considerada um processo de concentração emergente para a concentração de sucos de frutas com baixa tendência ao *fouling*. O primeiro estudo nesse campo foi realizado por POPPER et al. (1966), os autores utilizaram membranas planas de acetato de celulose para concentrar suco de uva e cloreto de sódio saturado como agente osmótico. O fluxo médio atingido foi de $2,5 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e a concentração final foi de 60° Brix. Nesse trabalho foi observado elevado fluxo inverso de sal, alterando significativamente a qualidade sensorial do produto. Desde então pesquisadores vêm demonstrando grande interesse na área, tanto para o desenvolvimento de novas membranas como para sua aplicação na concentração de alimentos e produtos líquidos na indústria alimentícia.

De maneira geral, sabe-se que os sucos de frutas e produtos alimentícios líquidos possuem diferenças em sua composição, no que diz respeito por exemplo ao teor de pectina ou de fibras insolúveis, quantidade de açúcar, entre outras. Tais características podem alterar significativamente o desempenho de um sistema de concentração por membranas devido à diferentes intensidades dos fenômenos de *fouling* e polarização por concentração. A osmose direta é um processo emergente de concentração devido à sua baixa tendência ao *fouling*

(RASTOGI, 2020). No entanto, cabe salientar que cada sistema apresentará suas peculiaridades durante o processamento por OD.

Desde o desenvolvimento e aplicação da técnica de OD ao processamento de alimentos, o cloreto de sódio é o agente osmótico mais utilizado, tendo sido investigado por diversos autores (POPPER et al., 1966; PETROTOS et al., 2010; NAYAK & RASTOGI, 2010; GARCIA CASTELLO & MCCUTCHEON, 2011; AYDINER et al., 2013; MONDAL et al., 2015; Artemi et al., 2020). Os resultados mostraram que o cloreto de sódio funciona como um excelente agente osmótico, sobretudo em altas concentrações devido ao aumento da força motriz para o processo ocasionado pela concentração da solução osmótica. Além disso, a solução de NaCl apresenta baixa viscosidade e estabilidade ao armazenamento, tornando-o disponível por muito tempo. O principal inconveniente da utilização de cloreto de sódio como agente osmótico observado pelos autores foi o elevado fluxo inverso de sal durante os processo de OD, principalmente a altas temperaturas, que tendem a aumentar o coeficiente de difusão do soluto através da membrana.

A observação acerca de diferentes agentes osmóticos também é objeto de investigação de diversos pesquisadores. AMBROSI *et al.* (2017, 2018) estudaram a influência de diferentes agentes osmóticos na remoção de etanol de soluções aquosas diluídas, a fim de aplicar a tecnologia na remoção de etanol da cerveja. Os resultados mostraram que solutos inorgânicos, por conta de sua maior pressão osmótica, ocasionada pela dissociação, promoveram fluxos de permeado total e de etanol mais elevados (2,5 e 1,5 vezes, respectivamente) em relação aos solutos orgânicos de mesma concentração. Além disso, o fluxo inverso de soluto foi apenas 10 % maior para os agentes osmóticos inorgânicos. Apesar do menor fluxo de etanol promovido pelos solutos orgânicos, estes aumentaram a concentração de etanol no fluxo de permeado total, sugerindo que podem ser uma alternativa para processos específicos. Ademais, os pesquisadores KIM, CHOI & HONG (2018) mostraram que soluções de xilose podem ser concentradas por osmose direta com fluxos de água consideravelmente altos utilizando diferentes agentes osmóticos. Sais de sódio, magnésio e lantânio ou açúcares foram usados como solução osmótica, o que ajudou a manter a pureza da xilose concentrada. A difusão inversa de soluto não influenciou na qualidade do concentrado. Em um estudo mais recente, conduzido por AN *et al.* (2019) foi investigada a concentração do suco de maçã por osmose direta utilizando solução osmótica de sorbato de potássio 2 M. Os resultados mostraram uma branda redução no teor de ácido ascórbico do suco concentrado e um fluxo inverso de soluto relativamente baixo, o que manteve os teores de sorbato de potássio no produto de acordo com os limites

determinados pela legislação. Além disso, o suco foi concentrado de 10,5 até 45,1°Brix, com alguma incorporação de sorbato que atuou como conservante e antimicrobiano.

É de interesse aos estudos de desenvolvimento do processo de concentração por osmose aplicado a alimentos, o estudo da maneira como as principais variáveis envolvidas na operação afetam o desempenho e o rendimento do processo de concentração. Tais variáveis foram objeto de estudo de alguns autores (PETROTOS et al., 2010; NAYAK & RASTOGI, 2010; GARCIA CASTELLO & MCCUTCHEON, 2011; AYDINER et al., 2013). De forma geral foram estudadas as variáveis temperatura (da solução osmótica e da alimentação), velocidade ou vazão de escoamento e concentração de agente osmótico na solução osmótica. As observações experimentais mostraram proporcionalidade entre as variáveis e o fluxo de água, sendo que o aumento da temperatura das soluções e da concentração da solução osmótica foram os mais investigados, levando à elevação de até 65 % do fluxo de água. A velocidade de escoamento é responsável por dispersar as camadas limite que se formam próximas à superfície da membrana, levando à menores intensidades o fenômeno de polarização por concentração, entretanto, o efeito global dessa variável muitas vezes é menos pronunciado em relação às demais. Por outro lado, o aumento da temperatura e da concentração da solução osmótica também afetaram negativamente o processo, que segundo os resultados mostrados apresentaram aumento no fluxo de sal, sugerindo que um equilíbrio deve ser encontrado visando atender aos requisitos de qualidade do produto.

Devido à complexidade dos sistemas alimentícios, o *fouling* ocasionado por diferentes constituintes foi estudado em diferentes produtos, na tentativa de entender seus mecanismos e mitigar seu impacto no processo. NAYAK et al. (2011), estudaram a concentração do suco de uva, beterraba e abacaxi por osmose direta operando em ciclos com a solução de alimentação (suco) escoando através da camada seletiva da membrana. Os resultados mostraram uma redução do fluxo ao longo do tempo em todos os sistemas, mas subsequente aumento ao se iniciar um novo ciclo devido à limpeza da membrana entre cada ciclo. Acerca da presença de partículas na solução de alimentação GARCIA CASTELLO & MCCUTCHEON (2011) e KIM et al. (2019) observaram que a presença de pectina foi a principal responsável pela redução do fluxo e formação de *fouling* na membrana, sugerindo que um pré tratamento para remover a pectina da solução de alimentação do sistema de OD poderia melhorar o desempenho em relação ao fluxo. Além disso, os autores ainda mencionam que uma limpeza física da membrana poderia contornar o problema durante a operação. Pei et al. (2020), por exemplo, obtiveram recuperação de 100 % do fluxo após a

lavagem do sistema. Akhtar *et al.* (2021) observaram que ao tratar a corrente de alimentação por UF antes do processo de OD foi obtida uma redução significativa do *fouling*. KHONGNAKORN & YOURAVONG (2016) estudaram o tratamento do resíduo líquido proveniente do cozimento de atum, que é rico em proteínas, por OD. O processo aumentou a concentração de proteínas em até 9 %, mas apresentou elevado *fouling*, devido à composição da água residual.

A osmose direta também vem sendo investigada como uma técnica que é capaz de manter as características do produto em relação a compostos sensíveis ao calor ou que rapidamente são degradados em processamentos convencionais. RAVICHANDRAN & EKAMBARAM (2018) concentraram a betacianina extraída de opúncia, utilizando uma temperatura de 50 °C. Os resultados mostraram que mesmo com a temperatura ligeiramente elevada as propriedades antioxidantes e outros nutrientes do extrato foram mantidos. Algumas investigações mostraram haver retenção de compostos de cor, antocianinas e outros constituintes sensíveis ao calor, além de menores taxas de reações de degradação observadas no produto concentrado elucidando a vantagem e potencial da técnica de osmose direta em produzir alimentos de melhor qualidade e com características semelhantes ao produto fresco (PETROTOS *et al.*, 2010; NAYAK & RASTOGI, 2010; CHANDRASEKHAR & RAGHAVARAO, 2015; JAMPANI & RAGHAVARAO, 2015; CHANUKYA e RASTOGI 2016; RAVICHANDRAN & EKAMBARAM, 2018; PEI *et al.*, 2020; MENCHIK & MORARU, 2019). Ambrosi *et al.* (2020), ao realizarem a desalcoolização da cerveja utilizando a osmose direta, embora tenham obtido sucesso em conseguir um produto com baixo teor de álcool, reportaram perda de qualidade. A turbidez aumentou em 44 % e a salinidade em 70 %, enquanto houve uma perda de cor de 7 %. Além disso, foi observada uma perda de compostos de aroma.

Alguns autores (MONDAL *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2019) destacam a osmose direta como um processo que apresenta eficiência energética superior a processos convencionais utilizados para concentrar alimentos, como a evaporação térmica. Recentemente, um estudo de caso reportado por Menchik & Moraru (2019) abordou a combinação de processos não térmicos para concentração de soro ácido de iogurte tipo grego. No estudo, foram utilizados em combinação os processos de osmose direta e inversa para concentrar o soro. O consumo de energia apresentado foi de 0,29 kWh.kg⁻¹ de água na osmose inversa e 0,65 kWh.kg⁻¹ de água na osmose direta, sendo que nessa última metade foi destinada à recuperação do agente osmótico. Os resultados sugerem que a combinação de processos pode ser uma alternativa para concentração de alimentos.

Além das investigações experimentais, recentemente foram reportados estudos acerca dos aspectos teóricos da OD utilizando modelos para estimar a pressão osmótica efetiva das correntes no processo (ARTEMI *et al.*, 2020). Os resultados demonstraram que o modelo simplificado se adequou bem e foi fidedigno na estimação dos valores de pressão osmótica, sugerindo a aplicação para outros tipos de líquidos. Pesquisas recentes de Akhtar *et al.* (2021^{1,2}) observaram do ponto de vista prático e teórico o processo de concentração de caldo de cana, através da modelagem e de experimentos utilizando um módulo comercial (*Aquaporin*®) de fibras ocas. Os experimentos foram conduzidos com o intuito de avaliar efeitos como: vazão das soluções (alimentação e osmótica), concentração da solução osmótica e modo de escoamento (paralelo e contracorrente). Os resultados mostraram que o fluxo inverso de soluto foi menor, ao passo que o fluxo de água aumentou, para escoamento em contracorrente com maiores velocidades. O modelo levou em conta efeitos interessantes do processo como a polarização por concentração externa e interna. O estudo sugere melhorias no modelo que levem em conta os efeitos do fouling na membrana.

2.4.5 Considerações sobre a Aplicação da Osmose Direta na Concentração de Sucos

Conforme apresentado, a técnica de osmose direta na concentração de diversos alimentos líquidos e produtos de interesse na indústria de alimentos vêm se desenvolvendo nos mais diversos aspectos, em termos de processo e gama de aplicações.

Baseado nos resultados evidenciados na revisão bibliográfica, pode – se destacar alguns pontos carentes de resultados experimentais em relação ao suco de uva:

- Ausência de muitos estudos específicos para esse produto e suas características no final do processo.
- Combinação da OD com outras técnicas de concentração e aspectos relacionados à qualidade dos produtos obtidos.
- Estudos sobre a influência de parâmetros operacionais do sistema utilizando o suco, ao invés de soluções modelo ou testes com água.

Sendo assim, o presente estudo justifica a escolha do planejamento experimental para avaliar a influência dos parâmetros diretamente com o suco, a fim de obter a melhor condição para utilizar no processo real de concentração. Além disso, propõe – se a utilização da técnica combinada como uma alternativa ao uso da OD como único processo, visto que sua eficiência sugere melhorias para obtenção da concentração desejada do produto.

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo é apresentada a metodologia e rotinas experimentais utilizadas. Na primeira parte, foi apresentado o sistema de osmose direta utilizado nos experimentos. Em seguida a metodologia experimental de caracterização das membranas, o planejamento experimental e a forma como foram executados os experimentos de concentração por osmose direta e evaporação são detalhadamente descritos. Finalmente as técnicas analíticas utilizadas na caracterização do produto final são descritas.

3.1 Membranas e Reagentes

Foi utilizada uma membrana comercial fabricada pela Fluid Technology Solutions (FTS, US) feita de triacetato de celulose (CTA). A membrana consiste em uma malha tecida de poliéster embebida em uma fina camada seletiva de triacetato de celulose, além disso, possui alta resistência ao cloro.

As membranas foram acondicionadas em solução aquosa de bissulfito de sódio 0,1% para prevenir o desenvolvimento de microrganismos e mantidas sob refrigeração. Antes de utilizá-las nos experimentos, foi necessário deixá-las durante 24 h em água deionizada para remoção do sal, com trocas periódicas da água.

Em todos os experimentos e análises realizadas foram utilizados reagentes químicos de pureza analítica (grau P.A). Para o preparo das soluções foi utilizada água destilada. Nos experimentos de concentração de suco foi utilizado suco de uva comercial adquirido na rede local de supermercados. Os reagentes utilizados são descritos em cada etapa da metodologia do presente estudo.

3.2 Unidade de Osmose Direta

Os experimentos de OD foram realizados em uma unidade de bancada de osmose direta, localizada no Laboratório de Processos de Separação por Membranas do Departamento de Engenharia Química da UFRGS. Na Figura 3.1 está mostrada uma representação esquemática do sistema de OD e na Figura 3.2, uma fotografia da unidade de bancada.

Foi utilizado um módulo de acrílico com área útil de membrana de 20 cm². As soluções foram bombeadas utilizando bomba peristáltica com dois cabeçotes Masterflex L/S (7554-80, Cole-Parmer Instrument Co., US), fornecendo a mesma velocidade de escoamento

para ambos os lados da membrana (corrente de alimentação e corrente de solução osmótica). A solução osmótica foi colocada em um recipiente de 2,0 L, enquanto a alimentação em um tanque encamisado com volume de 200 mL. A razão utilizada para o volume da solução de alimentação e a solução osmótica foi 1:10 para evitar efeitos de diluição da solução osmótica, que acarretam uma diminuição da eficiência do processo devido à queda na diferença de pressão osmótica.

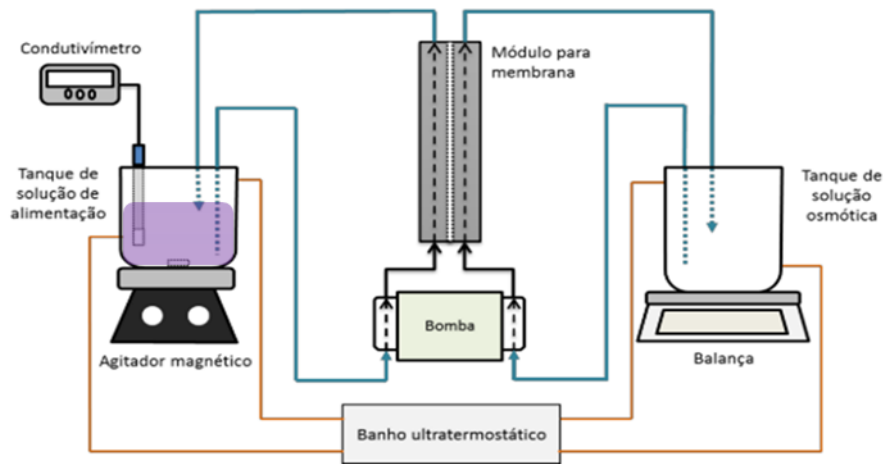


Figura 3.1 – Representação esquemática do sistema utilizado nos experimentos de concentração de suco de uva por osmose direta
Fonte: Adaptado de AMBROSI (2016)

A temperatura da solução de alimentação foi mantida constante utilizando um banho termostático, circulando água na camisa do tanque de alimentação, cuja temperatura foi variada em diferentes níveis (15,20 e 25°C). A temperatura da solução osmótica foi mantida em 20 °C durante todos os experimentos por meio de uma serpentina.

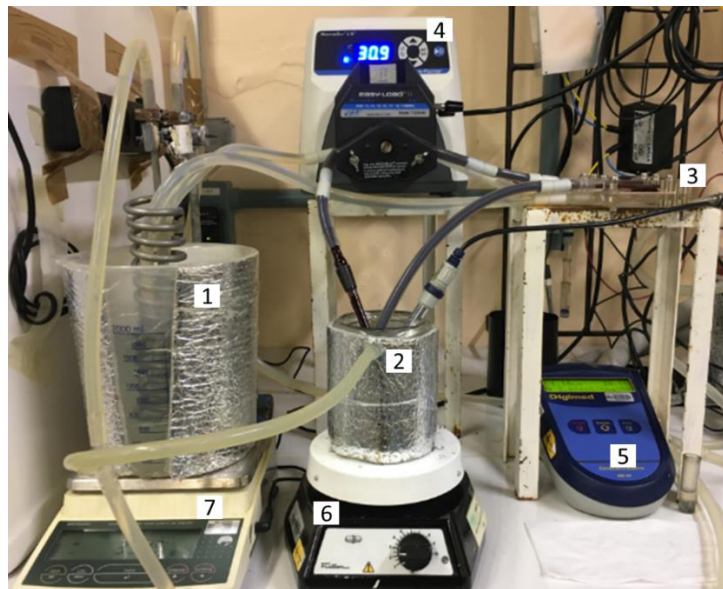


Figura 3.2 – Sistema utilizado nos experimentos de concentração de suco por Osmose Direta. Legenda: (1) tanque de solução osmótica com serpentina, (2) tanque de solução de alimentação encamisado, (3) módulo de osmose direta, (4) bomba peristáltica, (5) condutivímetro, (6) agitador magnético e (7) balança semianalítica.

3.3 Caracterização das Membranas

O desempenho da membrana utilizada foi avaliado em relação ao fluxo permeado de água pura e o fluxo inverso de sal antes de cada experimento de concentração de suco. Além disso, devido à grandes diferenças entre fluxos nas amostras de membrana e e provavelmente em decorrência da pequena área avaliada, foram caracterizadas diferentes amostras de membranas e selecionadas as que apresentaram desempenho semelhante. Ainda, após cada experimento de concentração a amostra de membrana foi novamente caracterizada, a fim de avaliar modificações de fluxo e prever qualitativamente a existência de *fouling*.

Os experimentos de caracterização foram realizados segundo metodologia padrão proposta por Cath et al. (2013). Para caracterizar o desempenho da membrana foram avaliados os valores de fluxo de água (J_w) e fluxo inverso de soluto (J_s). Para tal, foi usada uma balança semi-analítica (BL3200H, Shimadzu, JP) e um condutivímetro digital (Digimed DM3/célula DMC-010M, Digimed, BR).

Soluções de cloreto de sódio 1 M como agente osmótico, água deionizada como solução de alimentação e uma velocidade de escoamento tangencial de $12,5 \text{ cm.s}^{-1}$ em ambos os lados da membrana foram utilizados. As duas soluções foram mantidas a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ durante todo o experimento de caracterização e, conforme mencionado, também foi utilizada uma razão 1:10 entre o volume do tanque de alimentação e de solução osmótica.

O fluxo de água foi calculado ao longo do tempo registrando-se o ganho de massa da solução osmótica e o fluxo de sal foi determinado medindo-se o aumento da condutividade elétrica da solução de alimentação. O cálculo da massa de sal recebida pela solução de alimentação foi feito com o auxílio de uma curva de calibração, construída com soluções padrão de cloreto de sódio de 0 até 0,2 g.L⁻¹, conforme apresentado na Figura 3.3.

Os experimentos de caracterização foram conduzidos durante 30 minutos, tempo considerado suficiente para se atingir o estado pseudo-estacionário, i.e., sem alterações significativas nas concentrações das soluções, de forma a garantir que os fluxos de água e inverso de soluto não fossem afetados por esse parâmetro.

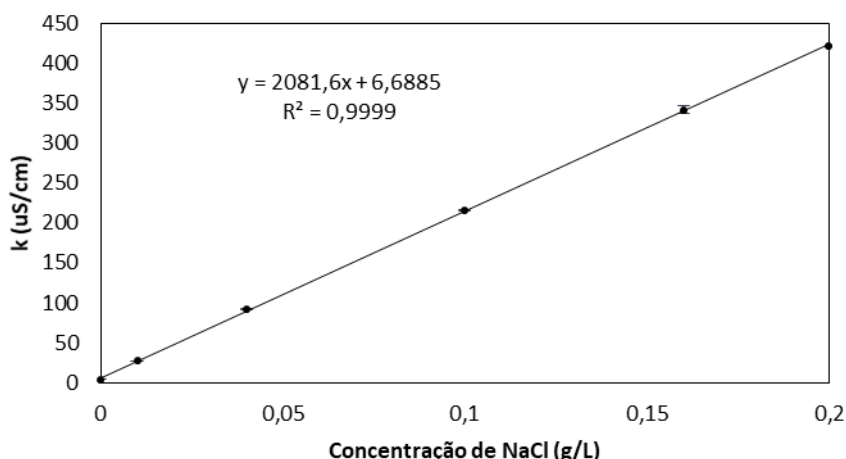


Figura 3.3 – Curva de calibração da condutividade elétrica em função da concentração de NaCl.

3.4 Experimentos de Concentração do Suco por OD

Nesta seção são apresentados além do planejamento experimental e seu detalhamento, os procedimentos e métodos utilizados nos experimentos de concentração do suco por osmose direta.

3.4.1 Planejamento Experimental

O planejamento experimental Box Behnken e o método de superfície de resposta (MSR) foram utilizados para reduzir o número de experimentos necessários à avaliação das variáveis que influenciam no processo de concentração de suco de uva. A dependência das

variáveis de resposta com os parâmetros foi modelada utilizando o Software Statistica® v7 (Dell Inc., US).

Para determinar a influência das variáveis independentes nas respostas, foram selecionados dois níveis (+1 e -1) para cada fator e quatro repetições do ponto central (nível 0), que serve para avaliar a precisão dos modelos. As variáveis independentes selecionadas para o estudo foram: pressão osmótica da solução osmótica (π_{SO}), que está diretamente relacionada com o aumento da força motriz do processo; a temperatura da solução de alimentação (T_{SA}), uma vez que operar a baixas temperaturas é interessante para manter a integridade dos compostos termolábeis; e a velocidade transversal do escoamento no canal (v_T), que se relaciona com as camadas limite de concentração e com os fenômenos de transferência próximos à superfície da membrana. As variáveis independentes e os níveis codificados e seus valores reais são apresentados na Tabela 3.1.

As faixas de operação das variáveis foram selecionadas com base nas limitações físicas e operacionais do sistema. A faixa de temperatura foi escolhida para manter o sistema a baixas temperaturas ou à temperatura ambiente durante o processo de concentração. A faixa de concentração ficou limitada em seu maior nível pelo limite de solubilidade do NaCl e o menor valor foi escolhido para garantir uma força motriz razoável e relevante para o processo, levando em conta a pressão osmótica do suco que foi calculada e vale aproximadamente 50 atm. A pressão osmótica do suco foi calculada com a Equação 2.4 na temperatura de 25°C e utilizando um valor determinado experimentalmente de atividade de água de 0,964. A faixa de velocidades escolhida foi em valores mais elevados para minimizar efeitos de polarização por concentração externos.

As variáveis de resposta observadas nos experimentos de concentração foram o fluxo permeado de água (J_w , em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), o fluxo inverso de soluto (J_s , em $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) e o teor de sólidos solúveis % SS (°Brix), que é um importante parâmetro de controle dos processos de concentração na indústria de alimentos.

No entanto, uma vez que se observa uma diferença significativa das amostras de membrana quanto ao desempenho hidráulico, optou-se por normalizar os fluxos de água e inverso de soluto pelos respectivos fluxos observados na caracterização. Assim, foram as novas variáveis de resposta foram o fluxo normalizado de água (J_{wn}) e o fluxo normalizado inverso de soluto (J_{sn}). Esses fluxos foram calculados pela razão entre o respectivo fluxo do tratamento experimental e a média dos fluxos de água e soluto obtidos na etapa de caracterização anterior aos experimentos.

Tabela 3.1 - Variáveis independentes e níveis codificados utilizados no planejamento Box Behnken.

Variável Independente	Símbolo	Valores das Variáveis Codificadas		
		-1	0	1
π_{SO} (atm)	x_1	120	195	270
T_{SA} (°C)	x_2	15	20	25
v_T (cm.s ⁻¹)	x_3	22,5	25,2	27,8

O planejamento Box Behnken realizado levou a um total de 16 experimentos, sendo 4 destes correspondentes às replicatas do ponto central. Na Tabela 3.2 podem ser encontradas as condições utilizadas nos experimentos de concentração, sendo os 4 últimos experimentos correspondentes aos tratamentos do ponto central.

Tabela 3.2 - Variáveis controladas utilizadas nos experimentos do planejamento experimental Box Behnken.

Tratamento	Variáveis Controladas		
	π (atm)	T_{SA} (°C)	v_T (cm.s ⁻¹)
1	120,0	15	25,2
2	270,0	15	25,2
3	120,0	25	25,2
4	270,0	25	25,2
5	120,0	20	22,5
6	270,0	20	22,5
7	120,0	20	27,8
8	270,0	20	27,8
9	195,0	15	22,5
10	195,0	25	22,5
11	195,0	15	27,8
12	195,0	25	27,8
13	195,0	20	25,2
14	195,0	20	25,2
15	195,0	20	25,2
16	195,0	20	25,2

Foi realizada análise de regressão linear múltipla e foram ajustadas aos dados experimentais, equações de segunda ordem, conforme Equação 3.1:

$$Y_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^K \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \sum_i \sum_{<j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon_i \quad (\text{Equação 3.1})$$

onde Y_i é a variável de resposta do processo, β_{ij} representa os parâmetros calculados pelo modelo ajustado e x_{ij} são os fatores (variáveis independentes) e ε_i representa o erro

experimental, calculado pelas repetições do ponto central. Para avaliar a significância de cada resposta, a análise de variância (ANOVA) foi realizada, sendo as diferenças consideradas significativas quando $p < 0,05$. Os modelos ajustados que são apresentados consideram apenas os termos que foram significativos na ANOVA e foram analisados os valores preditos e os obtidos experimentalmente, para verificar a adequação do modelo. A comparação entre estes valores foi feita através do erro médio (E), calculado utilizando a Equação 3.2, onde o valor experimental da resposta é representado por y_{exp} , o valor predito pelo modelo por y_{pred} e n é o número de pontos experimentais.

$$E (\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{|y_{\text{exp}} - y_{\text{pred}}|}{y_{\text{exp}}} \right) \quad (\text{Equação 3.2})$$

3.4.2 Experimentos de Concentração por Osmose Direta

A concentração do suco foi realizada de forma semelhante aos experimentos de caracterização, porém as variáveis do processo foram alteradas conforme o planejamento proposto na seção 3.3. Todos os experimentos do planejamento foram conduzidos durante 5h que, segundo testes preliminares, foi o tempo máximo para que não fosse necessário alimentar o tanque contendo a solução de alimentação com mais suco e, dessa forma, alterar o modo de operação para diafiltração.

A sistemática experimental dos testes na unidade de osmose direta segue a linha do tempo apresentada na Figura 3.4.

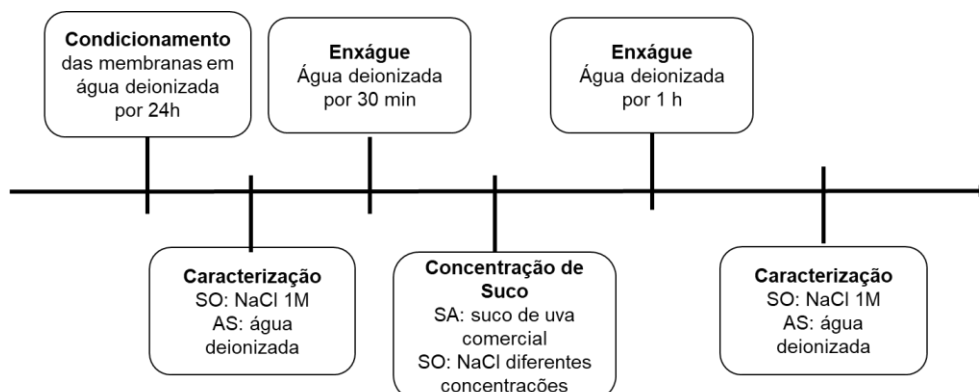


Figura 3.4 – Procedimento utilizado nos experimentos de osmose direta.
SA: solução de alimentação e SO: solução osmótica.

O fluxo de água foi calculado através do ganho de massa da solução osmótica, conforme mencionado na Seção 3.3. Já o fluxo de sal foi calculado utilizando-se a variação da condutividade elétrica global, ou seja, foi medida a condutividade elétrica do suco no início do processo de concentração e ao final deste e feita a diferença entre os valores, considerando que o acréscimo de condutividade elétrica foi devido somente ao fluxo de sal através da membrana.

Ao final de cada tratamento experimental, o suco foi congelado e armazenado protegido da luz durante 5 dias. Para cada tratamento experimental, além de armazenar o suco concentrado, foi armazenada uma amostra de suco integral para reduzir a variabilidade decorrente de uma possível modificação deste quando vindo da mesma garrafa. Após esse período, foi feita a reconstituição do suco, que consiste na adição de água no suco concentrado até ser atingido o teor de sólidos solúveis ($^{\circ}$ Brix) do suco integral. Posteriormente foi feita a caracterização físico-química do suco reconstituído, a fim de comparar com o integral e avaliar algumas diferenças nos parâmetros de qualidade.

3.5 Experimentos de Concentração por Evaporação

Os experimentos de evaporação foram realizados a fim de comparar o método térmico com o método não térmico (osmose direta) de concentração acerca de seus efeitos nas características físico-químicas e atributos de qualidade do produto final. Dessa forma, o processo foi conduzido em duas etapas: (1) até atingir um valor minimamente igual à concentração final obtida no experimento de osmose com maior teor final de sólidos e (2) até que o produto atingisse uma concentração de $65 \pm 1,5^{\circ}$ Brix. O valor de 65° Brix foi adotado como uma questão de conservação do produto reportada na literatura como usual na indústria (VENTURINI FILHO, 2010).

A concentração por evaporação foi realizada em evaporador rotativo a vácuo, conforme mostrado na Figura 3.5. Na indústria, usualmente são usados evaporadores de múltiplos efeitos, a fim de contornar o problema da elevação no ponto de ebulição ocasionada pela evaporação parcial do solvente em cada efeito. Sendo assim, uma vez que os experimentos foram realizados em um único evaporador em batelada, foram necessárias algumas adaptações no que diz respeito às condições de processo real e os objetivos do experimento de evaporação.

A concentração por evaporação foi realizada em duplicata com 100 mL de suco. As condições dos dois processos utilizados estão apresentadas na Tabela 3.3. Após cada experimento o produto foi mantido congelado e protegido da luz até o momento da análise.

Tabela 3.3 - Condições utilizadas nos experimentos de evaporação térmica

	T (°C)	Vácuo (mmHg)	%SS final (°Brix)
Processo 1	90	450	43,7
Processo 2	90	450	65

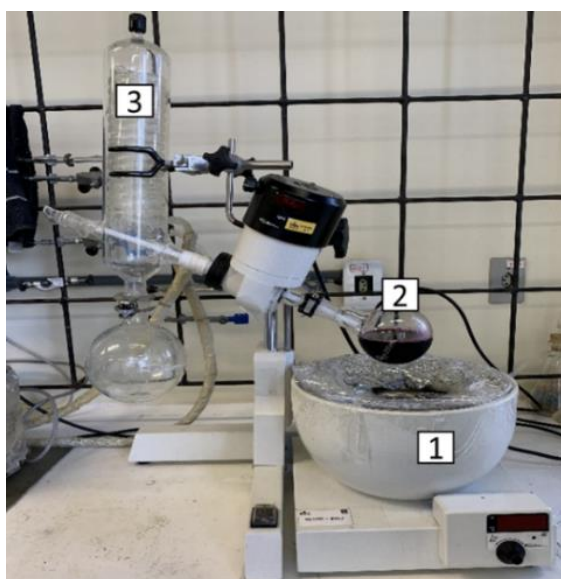


Figura 3.5 – Evaporador rotativo a vácuo utilizado nos experimentos de concentração.

Legenda: (1) banho de aquecimento, (2) balão de evaporação, (3) condensador ligado à bomba de vácuo.

3.6 Experimento Combinado de Osmose Direta e Evaporação

Além do experimento de evaporação comparativo com a técnica de osmose, foi realizado um experimento combinado em que o suco após passar por uma etapa de concentração preliminar por osmose direta, foi levado ao evaporador a fim de avaliar o potencial da técnica em associação a métodos térmicos a fim de se obter um produto que atenda à legislação no que diz respeito à concentração final e os aspectos de conservação pertinentes.

O experimento de osmose utilizado foi aquele em que se obteve a melhor resposta no planejamento experimental, ou seja, um maior fluxo de água e menor fluxo de sal, associado a um maior teor de sólidos final. Um fluxograma simplificado do processo é mostrado na Figura 3.6.

As condições de temperatura e pressão de vácuo do processo de evaporação foram as mesmas utilizadas na seção 3.5 e o teor de sólidos solúveis final desejado foi de $65 \pm 1,5^\circ$ Brix, simulando um produto que poderia, após tratamentos e processamento adequados, ser comercializado na forma de suco concentrado.

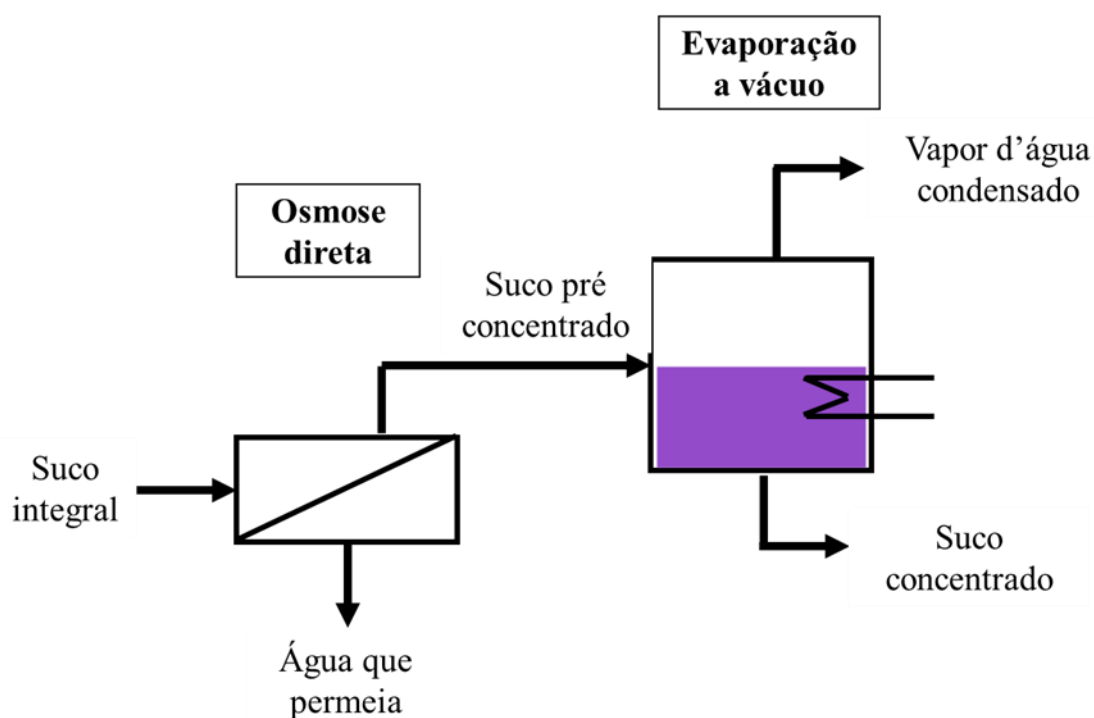


Figura 3.6 – Fluxograma do processo combinado de concentração do suco de uva.

3.7 Caracterização Físico Química do Suco

Nesta seção são apresentadas as análises físico-químicas realizadas para a caracterização do suco após os experimentos a fim de avaliar perdas de qualidade.

3.7.1 Determinação do pH

As medidas de pH foram realizadas com o uso de um pHmetro digital, (Digimed – modelo DM22) com eletrodo modelo DME-CV1, solução eletrolítica de KCl 3 M. A medida foi feita com precisão de 0,1 e confiança de 93 % após calibração do equipamento com soluções padrão de pH 4,00 e 6,89.

3.7.2 Determinação da Condutividade Elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas em condutivímetro digital (Digimed – modelo DM3) com célula modelo DMC - 010M. O equipamento foi previamente calibrado com solução padrão de condutividade elétrica igual a $1412 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

3.7.3 Determinação do Teor de Sólidos Solúveis

O °Brix representa o teor de sólidos solúveis em frutas e seus derivados. Sua medida se baseia no índice de refração e no princípio de que este varia de forma regular com a concentração de soluto. As medidas foram feitas em refratômetro digital portátil (Megabrix, modelo REDI-P301).

3.7.4 Determinação da Acidez Titulável Total

A acidez titulável total (ATT) foi determinada por titulação com hidróxido de sódio 0,1 M, conforme metodologia adaptada de Adolfo Lutz (2008). A acidez, expressa em g de ácido tartárico/100mL de suco foi calculada segundo a Equação 3.3.

$$\text{ATT} = \frac{V \times M \times \text{MM}}{10 \times m \times n} \quad (\text{Equação 3.3})$$

onde V (mL) é o volume gasto de solução de NaOH, M é a molaridade da solução de NaOH, MM é a massa molar do ácido orgânico usado como referência ($150 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o ácido tartárico), m é o volume em mL de amostra pipetada e n é o número de hidrogênios ionizáveis do ácido orgânico de referência ($n = 2$ para o ácido tartárico).

3.7.5 Determinação do Teor de Antocianinas Monoméricas Totais

A quantificação do teor de antocianinas monoméricas foi realizada utilizando-se o método do pH diferencial. Esse método consiste em quantificar as antocianinas baseado nas mudanças estruturais sofridas pelas mesmas na faixa de pH entre 1 e 4,5, podendo ser observadas em espectrofotômetro devido à variações significativas de cor sofridas pela amostra nessa faixa.

A amostra foi diluída em duas soluções tampão distintas: tampão de pH 1,0 (solução 0,025 M de cloreto de potássio) e pH de 4,5 (0,4 M de acetato de sódio), com fator de diluição determinado previamente, e colocada no escuro por 10 minutos. Após, as medidas de absorvância no comprimento de onda em que a amostra apresentou máxima absorção foram realizadas. Conforme testes anteriores e protocolos de análise, o comprimento de onda selecionado foi de 520 nm. A concentração de antocianinas da amostra é proporcional à diferença de absorvâncias nos dois valores de pH.

O fator de diluição foi determinado de modo que a absorvância em pH 1,0 apresentasse comportamento linear com a concentração e seu cálculo foi realizado com a Equação 3.4.

$$FD = \frac{V_T}{V_A} + 1 \quad (\text{Equação 3.4})$$

onde V_T é o volume de tampão em mL e V_A é o volume de amostra (suco) em mL. O fator de diluição encontrado foi de 30, sendo este valor utilizado para todas as análises.

Para a leitura da absorvância, foi utilizado um espectrofotômetro UV - visível (PG Instruments Ltd, T80, UV-Visible Spectrometer, United Kingdom).

A determinação da absorvância total da amostra foi calculada utilizando a Equação 3.5:

$$A = (A_{520} - A_{700})_{\text{pH}=1} - (A_{520} - A_{700})_{\text{pH}=4,5} \quad (\text{Equação 3.5})$$

onde A_{520} é a absorvância no comprimento de onda de máxima detecção das antocianinas e A_{700} é a absorvância no comprimento de onda de 700nm, no qual não há absorvância de cor da amostra. Essa medida serve apenas para corrigir erros relativos à turbidez ou sedimentos da amostra.

A concentração de antocianinas monoméricas totais na amostra é determinada através da Equação 3.6, e é expressa em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ da antocianina cianidina-3-glucosídeo, para fins comparativos com a literatura.

$$\text{AMT} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{A \times \text{MM} \times \text{FD} \times 1000}{\epsilon \times L} \quad (\text{Equação 3.6})$$

onde A é a absorvância total da amostra, MM é a massa molar da cianidina-3-glucosídeo ($449,2 \text{ g.mol}^{-1}$), ϵ é o coeficiente de absorvância molar da antocianina ($26.900 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), FD é o fator de diluição calculado da amostra e L é o comprimento da cubeta na direção da passagem da luz (1 cm).

3.7.6 Quantificação de Compostos Fenólicos

A determinação de compostos fenólicos totais presentes na amostra de suco foi feita pelo método de Folin-Ciocalteu, utilizando como padrão o ácido gálico. O método consiste na redução química dos óxidos de tungstênio e molibdênio presentes em uma amostra, que apresentam coloração azul e têm capacidade elevada de absorção de luz, sendo a máxima absorvância observada no comprimento de onda de 765 nm. Além disso, nesse comprimento de onda a absorvância da amostra é proporcional à concentração de fenólicos na mesma.

A metodologia de análise foi adaptada de Waterhouse (2001). Para cada tubo de centrífuga foram pipetados 850 μL de água ultrapura, 10 μL de suco integral/reconstituído ou 5 μL de suco concentrado, um volume de água equivalente para completar 200 μL de amostra, 100 μL de reagente de Folin Ciocalteu e após agitação, entre 30 segundos e 8 minutos, adicionou-se 850 μL de solução de carbonato de sódio 7 %. Após a mistura, as amostras foram protegidas da luz por uma hora e foi feita a leitura da absorvância em espectrofotômetro UV-visível (PG Instruments Ltd, T80, UV-Visible Spectrometer, United Kingdom) no comprimento de onda de 765 nm. O branco das análises foi preparado seguindo a mesma metodologia, substituindo a amostra por água ultrapura.

Para quantificação dos fenólicos totais, foi elaborada uma curva padrão, relacionando diferentes concentrações de ácido gálico em uma faixa de 10 até 90 mg de ácido gálico. L^{-1} . A curva padrão e a equação de ajuste linear estão apresentadas na Figura 3.7.

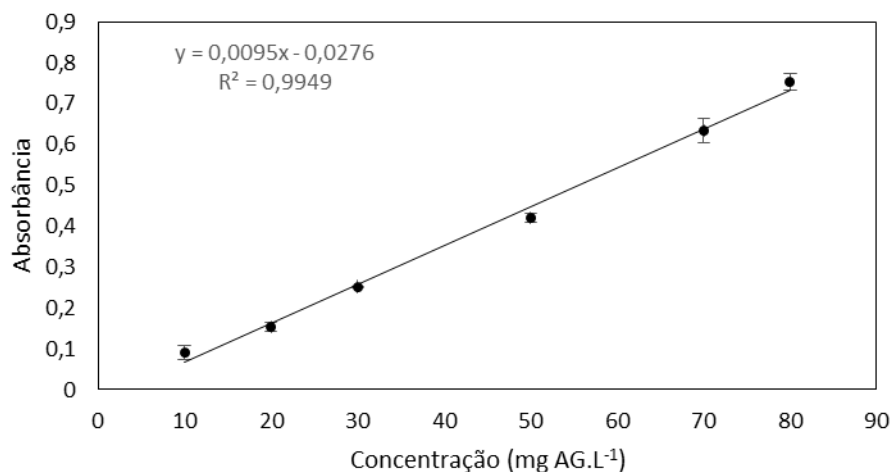


Figura 3.7 – Curva de calibração para determinação da concentração de compostos fenólicos (mg de ácido gálico por litro).

3.8 Análise Colorimétrica

Para avaliar a cor do suco após o processamento e comparar à cor do suco de uva integral, foi utilizado um colorímetro (HunterLab, Modelo ColorQuest XE, USA). Cubetas de plástico foram preenchidas com o suco e foi executada a leitura dos parâmetros de cor.

A partir do espectro de refletância da amostra, foram obtidos os parâmetros de cor L^* , a^* e b^* da escala CIELab, cujo diagrama de cores está apresentado na Figura 3.8.

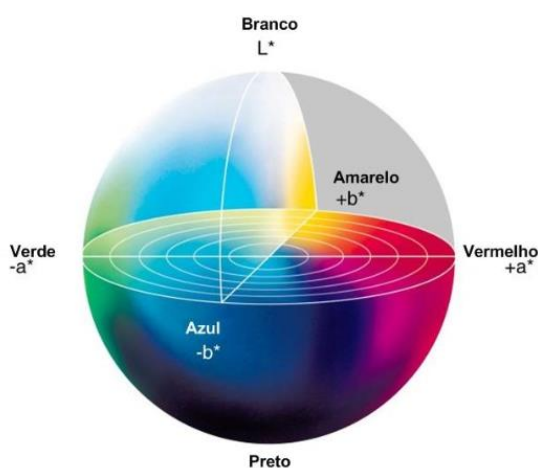


Figura 3.8 – Diagrama representativo do sistema de cores CIELab.

Na escala CIELab, o parâmetro L^* indica a luminosidade da amostra e varia de 0 (preto absoluto) a 100 (completamente branco); já a coordenada cromática a^* varia de vermelho a verde, sendo valores positivos correspondentes à direção do vermelho e valores negativos, verde, enquanto a coordenada b^* indica uma variação de cor do amarelo ao azul, sendo este primeiro direcionado por valores positivos de b^* e o outro por valores negativos.

A análise de cor foi feita para as três amostras de suco (integral, concentrado e reconstituído) e as leituras foram feitas em triplicata. A finalidade da análise foi verificar a manutenção do atributo ‘cor’ após o processamento.

Além da luminosidade e das coordenadas cromáticas, foi calculada a variação de cor (ΔE_{94}^* , ASTM D2244-07), utilizando as Equações 3.7 a 3.9

$$\Delta E_{94}^* = \sqrt{\left(\frac{\Delta L^*}{k_l S_l}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_{ab}^*}{k_c S_c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H_{ab}^*}{k_H S_H}\right)^2} \quad (\text{Equação 3.7})$$

$$\text{Chroma} = C_{ab}^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (\text{Equação 3.8})$$

$$\text{Hue} = H_{ab}^* = \text{tg}^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (\text{Equação 3.9})$$

onde $k_l = k_c = k_H = 1$, $S_L = 1$, $S_C = 1 + 0,045C_{\text{ref}}^*$, $S_H = 1 + 0,015C_{\text{ref}}^*$, sendo C_{ref}^* o Chroma da amostra referência (i.e., integral) e Δ indica a diferença dos valores do parâmetro considerado no suco reconstituído e no suco integral. É importante, segundo Andretta et al. (2019), para determinar o CIE_{94} , pois incorpora fatores que levam em consideração fatores que definem a percepção visual.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados envolvendo os experimentos de concentração do suco de uva por osmose direta e evaporação. Inicialmente, são apresentados os resultados da caracterização do suco integral, após, o planejamento experimental que foi utilizado para selecionar a melhor condição de operação. Por fim, são discutidos os resultados da concentração por OD, evaporação e OD + evaporação, do ponto de vista operacional e de qualidade do produto.

4.1 Caracterização do Suco de Uva

Inicialmente, foi realizada a caracterização do suco integral para fins comparativos no decorrer do trabalho. Na Tabela 4.1 está apresentada a caracterização completa dos parâmetros físico-químicos de qualidade que foram avaliados em cada etapa deste trabalho.

Os parâmetros avaliados e apresentados na caracterização são: o teor de sólidos solúveis ($^{\circ}$ Brix), o pH, a condutividade elétrica, a acidez titulável total, o teor de antocianinas monoméricas totais, o teor de compostos fenólicos e os parâmetros de cor. Além disso, foi determinada a atividade de água do suco integral em um medidor de atividade de água (Labmaster-aw, Novasina, Suíça), para que pudesse ser estimada sua pressão osmótica, a fim de definir os níveis da variável pressão osmótica no planejamento.

O valor encontrado para a atividade de água foi de $0,964 \pm 0,001$, que leva a um valor de pressão osmótica de 48,1 atm, sendo importante na escolha das concentrações do agente osmótico a fim de garantir uma força motriz mínima para que o processo seja satisfatório. O valor encontrado para a atividade de água indica que, possivelmente a água é o constituinte que possui maior influência nas propriedades do alimento, uma vez que pode alterar bastante a estabilidade do produto e suas características. Uma vez que a água de um alimento pode estar na forma de água livre ou água ligada, estando indisponível para participar de reações, a atividade de água é uma medida que reflete de forma mais clara a parcela de água do alimento que se encontra na forma livre, sendo um bom indicativo da probabilidade do alimento de participar de reações enzimáticas e microbiológicas (FELLOWS, 2016).

O alto valor da atividade de água sugere que o suco tem alto potencial para ser contaminado por microrganismos, justificando os tratamentos de conservação realizados na indústria.

Tabela 4.1–Parâmetros físico-químicos característicos do suco de uva integral.

Parâmetro	Valor
% SS (°brix)	15,5 ± 0
pH	3,10 ± 0,1
k (µS.cm⁻¹)	2189 ± 34
Acidez Titulável (g Ác Tartárico/100mL)	0,99 ± 0,03
AMT (mg C3G.L⁻¹)	111 ± 5,5
Fenólicos Totais (mg AG.L⁻¹)	2,0 ± 0,2
L*	3,96 ± 0,63
a*	1,91 ± 0,13
b*	- 1,06 ± 0,39

Legenda: k – condutividade elétrica; SS – sólidos solúveis AMT - antocianinas monoméricas totais e é expresso em termos da cianidina-3-glucosídeo (C3G); AG – ácido gálico. Resultados são os valores médios de dois experimentos independentes (média ± desvio padrão); médias na mesma linha com sobrescritos diferentes apresentam diferença significativa entre si (p < 0,05).

O pH está de acordo com o esperado para sucos de frutas (valores entre 3 e 5), essa faixa de valores se deve à quantidade elevada de ácidos orgânicos que facilmente estão na sua forma desprotonada, por estarem em um ambiente com bastante água (AMIN et al., 2018). Em relação ao teor de sólidos solúveis, observa-se que o suco utilizado se encontra ligeiramente acima da especificação mínima de 14,0° Brix (BRASIL, 2018). De acordo com o citado por Santos et al. (2016), fatores como o clima, adição de água e pluviosidade durante o cultivo podem ter influência no teor de sólidos solúveis em sucos.

Conforme estudos apresentados na literatura, pode-se destacar o teor de compostos fenólicos do suco de uva, que chama bastante atenção, e é considerado benéfico para a saúde em diversos aspectos, sobretudo em relação à sua capacidade antioxidante.

4.2 Concentração do suco de uva por OD – Planejamento experimental

O comportamento do fluxo de água ao longo do tempo para os tratamentos do ponto central (experimentos 13 a 16) está apresentado um gráfico na Figura 4.1, com os valores médios e os desvios das quatro replicatas realizadas. Já os fluxos de água para os tratamentos dos demais pontos do planejamento experimental estão apresentados na Figura 4.2.

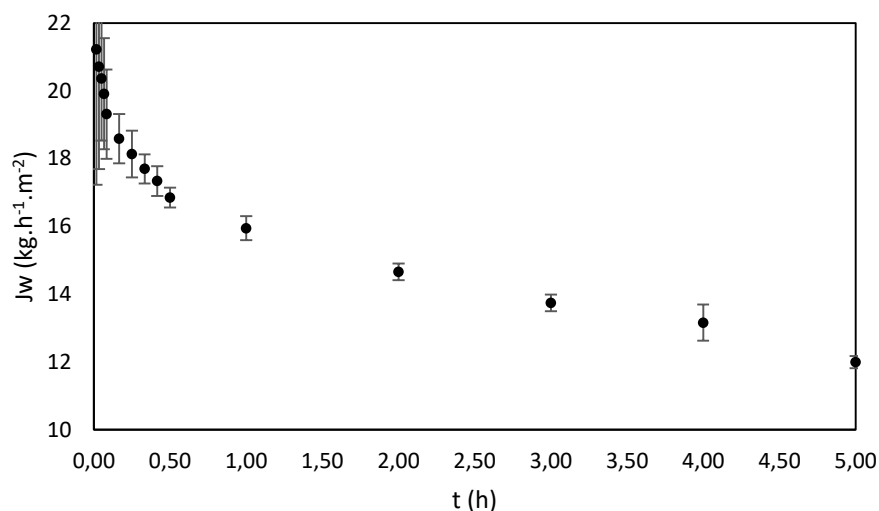


Figura 4.1 – Comportamento do fluxo de água em função do tempo para o ponto central do planejamento. Condições de operação: $v_T = 25,2 \text{ cm.s}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, solução osmótica de NaCl com $\pi = 195 \text{ atm}$, alimentação contendo suco de uva integral.

O fluxo de água apresentou comportamento global semelhante em todos os tratamentos do planejamento, inclusive no ponto central. Verificou-se um valor mais elevado no início, com redução crescente ao longo do tempo, até atingir um estado pseudo-estacionário, em que os valores de fluxo variaram muito pouco. No ponto central, é possível observar que os erros são bastante altos no início, possivelmente pelos curtos intervalos de tempo em que os pontos são coletados e flutuações iniciais nas variáveis do sistema, até que se atinja estabilidade, após aproximadamente 30 minutos.

A redução do fluxo de água ao longo do tempo no caso de sucos como solução de alimentação se deve principalmente aos fenômenos de polarização por concentração e *fouling*, que podem ser minimizados pela variação dos parâmetros operacionais do sistema. Segundo o observado por Wenten e colaboradores (2021) partículas em suspensão como a pectina, contribuem significativamente para o *fouling* quando se trata da concentração de sucos de frutas.

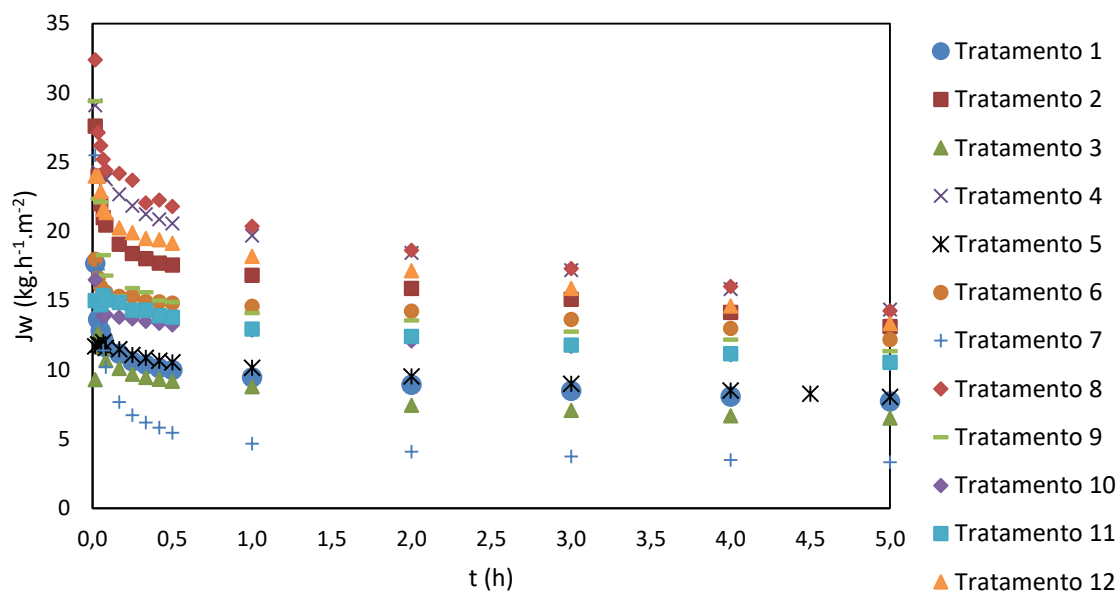


Figura 4.2 – Comportamento do fluxo de água durante os experimentos de concentração do suco de uva, conforme condições apresentadas no planejamento experimental.

O tratamento 8, no qual foram usados os maiores níveis para a velocidade ($27,8 \text{ cm.s}^{-1}$) e pressão osmótica (270 atm) e o nível central na variável temperatura (20°C), apresentou o maior fluxo de água, o que resultou em maior fator de concentração volumétrica (FCV). O FCV é obtido pela razão do volume inicial da alimentação pelo volume final do concentrado (BAKER,2012). O FCV constitui um importante parâmetro de desempenho em processos de separação por membranas nos quais o objetivo é a concentração de solutos e tem sido utilizada na osmose direta para comparar a recuperação de um determinado componente (LAY et al., 2012). No tratamento 8, em que foi obtida a melhor resposta, obteve-se um fluxo de água de $19,1 \pm 0,03 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, sendo aproximadamente 27 % maior que o encontrado para o ponto central ($15,1 \pm 0,04$), e um FCV de $3,78 \pm 0,19$. O experimento 8 foi realizado em duplicata para fins de análises e comparações posteriores. O resultado demonstra que o aumento da pressão osmótica da solução osmótica, bem como o aumento da velocidade tangencial do escoamento aumentam o fluxo de água. O principal efeito da pressão osmótica sobre o fluxo é o aumento da força motriz para o processo osmótico, por outro lado, o aumento da velocidade aumenta o cisalhamento, que é descrito como ser responsável pela redução da camada polarizada em processos de concentração por membranas (CATH et al., 2006; MULDER, 1996).

Além disso, como a temperatura é mantida em 20 °C em ambas as soluções (alimentação e osmótica) não existe gradiente de temperatura através da membrana. Isso parece ser vantajoso do ponto de vista de processo, pois não ocorre transferência de calor através das soluções, e, sem alterações de temperatura, não ocorrem mudanças nas propriedades de transporte das soluções tais como viscosidade e difusividade mássica.

O fluxo inverso de soluto foi determinado medindo-se a variação global da condutividade elétrica. Esse procedimento foi adotado devido à variação acentuada do volume que ocorreu ao longo do processo de concentração para alguns pontos do planejamento, dificultando a medida da condutividade elétrica ao longo do tempo. O fluxo inverso de soluto no tratamento considerado com a melhor resposta foi de $3,19 \pm 1,4 \text{ g.m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, sendo aproximadamente 48 % menor que o valor obtido para o ponto central ($4,72 \pm 1,4 \text{ g.m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). You e colaboradores (2012) observaram que maiores velocidades de escoamento promoveram aumento do fluxo de sal devido à maior agitação da solução, reduzindo a camada limite de concentração no lado da solução osmótica, aumentando o gradiente de concentração de soluto através da membrana. Além disso, uma vez que a alimentação também está sujeita à mesma velocidade tangencial, ocorre redução dos efeitos de polarização de concentração de soluto que se difunde próximo à superfície da membrana, no lado da alimentação. No entanto, no tratamento 8 o fluxo é menor, o que pode ser explicado pela complexa composição do suco de uva, que poderia ser responsável pela redução do gradiente efetivo de concentração de sal para difusão através da membrana. Além disso, o elevado fluxo de água promove efeitos significativos de diluição do sal no interior do suporte, reduzindo ainda mais o fluxo de sal.

4.3 Caracterização das membranas de OD

Os resultados da caracterização das membranas de OD usando metodologia padrão para cada amostra de membrana utilizada para a realização do planejamento experimental estão apresentados na Figura 4.3 e Figura 4.4. O Experimento 13 foi apresentado como um valor médio e o desvio padrão, pois se trata do ponto central, em que foram realizadas 4 repetições, a fim de melhor avaliar o erro dos demais tratamentos.

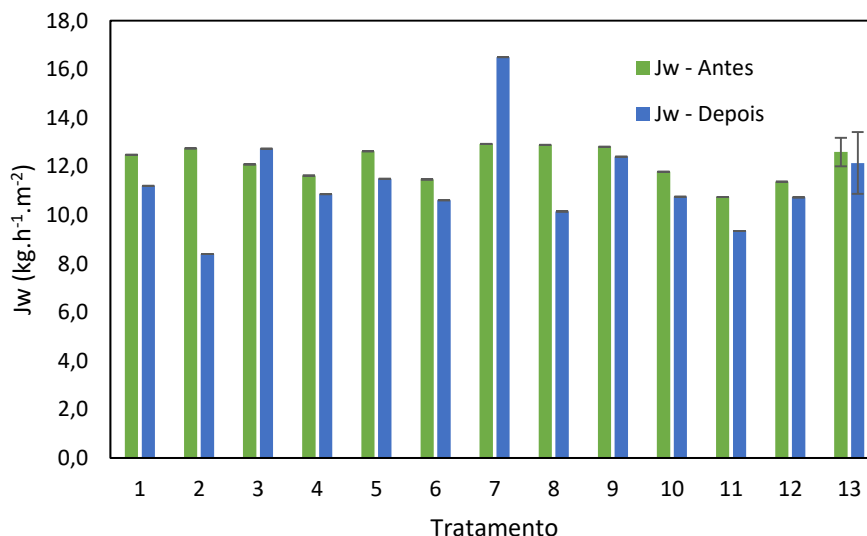


Figura 4.3 – Caracterização hidráulica das amostras de membrana em relação ao fluxo de água para cada amostra de membrana utilizada nos experimentos do planejamento experimental.

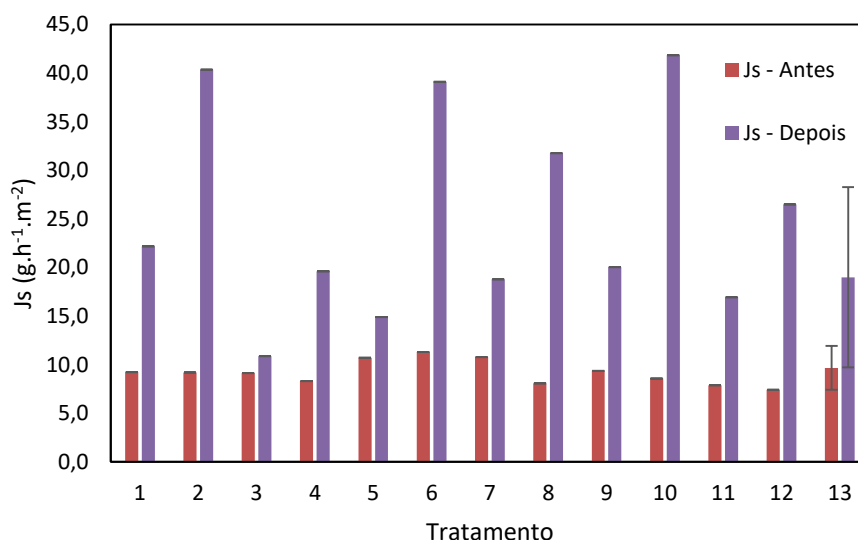


Figura 4.4 – Caracterização das amostras de membrana em relação ao fluxo inverso de sal para cada amostra de membrana utilizada nos experimentos do planejamento experimental.

Os resultados de fluxo de água e fluxo inverso de sal antes da etapa de concentração foram usados para calcular um valor médio e comparar com os valores sugeridos na literatura para membranas de triacetato de celulose comerciais. Os valores encontrados para os fluxos médios de água e sal antes dos experimentos de concentração foram respectivamente $12,3 \pm 0,7 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ e $9,28 \pm 1,47 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Os resultados são bastante semelhantes aos mencionados na literatura (CATH et al., 2013; PHILLIP; YONG; ELIMELECH, 2010). Algumas diferenças podem ser atribuídas ao método usado de

caracterização, uma vez que foram empregadas velocidades tangenciais um pouco inferiores aos métodos de caracterização padrão, devido a limitações operacionais.

Após os experimentos de concentração houve uma redução de 7 % na média dos fluxos de água e um aumento de 179 % na média dos fluxos inversos de soluto. Do ponto de vista de processo, o aumento expressivo do fluxo de sal pode inviabilizar a utilização da membrana novamente após um ciclo de concentração de suco. Esse resultado também pode ser devido ao tempo de lavagem que pode ter sido insuficiente para a remoção do sal aderido à superfície da membrana durante o processo de concentração. Além disso, durante a etapa em que o suco circulava como solução de alimentação, a difusão inversa de soluto pode ter sido dificultada pela complexa composição do suco, causando uma redução da força motriz para o transporte difusivo e certo acúmulo de sal na estrutura da membrana no lado da solução osmótica. Pode-se sugerir também que o pH ácido do suco e sua matriz de alta complexidade tenha promovido modificações estruturais na membrana, causando aumento da permeabilidade de sal. Mulder (1996) destaca que membranas poliméricas à base de acetato de celulose possuem uma estreita faixa operacional de pH, normalmente entre 4 e 8, fora dessa faixa ocorre hidrólise parcial do polímero, acarretando alguma redução da rejeição salina e aumento do fluxo de água.

4.4 Modelagem Estatística do Processo de Concentração do Suco de Uva por Osmose Direta

Em todos os tratamentos experimentais do presente estudo obteve-se certo grau de concentração do suco de uva, de forma que o experimento escolhido para os estudos posteriores, foi aquele em que se obteve o maior fluxo de água, e, por consequência, o maior teor de sólidos ao final do processo.

Os resultados experimentais do planejamento Box-Behnken, mostrados na Tabela 4.2, foram utilizados para ajustar equações polinomiais de ordem 2 através de regressão múltipla. A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para verificar a significância de cada fator, bem como de suas interações nas variáveis de resposta. As tabelas da ANOVA e a tabela completa das respostas não normalizadas dos experimentos estão apresentadas no Apêndice 1.

Os resultados de fluxo de água normalizado, fluxo inverso de soluto normalizado e teor de sólidos final do suco apresentaram diferenças expressivas, demonstrando que existe forte influência dos parâmetros estudados nessas respostas e a modelagem se mostra um importante passo para a otimização do processo.

Tabela 4.2 – Resultados do planejamento Box – Behnken em termos de variáveis controladas e respostas.

Tratamento	Variáveis Controladas			Variáveis de Resposta		
	π (atm)	T _{SA} (°C)	v _T (cm.s ⁻¹)	J _{wn}	J _{sn}	%SS (°Brix)
1	120,0	15	25,2	0,75	1,41	23,4
2	270,0	15	25,2	1,31	0,81	36,9
3	120,0	25	25,2	0,50	0,93	22,9
4	270,0	25	25,2	1,51	0,26	40,7
5	120,0	20	22,5	0,76	0,85	29,0
6	270,0	20	22,5	1,41	1,41	38,1
7	120,0	20	27,8	0,35	1,84	17,5
8	270,0	20	27,8	1,56	0,23	41,7
9	195,0	15	22,5	1,12	0,61	32,5
10	195,0	25	22,5	1,33	0,85	32,0
11	195,0	15	27,8	1,03	0,83	28,8
12	195,0	25	27,8	1,40	0,56	33,4
13	195,0	20	25,2	1,23	0,33	36,5
14	195,0	20	25,2	1,21	0,59	34,1
15	195,0	20	25,2	1,22	0,44	36,0
16	195,0	20	25,2	1,25	0,67	34,1

Na Tabela 4.3 estão apresentados os modelos ajustados para cada uma das respostas após a remoção dos parâmetros não significativos. A avaliação da significância dos parâmetros foi feita através de ANOVA com nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$) levaram o parâmetro a ser considerado significativo (MONTGOMERY et al., 2016).

Tabela 4.3 – Equações dos modelos para as variáveis de resposta geradas a partir de regressão linear múltipla

Resposta	Equação	R ²	E (%)
J _{wn}	$1,23+0,427x_1-0,205x_1^2+0,066x_2-0,035x_3+0,112x_1x_2+0,139x_1x_3+0,039x_2x_3$	0,963	5,63
J _{sn}	$0,508-0,285x_1+0,358x_1^2-0,131x_2+0,217x_3^2-0,543x_1x_3$	0,907	19,7
%SS	$35,2+8,04x_1-2,15x_1^2-2,05x_2^2+3,76x_1x_3$	0,926	4,85

Pela análise das equações dos modelos verifica-se que as interações entre alguns efeitos foram significativas em todas as respostas. Esse resultado justifica o uso do

planejamento Box-Behnken com a finalidade de reduzir o número de experimentos na avaliação da influência de variáveis controladas em respostas do processo de osmose direta.

As equações ajustadas dos modelos foram usadas para calcular os valores das respostas para cada tratamento e comparar com os valores observados nos experimentos. Os gráficos de valores preditos versus observados para as variáveis de resposta estão apresentados na Figura 4.5.

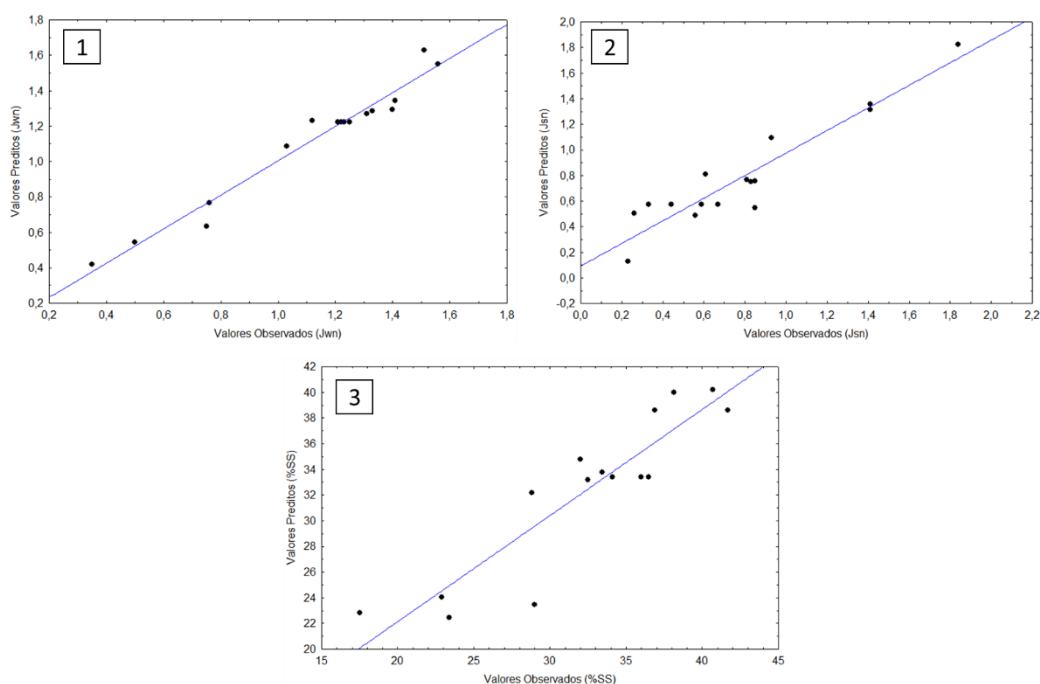


Figura 4.5 – Comparação de valores preditos e observados das variáveis de resposta: J_{wn} (fluxo de água normalizado) (1), J_{sn} (fluxo inverso de sal normalizado) (2) e %SS (sólidos solúveis) (3).

Como pode ser observado nos gráficos e na análise das equações dos modelos, os valores apresentaram alguma dispersão, sobretudo aqueles mais baixos e os coeficientes do ajuste (R^2) foram bastante satisfatórios. Esse resultado indica que o modelo descreve bem as variações observadas na resposta em relação às variáveis controladas, i.e., é possível usá-los para prever o comportamento da resposta em relação aos parâmetros de operação do sistema. O fluxo de sal apresentou um erro ligeiramente mais elevado que as demais respostas que pode ser atribuído ao método de determinação do fluxo, inverso de sal que foi indireto, por medidas de condutividade elétrica das soluções.

Para a análise das superfícies de resposta e estudo da influência de cada uma das variáveis controladas, foram projetadas superfícies tridimensionais com dois parâmetros controlados variando, enquanto o terceiro permaneceu fixo, no valor no ponto central. Nas Figuras 4.6 e 4.7 estão apresentadas as linhas de contorno das superfícies de resposta evidenciando a dependência do fluxo de água com a pressão osmótica da solução osmótica, a temperatura da solução de alimentação e a velocidade de escoamento do processo.

A variável que não foi mostrada em cada uma das superfícies teve seu valor fixado no ponto central ($v_T = 25,2 \text{ cm.s}^{-1}$ e $T_{SA} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

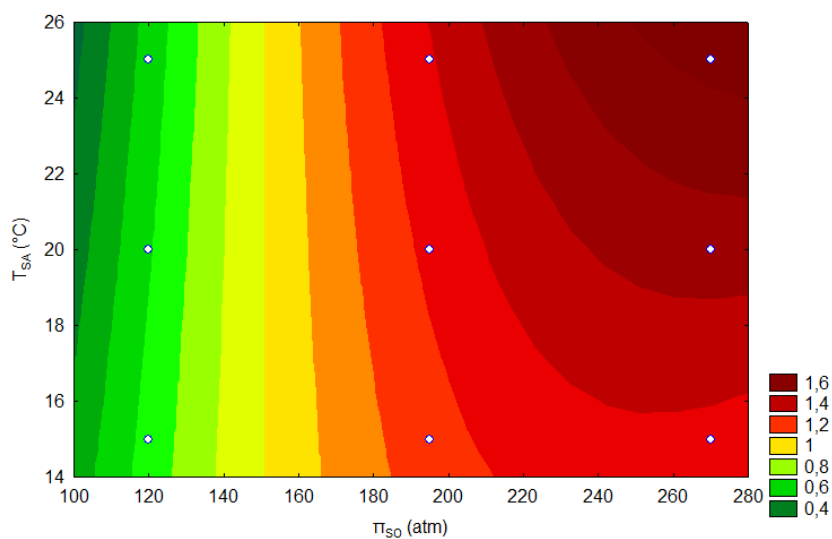


Figura 4.6 – Curvas de nível mostrando os efeitos da pressão osmótica e da temperatura da corrente de alimentação sobre o fluxo de água normalizado, mantendo-se a velocidade de escoamento para ambas soluções em $25,2 \text{ cm.s}^{-1}$.

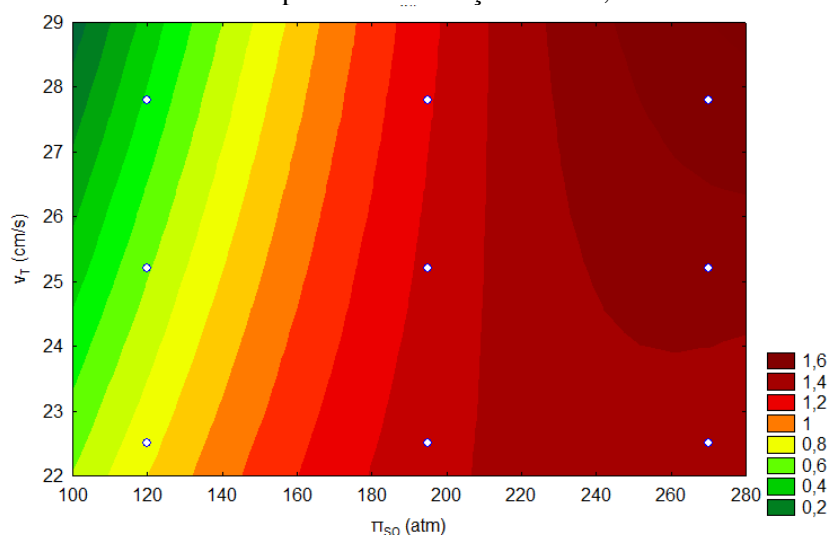


Figura 4.7 – Curvas de nível mostrando os efeitos da pressão osmótica e da velocidade do escoamento sobre o fluxo de água normalizado, mantendo-se a temperatura da corrente de alimentação em $20 \text{ }^\circ\text{C}$. A temperatura da solução osmótica foi mantida em $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

O fluxo de água normalizado é afetado pelas três variáveis, conforme mostram as curvas de contorno, e pode-se notar um efeito quadrático na variável pressão osmótica ao longo da faixa estudada. A pressão osmótica está diretamente ligada à concentração do agente osmótico, e alguns autores também destacaram efeitos quadráticos para essa variável (NAYAK et al., 2010; HANCOCK, 2009; CATH, 2006; SEPPÄLÄ et al., 2004). Normalmente o que explica a não linearidade do fluxo de água normalizado com a diferença de pressão osmótica entre a alimentação e o lado do agente osmótico é o fenômeno de polarização por concentração, que ocorre tanto externa quanto internamente à membrana. No caso da avaliação da influência da diferença de pressão osmótica no fluxo de água, o fenômeno que deve interferir de forma mais significativa é o da polarização por concentração interna, que decorre da diluição do agente osmótico no interior do suporte devido ao fluxo de água, reduzindo a força motriz global do processo.

A velocidade do escoamento pouco afeta a PCI, por outro lado, existe o fenômeno da polarização por concentração externa, que é diretamente afetado por esta variável. Pode-se notar que um aumento na velocidade do escoamento implica em maiores fluxos de água apenas para pressões osmóticas elevadas da solução osmótica. Tal fato pode ser explicado tendo como base as camadas limite de concentração que se formam durante o processo de concentração do suco de uva. Sugere-se que as camadas limite e seus efeitos no processo de concentração se acentuam em elevadas diferenças de concentração através da membrana, indicando que a baixas pressões osmóticas, a velocidade exerce efeito oposto, reduzindo o fluxo de água provavelmente devido a um efeito compensatório dos fenômenos de polarização externa e interna.

Quando se trabalhou em pressões osmóticas da solução osmótica significativas dentro da faixa testada, o aumento da velocidade do escoamento promoveu uma rápida mistura no lado do agente osmótico e uma rápida diluição do soluto que é transportado por difusão para o lado da alimentação. Sendo assim, os efeitos de polarização externa são reduzidos, o que leva à uma diminuição não tão acentuada da força motriz global para o processo. Esses fenômenos foram largamente estudados e comportamento semelhante para diferentes processos foi observado por diferentes autores (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006; MCCUTCHEON; MCGINNIS; ELIMELECH, 2006; MULDER, 1996).

A variação da temperatura da solução de alimentação não foi alvo específico de muitos estudos e pesquisas, no entanto, diversos autores avaliaram o efeito da temperatura

da solução osmótica sobre o fluxo de água. Tais resultados sugerem que o aumento da temperatura também é responsável por aumentar o fluxo de água pela alteração das propriedades físico-químicas das soluções como viscosidade, massa específica e difusividade mássica dos solutos (Mulder, 1996; WANG et al., 2019; CHOWDHURY & MCCUTCHEON, 2018).

Em relação à solução de alimentação, You e colaboradores (2012) avaliaram a dependência do fluxo de água com a temperatura e os resultados foram importantes, pois mostraram que a temperatura tem maior influência sobre o fluxo de água quando este parâmetro é variado na solução de alimentação do que na solução osmótica. Pela análise da superfície (Fig. 4.6), pode-se notar que a temperatura, na faixa estudada, apresentou menor influência tanto no desempenho do processo em relação ao fluxo normalizado de água quanto as outras variáveis estudadas. Isso pode ser explicado pela real diferença de temperatura que ocorre entre os dois lados da membrana, que é menor do que a diferença global, uma vez que as camadas limite que se formam afetam não só a transferência de massa, mas também a transferência de calor. Além disso, deve-se considerar que a faixa de temperatura utilizada neste trabalho pode não ser suficiente para promover efeitos no fluxo.

Vale ressaltar que para o processamento de alimentos com elevados teores de compostos bioativos é conveniente a operação a baixas temperaturas. Tais resultados sugerem que seria interessante modificar a faixa de operações para menores temperaturas e verificar se o desempenho do processo ainda seria satisfatório. Um cuidado importante na escolha da faixa de temperatura de trabalho é sobre o efeito cinético que essa variável possui nos fenômenos de transferência, uma vez que segundo os estudos de You e colaboradores (2012), o coeficiente de difusão possui maior influência no desempenho hidráulico do que a diferença de pressão osmótica em relação à variável temperatura.

Nas Figuras 4.8 e 4.9 estão apresentadas as superfícies de resposta para o fluxo inverso de soluto normalizado em função da pressão osmótica da solução osmótica, a temperatura da solução de alimentação e a velocidade de escoamento do processo. A variável que não foi mostrada em cada uma das superfícies teve seu valor fixado no ponto central ($v_T = 25,2 \text{ cm.s}^{-1}$ e $T_{SA} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

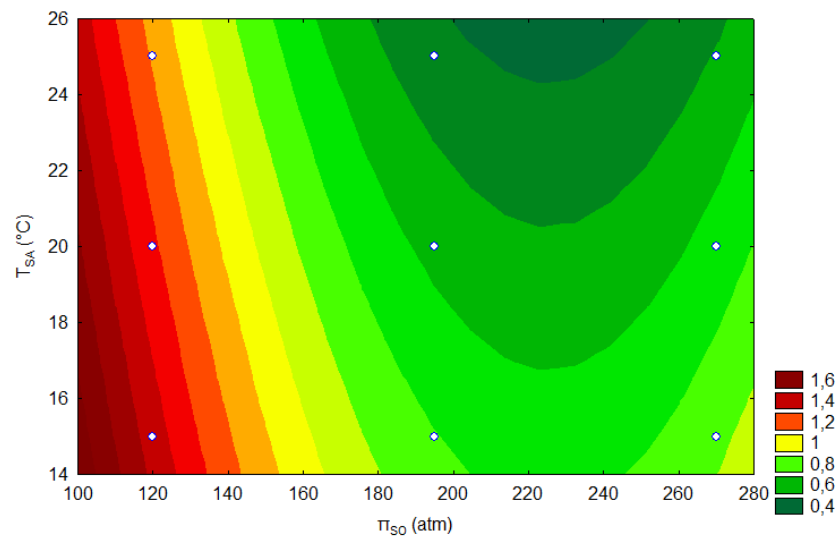


Figura 4.8 – Curvas de nível mostrando os efeitos da pressão osmótica e da temperatura da alimentação sobre o fluxo inverso de soluto normalizado, mantendo-se a velocidade de escoamento para ambas soluções em $25,2 \text{ cm s}^{-1}$.

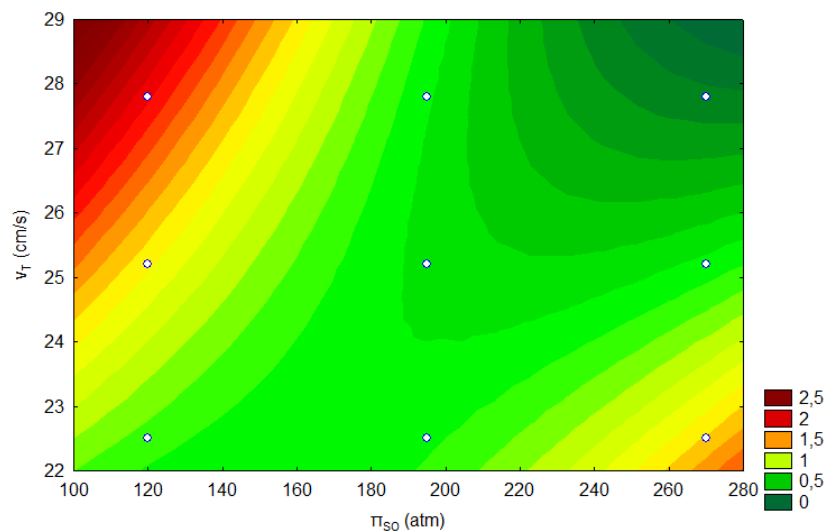


Figura 4.9 – Curvas de nível mostrando os efeitos da pressão osmótica e da velocidade do escoamento sobre o fluxo inverso de soluto normalizado, mantendo-se a temperatura da corrente de alimentação em $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A temperatura da solução osmótica foi mantida em $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Pela análise dos resultados verifica-se que todas as variáveis exercem alguma influência no fluxo inverso de soluto. Destaca-se novamente o efeito quadrático da pressão osmótica. Este parâmetro está diretamente relacionado com o gradiente de concentração que é a força motriz para o processo de difusão inversa de soluto (YONG; PHILLIP; ELIMELECH, 2012).

No entanto, observa-se que existe uma região de minimização do fluxo de soluto no contorno, em pressões osmóticas intermediárias à faixa estudada e temperaturas mais baixas. Tal fato pode ser explicado pela interação da variável com a temperatura.

A temperatura impacta diretamente no coeficiente de difusão, estando relacionada com alterações nos fenômenos de transferência de massa através da membrana. Portanto, considerando a faixa de temperatura avaliada, o comportamento do fluxo inverso de soluto em relação à temperatura pode ser atribuído ao resfriamento da solução osmótica pelo uso de baixas temperaturas da alimentação, que, em baixos valores de pressão osmótica da solução osmótica leva a menores fluxos de água, portanto menores efeitos de diluição no suporte e maiores fluxos de sal. No entanto, para valores superiores de pressão osmótica, é observada redução do fluxo de sal com temperaturas mais altas. Tal resultado evidencia a importância da observação da temperatura da alimentação no processo.

Foi observada uma redução no fluxo de soluto à medida que a velocidade de escoamento aumentou, para altas pressões osmóticas, o que resulta em um efeito benéfico, uma vez que fluxos de sal elevados não são desejados e elevados gradientes de pressão osmótica aumentam o fluxo de água. Tal resultado, observado ao analisar as superfícies de resposta vai de encontro ao efeito teórico esperado de cisalhamento nas camadas limite, que promove maior mistura e remove soluto da superfície, ocasionando um possível aumento na diferença de concentração por acúmulo de soluto próximo à superfície. Elevados fluxos de soluto são considerados efeitos negativos, uma vez que a solução de alimentação apresentará altos teores de sódio, e, se tratando de um suco de frutas, esse efeito impactará diretamente em suas características de palatabilidade. Nesse sentido, é desejável a otimização do processo de concentração do suco para que o mesmo ocorra com o menor fluxo inverso de sal e o maior fluxo de água possível.

Além disso, ainda que o fluxo inverso de sal não seja tão elevado, pensando em um aumento de escala do processo, é interessante uma avaliação direta da concentração de sódio no produto, pois caso ficasse acima de determinados limites, inviabilizaria o consumo do produto. Segundo o Instituto de Medicina o limite de ingestão máxima tolerável (*UL-tolerable upper intake level*), que é definido como o nível mais alto de ingestão de determinado nutriente que pode ser ingerido sem apresentar efeitos adversos, para o sódio é de 2300 mg de sódio por dia. Sant'Anna e colaboradores (2016) avaliaram os efeitos da vazão de escoamento e concentração da solução osmótica na concentração de suco de jabuticaba e observaram que o fluxo de sal não afetou significativamente o teor de sódio do produto final. Comportamento semelhante é esperado para o suco de uva concentrado por OD, conforme resultados obtidos por Sant'Anna (2013) no estudo de concentração do suco de uva por OD, utilizando diferenças de pressão osmótica maiores do que as utilizadas no presente trabalho, onde foi obtido um produto com teor de sódio aceitável.

O controle do teor de sólidos solúveis em processos de concentração de alimentos é muito importante, uma vez que existem padrões de qualidade e identidade que devem ser atendidos para os produtos. Nas Figuras 4.10 e 4.11 estão apresentadas as superfícies de resposta do teor de sólidos solúveis em relação às variáveis controladas, velocidade de escoamento, temperatura da solução de alimentação e pressão osmótica da solução osmótica.

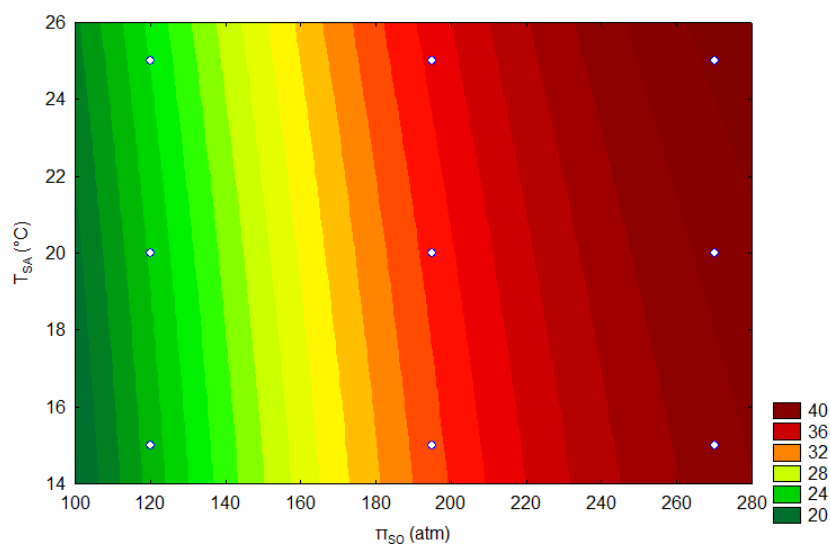


Figura 4.10 – Curvas de nível mostrando os efeitos da pressão osmótica e da temperatura da alimentação sobre o teor de sólidos do suco concentrado, mantendo-se a velocidade de escoamento para ambas soluções em $25,2 \text{ cm s}^{-1}$.

Em relação ao teor de sólidos solúveis do suco, quanto maior o fluxo de água obtido, maior o teor de sólidos do produto concentrado. Observou-se que todas as variáveis tiveram influência no teor de sólidos do produto, sobretudo a pressão osmótica, que apresentou efeito quadrático. O motivo provável desse comportamento deve seguir a mesma justificativa do comportamento do fluxo de água, i.e., maiores gradientes de concentração promoveram um maior fator de concentração no suco.

A temperatura também apresentou um efeito quadrático para o teor de sólidos solúveis, além disso, pela análise da superfície pode-se notar que a tendência de aumento do teor de sólidos ocorre com o uso de temperaturas próximas a do ponto central. Adicionalmente, no modelo proposto observa-se uma interação entre a pressão osmótica da solução osmótica e a velocidade do escoamento. Esse comportamento pode ser verificado pela análise das curvas de nível que sugere que velocidades mais baixas associadas com altos valores de pressão osmótica, resultam em um maior teor de sólidos no produto concentrado. Isso ocorre principalmente devido ao fenômeno de polarização por concentração externa que ocorre quando a velocidade do escoamento é baixa, ou seja, se estabelece uma camada limite

que não é rapidamente misturada, reduzindo a força motriz efetiva do processo de OD. Esse efeito é minimizado pelo aumento da pressão osmótica da solução osmótica, que resulta em um aumento da força motriz global.

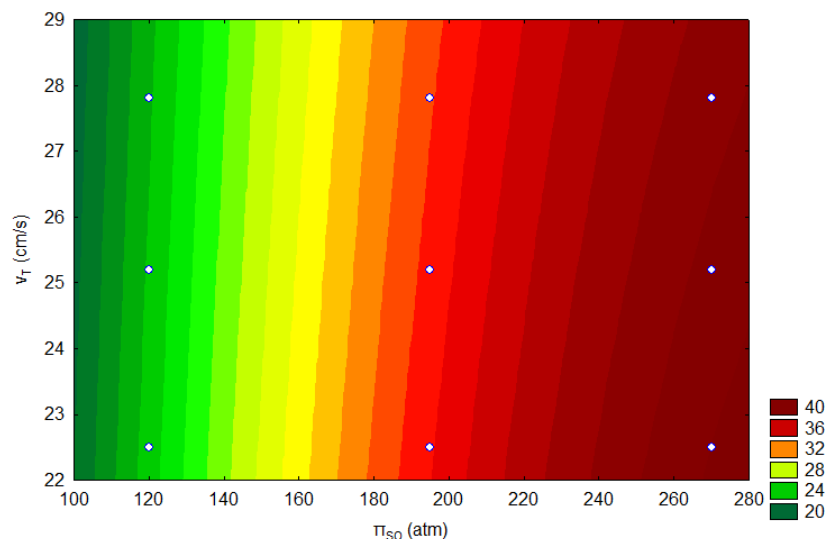


Figura 4.11 – Curvas de nível mostrando os efeitos da pressão osmótica e da velocidade do escoamento sobre o teor de sólidos do suco concentrado, mantendo-se a temperatura da corrente de alimentação em 20 °C. A temperatura da solução osmótica foi mantida em 20 °C.

4.5 Concentração do suco de uva por OD e evaporação

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes ao experimento de concentração do suco de uva e análise do produto em seus aspectos de qualidade e teor de compostos bioativos.

Após a modelagem estatística e análise das superfícies de resposta, optou-se por não realizar a otimização do processo, pois testes preliminares com a função “desejabilidade” do software Statistica mostraram que o limite superior de cada variável seria o ponto de otimização. Dessa forma, foi escolhido não considerar o ponto como ótimo, pois isso indica uma tendência das respostas de se alterarem aumentando a faixa de análise, fato que não seria possível devido a limitações de solubilidade do agente osmótico. Além disso, foi determinado operar o sistema a baixas temperaturas a fim de manter as características do produto em relação a compostos termolábeis.

O tratamento experimental 8 do planejamento foi a que apresentou o maior fluxo de água ($19,1 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) e o menor fluxo inverso de soluto ($2,16 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$), com π_{SO} igual a 270 atm, T_{SA} de 20°C e v_{T} de $27,8 \text{ cm.s}^{-1}$. Esse experimento foi realizado em duplicata, sendo realizada a análise do produto após sua reconstituição, a fim de comparar com os experimentos de evaporação e o experimento combinado de osmose direta seguido de evaporação.

4.5.1 Osmose Direta

Na Figura 4.12 está apresentado o comportamento do fluxo de água durante a etapa de concentração por osmose direta do suco de uva; o experimento foi conduzido durante 5 h, conforme descrito anteriormente.

A concentração de sólidos ao final das 5 h de processo foi de $43,6 \pm 1,3^{\circ}\text{Brix}$. O valor obtido obedece a instrução normativa nº 49 de 26 de setembro de 2018, que diz que suco concentrado é a bebida submetida a processo físico a fim de elevar em pelo menos 50 % seu teor de sólidos original. No entanto, o suco, para ser conservado sem a necessidade de aditivos ou outros processos rigorosos de conservação deve ter um teor mínimo de sólidos solúveis de 55°Brix (VENTURINI FILHO, 2010). O valor desejável de concentração não foi obtido apenas pelo processo de osmose direta, o que sugere que o tempo de processo deveria ser maior, no entanto, surgiram limitações físicas para que o processo fosse operado por um tempo maior. A principal limitação foi a acentuada queda do fluxo no final do processo. A essa queda, além dos efeitos inerentes ao processo, como a polarização e o fouling, podemos associar a redução de volume da alimentação e formação de espuma, que ocasionou dificuldade de bombeamento da solução.

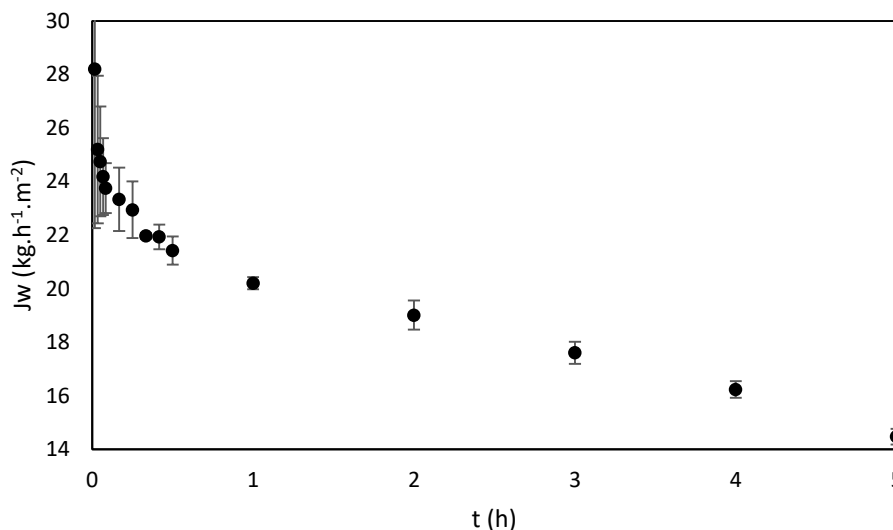


Figura 4.12 – Fluxo de água durante o processo de concentração de suco de uva por osmose direta utilizando as seguintes condições: $v_T = 27,8 \text{ cm.s}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, solução osmótica de NaCl com $\pi = 270 \text{ atm}$, alimentação contendo suco de uva integral.

No início do processo verifica-se um rápido decréscimo do fluxo de água que se deve à formação da camada polarizada de concentração e ao *fouling* causado pelas interações entre os componentes do suco e o material da membrana. Como o suco de uva é uma bebida rica em carboidratos de origem vegetal, como a pectina, e alguns açúcares, estudos apontaram que a pectina pode reagir com o ácido tartárico presente no suco de uva e formar uma camada de gel sobre a membrana (HATZIANTONIOU & HOWELL, 2002; SANT'ANNA, 2013). Um segundo momento de redução do fluxo de água pode ser observado ao longo do processo, até o final do experimento; essa redução ocorreu devido à concentração do suco e consequente redução da força motriz efetiva pelo aumento da pressão osmótica do suco. O aumento da concentração causa modificações nas propriedades de transporte do suco, como a viscosidade e a difusividade mássica, reduzindo o coeficiente de transferência de massa e causando constante redução do fluxo de água. Além disso, com o aumento da concentração os fenômenos de polarização por concentração e *fouling* também são acentuados.

O comportamento do fluxo de água e das propriedades do suco de uva ao longo do processo de concentração poderiam se tornar uma barreira tecnológica para o processo de osmose direta como etapa de concentração na indústria. Nayak e colaboradores (2011), no entanto, estudaram o processo de concentração do suco de uva por osmose direta operando por ciclos. O fluxo de água durante os ciclos apresentou comportamento

semelhante ao do presente estudo, no entanto após cada etapa de limpeza o fluxo voltava a aumentar, resultando em um produto com um teor de sólidos bastante superior.

O fluxo inverso de sal no processo foi de $3,19 \pm 1,4 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, que foi o menor fluxo de soluto obtido entre todos os tratamentos do planejamento experimental. O valor, embora baixo, sugere o uso de testes quantitativos para o teor de sódio. A análise do suco de uva reconstituído após o processo de concentração por OD está apresentada na Tabela 4.4, que será discutida juntamente com os resultados da evaporação.

Os resultados da primeira etapa de concentração usando apenas osmose direta elucidaram a necessidade do uso de outros processos físicos ou outros modos de operação do sistema para conseguir a concentração desejada. Dessa forma, foram feitos experimentos usando a evaporação como única etapa de concentração e como etapa final após uma pré concentração utilizando osmose direta.

4.5.2 Evaporação

A primeira etapa do experimento foi conduzida com o intuito de comparar os métodos térmico e não térmico até o suco atingir aproximadamente a mesma concentração final nos dois processos. Na Figura 4.13 está apresentada a evolução do teor de sólidos solúveis do suco em função do tempo durante o processo de evaporação.

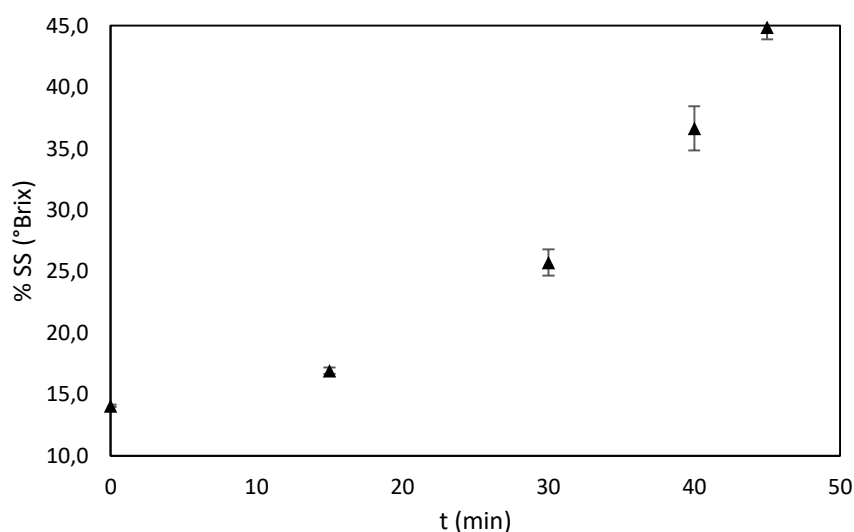


Figura 4.13 – Teor de sólidos do suco de uva em função do tempo de concentração por evaporação (1). Condições do processo: $T = 90^{\circ}\text{C}$ e vácuo de 450 mmHg.

Pela análise da Figura 4.13, observa-se que rapidamente ocorre o aumento do teor de sólidos do produto, uma vez que o vácuo permite a rápida evaporação do solvente. O tempo para atingir a concentração obtida na etapa de OD foi de aproximadamente 50 minutos. Dessa forma, é possível destacar que o processo de evaporação é capaz de concentrar produtos de forma muito mais rápida devido ao uso de altas temperaturas.

Alguns problemas operacionais que afetam a evaporação podem diminuir a eficiência do processo com o passar do tempo, sobretudo a elevação do ponto de ebulição, que ocorre devido à concentração de solutos não voláteis no produto. Além disso, quanto mais concentrado o produto no interior do evaporador, maior sua viscosidade, ou seja, o escoamento ou agitação do produto fica prejudicada, reduzindo o número de Reynolds. Essa redução provoca uma diminuição gradual do coeficiente de transferência de calor, fazendo com que mais energia seja necessária para evaporar o líquido. Como o suprimento de energia nos evaporadores usualmente é constante (vapor ou água quente), a tendência é que o coeficiente global de troca de calor diminua com o tempo de operação e o produto leve mais tempo para ser concentrado (FELLOWS, 2018; HELDMAN, 2018).

Na Tabela 4.4 está apresentado o resultado da caracterização físico química do suco concentrado por evaporação (1) até aproximadamente 44°Brix, também após sua reconstituição, juntamente com os resultados da caracterização do suco reconstituído após concentração por OD, conforme mencionado anteriormente.

A análise de variância e o teste de Tukey foram realizados para verificar diferenças estatísticas entre os dois tratamentos e avaliar se a técnica de osmose direta mantém as características de qualidade do produto frente ao método de evaporação.

Os parâmetros sólidos solúveis e pH não apresentaram diferença estatística para os dois processos empregados, sendo que a reconstituição ao teor de sólidos original foi conseguida por diluição do suco até que apresentasse o mesmo teor de sólidos determinado para o suco integral.

O valor da condutividade elétrica foi bastante diferente e apresentou diferença estatística no produto da osmose direta. O principal motivo para isso foi a migração de sal da solução osmótica para o suco. Além disso, ocorreu um aumento de aproximadamente 23 % da condutividade elétrica quando foi realizada a reconstituição por adição de água destilada. Isso pode ser explicado pela presença de alguns íons na água adicionada, o que é plausível, uma vez que, na prática, quando o consumidor reconstituir o produto, o fará com água potável, que apresenta mais íons que a água destilada. O aumento de condutividade

elétrica não deve ser responsável pelo aumento do teor de sódio acima de limites clínicos aceitáveis.

Tabela 4.4 – Caracterização do suco integral e reconstituído após concentração por evaporação (1) e após OD.

Parâmetro	Integral	OD	Evaporação(1)
% SS (°Brix)	15,5 ± 0 ^a	15,4 ± 0,11 ^a	15,5 ± 0 ^a
pH	3,10 ± 0,1 ^a	3,10 ± 0,09 ^a	3,13 ± 0,07 ^a
k (µS.cm ⁻¹)	2189 ± 34 ^a	5205 ± 340 ^b	2996 ± 181 ^a
Acidez Titulável (g Ác Tartárico/100mL)	0,99 ± 0,03 ^a	0,901 ± 0,08 ^b	0,737 ± 0,03 ^c
AMT (mg C3G.L ⁻¹)	111 ± 5,5 ^a	105 ± 6,3 ^a	94,2 ± 2,4 ^b
Fenólicos Totais (mg AG.L ⁻¹)	2,0 ± 0,2 ^a	2,0 ± 0,18 ^a	1,3 ± 0,2 ^b
L*	3,96 ± 0,63 ^a	3,19 ± 0,41 ^{ab}	2,65 ± 1,1 ^b
a*	1,91 ± 0,13 ^a	2,08 ± 0,13 ^a	1,87 ± 0,27 ^a
b*	- 1,06 ± 0,39 ^a	- 0,81 ± 0,15 ^a	- 0,59 ± 0,44 ^a
ΔE ₉₄ *	-	0,78 ± 0,42	2,2 ± 0,32

Legenda: k – condutividade elétrica; SS – sólidos solúveis AMT - antocianinas monoméricas totais e é expresso em termos da cianidina-3-glucosídeo (C3G); AG – ácido gálico. Resultados são os valores médios de dois experimentos independentes (média ± desvio padrão); médias na mesma linha com sobrescritos diferentes apresentam diferença significativa entre si (p < 0,05).

No estudo de Babu e colaboradores (2006), o processo de osmose direta não afetou a acidez do suco de abacaxi reconstituído. No entanto, no presente trabalho, o valor da acidez titulável foi estatisticamente diferente para os dois processos em relação ao valor para o suco integral. Na osmose direta pode ter ocorrido permeação de outros compostos capazes de difundir através da estrutura densa e do suporte, além da água. Por outro lado, no processo de evaporação supõe-se uma perda de compostos voláteis por degradação térmica durante o processo que podem ser parcialmente responsáveis pela acidez.

A concentração de compostos fenólicos diminuiu em aproximadamente 35 % após o processo de evaporação em relação ao suco integral. Para o processo de OD o suco reconstituído não apresentou diferença estatística na concentração de compostos fenólicos em relação ao suco integral. Assim, podemos observar o potencial dos processos com membranas no que se refere à manutenção de componentes bioativos. Dentre os compostos fenólicos presentes na uva, as antocianinas recebem o principal destaque no que diz respeito ao processamento pelo uso do calor.

O teor de antocianinas totais no suco concentrado por osmose direta foi mantido e não apresentou diferença significativa em relação ao suco integral. Tal fato, provavelmente, se deve à operação em baixas temperaturas, que mostrou ser benéfica para as antocianinas. Por outro lado, o processo de evaporação diminuiu em média 16 % do teor original de antocianinas presentes no suco integral. Em alguns estudos foi mostrado que o calor possui efeito negativo na estabilidade desse pigmento (BHASKARAN & MEHTA, 2006; PETROTOS & LAZARIDES, 2001). Durante o aquecimento são esperadas altas taxas de degradação devido à reatividade acentuada desses compostos. No estudo de Del Pozo-Insfran e colaboradores (2006) foi observada uma perda de 24 % de antocianinas durante a pasteurização HTST do suco. Além disso, o calor pode diminuir as propriedades funcionais das antocianinas, conforme reportado por Sadilova e colaboradores (2007), que observaram redução da atividade antioxidante das antocianinas quando os frutos eram submetidos a algum processo térmico.

Além disso, Danişman e colaboradores (2015) realizaram um estudo cinético da degradação de antocianinas e da atividade antioxidante durante o processamento térmico de suco de uva de diferentes variedades, incluindo a temperatura utilizada no presente estudo (90 °C). Os autores encontraram altos valores de energia de ativação para algumas variedades, o que indica grande sensibilidade das antocianinas em relação a altas temperaturas, corroborando com o efeito de redução observado no presente estudo. Além disso, os autores observaram uma redução branda da capacidade antioxidante ao longo do tempo nas temperaturas estudadas. Nesse caso, espera-se que o produto obtido pelo processo de osmose direta também mantenha também sua atividade antioxidante, sendo que este parâmetro pode ser avaliado em estudos futuros.

Os parâmetros de cor avaliados não apresentaram diferença significativa, à exceção do valor da luminosidade que sofreu uma pequena redução no processamento por calor. Provavelmente a redução se deve à degradação dos pigmentos sensíveis como as antocianinas que conferem cor ao suco de uva. As diferenças de cor entre as amostras de suco podem ser detectadas a olho nu quando o ΔE_{94}^* , que é recomendado pelo CIE para uso industrial, é maior que 3,0 (Melgosa et al., 2001). Uma vez que os valores de ΔE_{94}^* para ambas as amostras (evaporação e OD) foram encontrados abaixo de 3,0, nenhuma diferença visual de cor deve ser notada.

4.6 Processo de Concentração Combinado: Osmose Direta + Evaporação

A segunda etapa do experimento foi realizada a fim de se obter um produto que pudesse ser considerado concentrado e com suas características de preservação mantidas. Dessa forma, foi realizado um experimento de concentração por OD, utilizando as condições experimentais definidas na seção 4.4 ($\pi_{SO} = 270$ atm, $T_{SA} = 20^{\circ}\text{C}$ e $v_T = 27,8$ cm.s⁻¹), como etapa de pré concentração, e o produto obtido do processo foi levado ao evaporador até atingir a elevação mínima desejada em seu teor de sólidos. Além disso, foi realizado um experimento de evaporação nas mesmas condições do anterior para fins de comparação.

Na Figura 4.14 está apresentada a evolução com o tempo do teor de sólidos durante a evaporação (2) do suco de uva.

Através da análise do gráfico pode-se observar que o teor de sólidos atingiu o mínimo necessário para que o suco consiga manter seus aspectos de conservação pela redução da atividade de água, em aproximadamente uma hora.

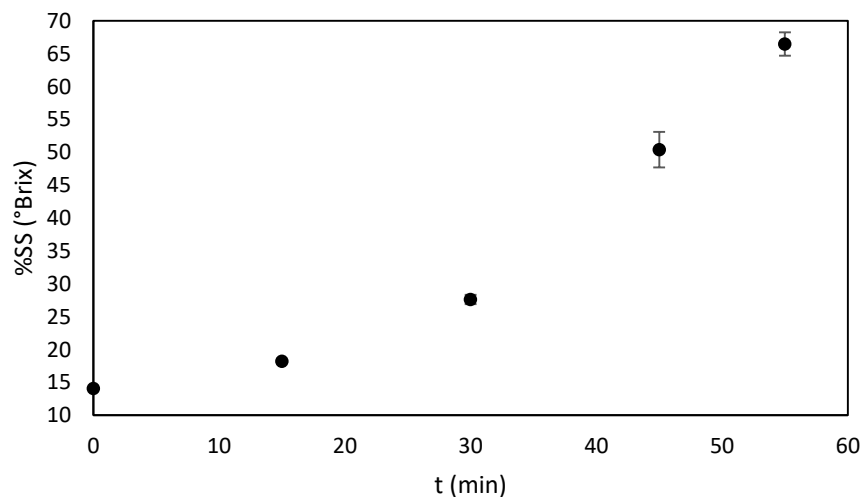


Figura 4.14 – Teor de sólidos do suco de uva em função do tempo de concentração por evaporação (2). Condições do processo: $T = 90^{\circ}\text{C}$ e vácuo de 450 mmHg.

À medida que o produto se tornava concentrado sua viscosidade aumentou, a temperatura de ebulição do suco também, conforme mencionado anteriormente. Isso mostra que, se fosse necessário obter um produto com maiores concentrações ou menores tempos de processo seria necessária uma alteração no vácuo do sistema. Como os evaporadores industriais operam a uma pressão constante em cada um de seus efeitos, optou-se por manter as mesmas condições em ambos os experimentos de evaporação.

Na Figura 4.15 podemos observar o comportamento do fluxo de água e do teor de sólidos durante o experimento combinado de OD + evaporação.

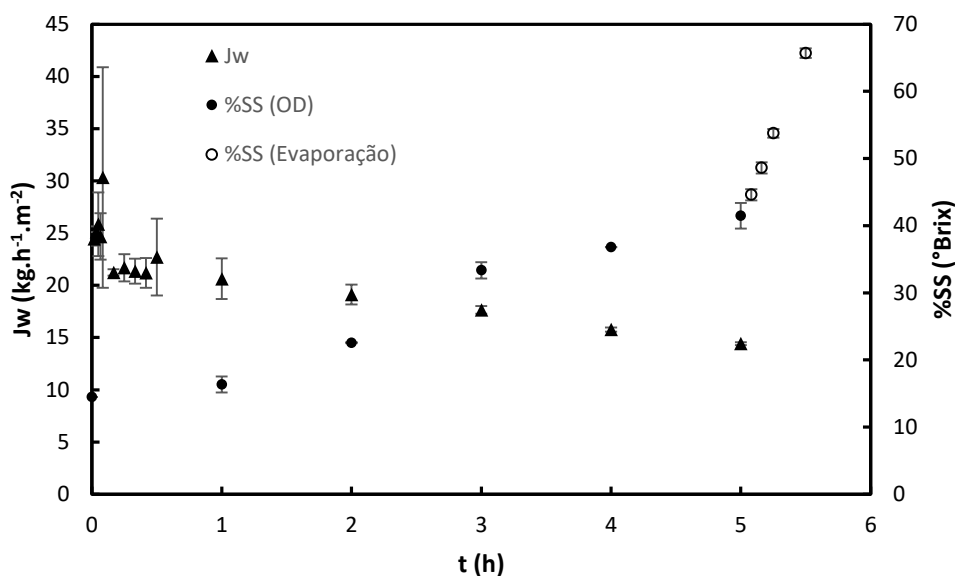


Figura 4.15 – Fluxo de água e teor de sólidos do suco de uva durante o experimento combinado de OD + evaporação.

O fluxo de água apresentou comportamento semelhante ao experimento 8, indicando uma tendência de redução com o tempo de processo. Não ficou evidenciado que o processo atingiu o estado estacionário, indicando uma tendência de uma maior redução no fluxo devido ao processo de concentração. Novamente, essa redução do fluxo se deve ao aumento de concentração que tem como consequência alterações na viscosidade e nas outras propriedades de transporte das soluções, como também pelos fenômenos de polarização por concentração e *fouling*, possivelmente ocasionado por polissacarídeos presentes nos tecidos vegetais (HATZIANTONIOU & HOWELL, 2002; SANT'ANNA, 2013)

Por outro lado, o teor de sólidos aumentou de modo semelhante ao do experimento 8 de osmose direta, evidenciando a reprodutibilidade do processo. Durante as primeiras 5 h de experimento, correspondentes à concentração por osmose direta, o teor de sólidos atingiu 41,5°Brix. Após, em 30 minutos o suco atingiu a concentração final desejada de 65,7 °Brix. Na Tabela 4.5 está apresentada a caracterização do suco reconstituído, comparando o processo de concentração exclusivamente por evaporação e o processo de concentração combinado, osmose direta seguida de evaporação.

Os dados da Tabela demonstram que o pH do suco não sofreu variação significativa, ficando dentro do valor esperado para sucos de frutas. A condutividade elétrica apresentou diferença estatística nas três amostras. A diferença em relação ao suco evaporado pode ser atribuída a erros de medida ou variabilidade do eletrodo na leitura. Entretanto, no processo combinado ocorreu aumento significativo dos valores da condutividade elétrica, principalmente devido ao fluxo inverso de soluto que afeta o processo de osmose direta.

A acidez titulável total do suco apresentou diferença significativa em relação ao suco integral, mas não variou significativamente entre os dois processos de concentração, mostrando que o processo de concentração reduz a acidez titulável. No experimento descrito na seção anterior verificou-se que o processo de osmose direta reduziu um pouco a acidez, mas o processo térmico provocou reduções maiores. Sendo assim, é possível dizer que a redução provocada no experimento combinado se deve principalmente ao tempo que o suco permaneceu no evaporador.

O teor de antocianinas sofreu redução significativa em ambos os processos quando comparado ao suco integral, mas não apresentou diferença significativa entre os tratamentos. Isso sugere que as antocianinas são bastante termolábeis, sendo suficiente pouco tempo no evaporador para que ocorra sua degradação. No processo de evaporação, em que o tempo de residência no evaporador foi de 1 h ocorreu degradação semelhante ao processo combinado, em que o suco permaneceu no evaporador por 30 minutos. Esse resultado sugere que o efeito do calor sobre as antocianinas tenha ocorrido em concentrações abaixo de 50°Brix. De acordo com Fennema (2010) o açúcar, quando em concentrações elevadas, possui efeito estabilizador sobre as antocianinas. Esse efeito se deve ao impedimento do ataque nucleofílico da água ao cátion flavilium pela redução da atividade de água, que possivelmente ocorreu nas altas concentrações, superiores a 50 °Brix atingidas durante a evaporação.

Os compostos fenólicos sofreram degradação significativa apenas no experimento por evaporação. No experimento combinado seu teor foi mantido semelhante ao do suco integral. Esse resultado demonstra que existem outros fenólicos além das antocianinas que não são tão sensíveis ao calor e, portanto, a redução do teor de compostos fenólicos total não foi significativa. Uma possibilidade para uma análise mais exata seria a determinação do perfil de compostos presentes no suco e a quantificação dos majoritários. Assim, poderia ser avaliada de uma forma melhor a perda que ocorreu em cada processo. O fato de ter ocorrido pouca degradação dos compostos fenólicos pode ser um indicativo que

o suco de uva não perdeu algumas de suas propriedades funcionais, como o poder antioxidante que se deve à presença de diversos ácidos fenólicos, incluindo os estilbenos. Sobre estes sabe-se que possuem boas propriedades bioativas, sobretudo o resveratrol, que é o principal representante deste grupo, sendo alvo de diversos estudos devido às suas propriedades funcionais (CROZIER et al., 2009 & WANG, Yan et al., 2002).

Tabela 4.5 – Caracterização do suco integral e reconstituído após concentração por evaporação (2) e experimento combinado de OD + evaporação.

Parâmetro	Integral	Evaporação (2)	Combinado (OD+ Evap)
% SS (°Brix)	15,5 ± 0 ^a	15,4 ± 0,13 ^a	15,5 ± 0,16 ^a
pH	3,10 ± 0,1 ^a	3,12 ± 0,02 ^a	3,12 ± 0 ^a
k (µS.cm ⁻¹)	2189 ± 34 ^a	2473 ± 247 ^b	4804 ± 29 ^c
Acidez Titulável (g Ác Tartárico/100mL)	0,99 ± 0,03 ^a	0,79 ± 0,04 ^b	0,78 ± 0,04 ^b
AMT (mg C3G.L ⁻¹)	111 ± 5,5 ^a	75,4 ± 1,1 ^b	80,3 ± 1,1 ^b
Fenólicos Totais (mg AG.L ⁻¹)	2,0 ± 0,2 ^a	1,4 ± 0,1 ^b	2,1 ± 0,1 ^a
L*	3,96 ± 0,63 ^a	1,73 ± 0,09 ^b	4,02 ± 1,1 ^a
a*	1,91 ± 0,13 ^a	2,11 ± 0,05 ^b	2,08 ± 0,15 ^{ab}
b*	- 1,06 ± 0,39 ^a	-0,848 ± 0,08 ^a	-0,943 ± 0,22 ^a
ΔE ₉₄ *	-	2,13 ± 0,52	0,92 ± 0,53

Legenda: k – condutividade elétrica; SS – sólidos solúveis AMT - antocianinas monoméricas totais e é expresso em termos da cianidina-3-glucosídeo (C3G); AG – ácido gálico. Resultados são os valores médios de dois experimentos independentes (média ± desvio padrão); médias na mesma linha com sobrescritos diferentes apresentam diferença significativa entre si (p < 0,05).

Os parâmetros colorimétricos não apresentaram variações significativas de maneira geral e, quando ocorreu, foi devido à grande variabilidade ocorrida durante as determinações no colorímetro. O parâmetro de luminosidade do suco evaporado sofreu uma redução significativa, mas não acarretou diferenças de cor visíveis a olho nu que pudessem impactar na qualidade visual do produto final, uma vez que os valores calculados de ΔE₉₄* foram todos menores do que 3,0, indicando que a diferença de cor é desprezível (MELGOSA et al., 2001).

5 Conclusões e Sugestões para Estudos Futuros

Os resultados obtidos nesse estudo mostraram que o suco está de acordo com a legislação no que diz respeito aos parâmetros físico-químicos avaliados. A utilização do planejamento experimental na construção dos modelos estatísticos e na avaliação dos efeitos das variáveis nas respostas do processo se mostrou uma ferramenta satisfatória, uma vez que foi possível reduzir o número de testes necessários para estabelecer as melhores condições de processo. Além disso, embora não tenha se atingido o grau de otimização desejado, foi possível avaliar os efeitos das variáveis através de modelos com bons coeficientes de determinação ($R^2 \sim 1$). Efeitos quadráticos em relação à pressão osmótica da solução de NaCl foram observados, sugerindo que é possível variar o grau de concentração obtido de forma significativa manipulando este parâmetro. Entretanto, devido a limitações de solubilidade, a faixa estabelecida e testada sugere que o ponto de otimização está em uma região além do limite físico atingível. Esse resultado foi importante na escolha do experimento que apresentou melhor desempenho. Outro importante resultado obtido foi a dualidade do efeito da velocidade do escoamento. Embora altas velocidades sejam responsáveis por dispersar mais rapidamente a camada limite de concentração, aumentando o fluxo de água, elas também desfazem as camadas de soluto próximas à superfície, gerando um incremento instantâneo no gradiente de concentração, aumentando a taxa de difusão do soluto no sentido da solução de alimentação para algumas faixas de pressão osmótica estudadas. Em relação à temperatura, obteve-se também um efeito quadrático. No entanto, a análise das curvas de nível sugere que a melhor temperatura seria em torno daquela do ponto central. Esse resultado é importante, pois permite o uso de temperaturas baixas durante o processo, o que representa uma vantagem em relação aos processos convencionais de concentração.

A principal desvantagem apontada para o processo de osmose direta foi que com o tempo de processamento, a solução é concentrada o que pode alterar propriedades importantes para o transporte de água, sal e outros compostos presentes no suco, como a viscosidade e a difusividade mássica, dificultando a obtenção de um produto com concentração final que atenda às necessidades de conservação do produto por concentração. Isso fortalece a necessidade do uso dos processos envolvendo calor, mas induz à busca por alternativas de processamento, como, por exemplo, a combinação de processos.

A evaporação mostrou que para uma mesma concentração final em relação ao processo osmótico, a degradação de compostos bioativos é significativamente diferente e maior, como esperado para processos que utilizam calor. Sendo assim, o processo de osmose direta atende a proposta de manter as características funcionais do produto integral.

O processo combinado mostrou uma maior retenção dos fatores de qualidade e de compostos bioativos, uma vez que uma degradação significativa de compostos fenólicos foi observada apenas no experimento que usou evaporação como único método. Já as antocianinas apresentaram degradação semelhante no experimento de evaporação e no experimento combinado, sugerindo que a alta concentração de açúcares a partir de determinado momento começa a ter efeitos protetores para esses compostos.

Dessa forma, podemos observar que existe viabilidade técnica para a utilização do processo de osmose direta e que o mesmo apresenta vantagem como etapa de pré concentração.

A fim de elucidar e complementar alguns pontos que não foram contemplados neste estudo sugere-se a avaliação dos aspectos apresentados a seguir.

- Alternativas de agentes osmóticos como xaropes, soluções de açúcares, sais de cálcio, gomas, soluções proteicas concentradas e sorbitol que possam fornecer boa pressão osmótica e não alterem negativamente as características do produto.
- Estudo do potencial funcional do produto, avaliando sua capacidade antioxidante.
- Realização de análises mais avançadas como a medição do teor de sódio no produto final por espectroscopia de absorção atômica, para uma determinação mais exata e precisa do fluxo inverso de soluto e uma melhor caracterização do produto final.
- Comparação ou combinação do método com outras tecnologias de concentração, como a concentração por congelamento e a osmose inversa.
- Desenvolvimento de membranas com outros materiais e características adequadas para melhorar o desempenho do processo.
- Realizar análise sensorial para identificar diferenças entre os produtos obtidos pelos diferentes métodos de concentração
- Recuperação da solução osmótica ou seu descarte, que gera grandes volumes de efluentes.
- Estudos de viabilidade econômica para implantação do processo.

Referências

AKHTAR, Aanisha et al. Sugarcane juice concentration using a novel aquaporin hollow fiber forward osmosis membrane. *Food and Bioproducts Processing*, v. 126, p. 195-206, 2021¹.

AKHTAR, Aanisha et al. Modelling, experimental validation and process design of forward osmosis process for sugarcane juice concentration. *LWT*, v. 141, p. 110852, 2021².

ALBISHI, Tasahil et al. Antioxidant, anti-inflammatory and DNA scission inhibitory activities of phenolic compounds in selected onion and potato varieties. *Journal of Functional Foods*, v. 5, n. 2, p. 930-939, 2013.

AMBROSI, Alan et al. Impact of osmotic agent on the transport of components using forward osmosis to separate ethanol from aqueous solutions. *AIChE Journal*, v. 63, n. 10, p. 4499-4507, 2017.

AMBROSI, Alan et al. Transport of components in the separation of ethanol from aqueous dilute solutions by forward osmosis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 8, p. 2967-2975, 2018.

AMBROSI, Alan et al. Beer dealcoholization by forward osmosis diafiltration. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v. 63, p. 102371, 2020.

AMIN, R.; RAHMAN, S. S.; HOSSAIN, M.; CHOUDHURY, N. Physicochemical and Microbiological qualities' assessment of popular Bangladeshi mango fruit juices. *The open microbiology journal*, v. 12, p. 135–147, 2018.

AN, Xiaochan et al. Continuous juice concentration by integrating forward osmosis with membrane distillation using potassium sorbate preservative as a draw solute. *Journal of membrane science*, v. 573, p. 192-199, 2019.

ANANGA, Anthony et al. Production of anthocyanins in grape cell cultures: a potential source of raw material for pharmaceutical, food, and cosmetic industries. *The Mediterranean genetic code-grapevine and olive*, p. 247-287, 2013.

ANDRETTA, Rafaela et al. Development and characterization of pH-indicator films based on cassava starch and blueberry residue by thermocompression. *Food hydrocolloids*, v. 93, p. 317-324, 2019.

ARTEMI, Anna et al. Pilot scale concentration of cheese whey by forward osmosis: A short-cut method for evaluating the effective pressure driving force. *Separation and Purification Technology*, v. 250, p. 117263, 2020.

ASTM D2244-07, Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007.

AYDINER, Coskun et al. A novel implementation of water recovery from whey: "Forward–reverse osmosis" integrated membrane system. *Desalination and Water Treatment*, v. 51, n. 4-6, p. 786-799, 2013.

BABU, B.R.; Rastogi, N.K.; Raghavarao, K.S.M.S. (2006) Effect of process parameters on transmembrane flux during direct osmosis. *Journal of Food Engineering*, 280: 185–194.

BAKER, Richard W. *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons, 2012.

BALASUNDRAM, Nagendran; SUNDRAM, Kalyana; SAMMAN, Samir. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food chemistry*, v. 99, n. 1, p. 191-203, 2006.

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

BHASKARAN, Sunil; MEHTA, Sevanti. Stabilized anthocyanin extract from *Garcinia indica*. U.S. Patent n. 7,261,769, 28 ago. 2007.

BRASIL. Complementação dos padrões de identidade e qualidade do vinho e dos derivados da uva e do vinho (Instrução Normativa nº 14, de 8 de fevereiro de 2018). *Diário Oficial da União*, 2018.

BRASIL. Decreto nº 6.871, de 4 de junho de 2009. Regulamento da Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994, sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de bebidas.

BRAVO, Laura. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. *Nutrition reviews*, v. 56, n. 11, p. 317-333, 1998.

BROWNMILLER, Cindi; HOWARD, L. R.; PRIOR, R. L. Processing and storage effects on monomeric anthocyanins, percent polymeric color, and antioxidant capacity of processed blueberry products. *Journal of food science*, v. 73, n. 5, p. H72-H79, 2008.

BURDULIS, Deividas et al. Comparative study of anthocyanin composition, antimicrobial and antioxidant activity in bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.) and blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.) fruits. *Acta poloniae pharmaceutica*, v. 66, n. 4, p. 399-408, 2009.

CARVALHO, Fabiano B. et al. Anthocyanins suppress the secretion of proinflammatory mediators and oxidative stress, and restore ion pump activities in demyelination. *The Journal of nutritional biochemistry*, v. 26, n. 4, p. 378-390, 2015.

CATH, T. Y., Childress, A. E., & Elimelech, M. (2006). Forward osmosis: principles, applications, and recent developments. *Journal of membrane science*, 281(1-2), 70-87.

CATH, Tzahi Y. et al. Standard methodology for evaluating membrane performance in osmotically driven membrane processes. *Desalination*, v. 312, p. 31-38, 2013.

CHANDRASEKHAR, J.; RAGHAVARAO, K. S. M. S. Separation and concentration of anthocyanins from Jamun: An integrated process. *Chemical Engineering Communications*, v. 202, n. 10, p. 1368-1379, 2015.

CHANG, Raymond. *Físico-Química-: Para as Ciências Químicas e Biológicas*. (Vol. 1) AMGH Editora, 2009.

CHANUKYA, B. S.; RASTOGI, Navin K. A comparison of thermal processing, freeze drying and forward osmosis for the downstream processing of anthocyanin from rose petals. *Journal of Food Processing and Preservation*, v. 40, n. 6, p. 1289-1296, 2016.

CHANUKYA, B. S.; RASTOGI, Navin K. Ultrasound assisted forward osmosis concentration of fruit juice and natural colorant. *Ultrasonics sonochemistry*, v. 34, p. 426-435, 2017.

CHEN, George Q. et al. A pilot scale study on the concentration of milk and whey by forward osmosis. *Separation and Purification Technology*, v. 215, p. 652-659, 2019.

CHEN, Pei-Ni et al. Mulberry anthocyanins, cyanidin 3-rutinoside and cyanidin 3-glucoside, exhibited an inhibitory effect on the migration and invasion of a human lung cancer cell line. *Cancer letters*, v. 235, n. 2, p. 248-259, 2006.

CHOWDHURY, Maqsd R.; MCCUTCHEON, Jeffrey R. Elucidating the impact of temperature gradients across membranes during forward osmosis: Coupling heat and mass transfer models for better prediction of real osmotic systems. *Journal of Membrane Science*, v. 553, p. 189-199, 2018.

CROZIER, Alan; JAGANATH, Indu B.; CLIFFORD, Michael N. Dietary phenolics: chemistry, bioavailability and effects on health. *Natural product reports*, v. 26, n. 8, p. 1001-1043, 2009.

DANIŞMAN, G.; ARSLAN, Esra; TOKLUCU, Ayşegül Kirca. Kinetic analysis of anthocyanin degradation and polymeric colour formation in grape juice during heating. *Czech Journal of Food Sciences*, v. 33, n. 2, p. 103-108, 2015.

DA SILVA, Juliana Kelly et al. Bioactive compounds of juices from two Brazilian grape cultivars. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 96, n. 6, p. 1990-1996, 2016.

DE CAMARGO, Adriano Costa et al. Low molecular weight phenolics of grape juice and winemaking byproducts: antioxidant activities and inhibition of oxidation of human low-density lipoprotein cholesterol and DNA strand breakage. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 62, n. 50, p. 12159-12171, 2014.

DECENDIT, Alain et al. Malvidin-3-O- β glucoside, major grape anthocyanin, inhibits human macrophage-derived inflammatory mediators and decreases clinical scores in arthritic rats. *Biochemical Pharmacology*, v. 86, n. 10, p. 1461-1467, 2013.

DEL POZO-INSFRAN, David; BALABAN, Murat O.; TALCOTT, Stephen T. Enhancing the retention of phytochemicals and organoleptic attributes in muscadine grape juice through a combined approach between dense phase CO₂ processing and copigmentation. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 54, n. 18, p. 6705-6712, 2006.

DING, Wande et al. Highly permeable and stable forward osmosis (FO) membrane based on the incorporation of Al₂O₃ nanoparticles into both substrate and polyamide active layer. *RSC Advances*, v. 7, n. 64, p. 40311-40320, 2017.

FELLOWS, Peter J. *Tecnologia do Processamento de Alimentos-: Princípios e Prática*. Artmed Editora, 2018.

FENNEMA, Owen R.; DAMODARAN, Srnivivasan; PARKIN, K. L. *Química de alimentos de Fennema*. Editorial Acribia, Espanha, 1258p, 2010.

GAI, Jing-Gang et al. An ultrafast water transport forward osmosis membrane: porous graphene. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, n. 11, p. 4023-4028, 2014.

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

GHISELLI, Andrea et al. Antioxidant activity of different phenolic fractions separated from an Italian red wine. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 46, n. 2, p. 361-367, 1998.

GIUSTI, M. Monica; WROLSTAD, Ronald E. Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. *Biochemical engineering journal*, v. 14, n. 3, p. 217-225, 2003.

GORDILLO, Belén et al. Assessment of the color modulation and stability of naturally copigmented anthocyanin-grape colorants with different levels of purification. *Food research international*, v. 106, p. 791-799, 2018.

GRUBER, Mathias F.; ASLAK, Ulf; HÉLIX-NIELSEN, Claus. Open-source CFD model for optimization of forward osmosis and reverse osmosis membrane modules. *Separation and Purification Technology*, v. 158, p. 183-192, 2016.

HABIB, Boaz; FARID, Mohammed. Heat transfer and operating conditions for freeze concentration in a liquid–solid fluidized bed heat exchanger. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 45, n. 8, p. 698-710, 2006.

HAGER, Tiffany J.; HOWARD, Luke R.; PRIOR, Ronald L. Processing and storage effects on monomeric anthocyanins, percent polymeric color, and antioxidant capacity of processed blackberry products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 56, n. 3, p. 689-695, 2008.

HATZIANTONIOU, Dimitris; HOWELL, John A. Influence of the properties and characteristics of sugar-beet pulp extract on its fouling and rejection behaviour during membrane filtration. *Desalination*, v. 148, n. 1-3, p. 67-72, 2002.

HELDMAN, Dennis R.; LUND, Daryl B.; SABLIOV, Cristina (Ed.). *Handbook of food engineering*. CRC press, 2018.

HÉLIX-Nielsen, C. (Ed.). (2012). *Biomimetic membranes for sensor and separation applications*. Springer Science & Business Media.

HIGA, M. et al. Thermal integration of multiple effect evaporator in sugar plant. *Applied Thermal Engineering*, v. 29, n. 2-3, p. 515-522, 2009.

IBARZ, Albert; BARBOSA-CANOVA, GUSTAVO V. *OPERACIONES UNITARIA EN LA INGENIERIA DE LOS ALIMENTOS*. 2005.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos*. 4ª Edição, 1ª Edição Digital, São Paulo: o Instituto, 2008. 1020p.

JAMPANI, Chandrasekhar; RAGHAVARAO, K. S. M. S. Process integration for purification and concentration of red cabbage (*Brassica oleracea* L.) anthocyanins. *Separation and Purification Technology*, v. 141, p. 10-16, 2015.

KAMEI, Hideo et al. Anti-tumor effect of methanol extracts from red and white wines. *Cancer biotherapy & radiopharmaceuticals*, v. 13, n. 6, p. 447-452, 1998.

KANG, Soo-Young et al. Tart cherry anthocyanins inhibit tumor development in ApcMin mice and reduce proliferation of human colon cancer cells. *Cancer letters*, v. 194, n. 1, p. 13-19, 2003.

KECHINSKI, Carolina Pereira et al. Degradation kinetics of anthocyanin in blueberry juice during thermal treatment. *Journal of food science*, v. 75, n. 2, p. C173-C176, 2010.

KHONGNAKORN, W.; YOURAVONG, W. Concentration and recovery of protein from tuna cooking juice by forward osmosis. *J. Eng. Sci. Technol.*, v. 11, p. 962-973, 2016.

KIM, B., Gwak, G., & Hong, S. (2017). Review on methodology for determining forward osmosis (FO) membrane characteristics: Water permeability (A), solute permeability (B), and structural parameter (S). *Desalination*, 422, 5-16.

KIM, David Inhyuk et al. Sustainable dewatering of grapefruit juice through forward osmosis: Improving membrane performance, fouling control, and product quality. *Journal of Membrane Science*, v. 578, p. 53-60, 2019.

KOIDE, Taturou et al. Antitumor effect of anthocyanin fractions extracted from red soybeans and red beans in vitro and in vivo. *Cancer biotherapy & radiopharmaceuticals*, v. 12, n. 4, p. 277-280, 1997.

KONG, Jin-Ming et al. Analysis and biological activities of anthocyanins. *Phytochemistry*, v. 64, n. 5, p. 923-933, 2003.

LACOMBE, Alison et al. The antimicrobial properties of the lowbush blueberry (*Vaccinium angustifolium*) fractional components against foodborne pathogens and the conservation of probiotic *Lactobacillus rhamnosus*. *Food microbiology*, v. 30, n. 1, p. 124-131, 2012.

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

LEE, Jungmin; DURST, Robert W.; WROLSTAD, Ronald E. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: collaborative study. *Journal of AOAC international*, v. 88, n. 5, p. 1269-1278, 2005.

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

LINARES, R. Valladares et al. Impact of spacer thickness on biofouling in forward osmosis. *Water research*, v. 57, p. 223-233, 2014.

LIU, Pengxiao et al. Influence of spacer on rejection of trace antibiotics in wastewater during forward osmosis process. *Desalination*, v. 371, p. 134-143, 2015.

LOEB, S.; BLOCH, M. R. Countercurrent flow osmotic processes for the production of solutions having a high osmotic pressure. *Desalination*, v. 13, n. 2, p. 207-215, 1973.

LOPES, Toni et al. Antocianinas: uma breve revisão das características estruturais e da estabilidade. *Current Agricultural Science and Technology*, v. 13, n. 3, 2007.

MCCUTCHEON, Jeffrey R.; ELIMELECH, Menachem. Influence of membrane support layer hydrophobicity on water flux in osmotically driven membrane processes. *Journal of Membrane Science*, v. 318, n. 1-2, p. 458-466, 2008.

MCCUTCHEON, Jeffrey R.; MCGINNIS, Robert L.; ELIMELECH, Menachem. Desalination by ammonia-carbon dioxide forward osmosis: influence of draw and feed solution concentrations on process performance. *Journal of membrane science*, v. 278, n. 1-2, p. 114-123, 2006.

MENCHIK, Pedro; MORARU, Carmen I. Nonthermal concentration of liquid foods by a combination of reverse osmosis and forward osmosis. Acid whey: A case study. *Journal of Food Engineering*, v. 253, p. 40-48, 2019.

MELGOSA, M. et al. Algunas reflexiones y recientes recomendaciones internacionales sobre evaluación de diferencias de color. *Óptica pura y aplicada*, v. 34, n. 1, p. 1-10, 2001.

MIRANDA, V.; SIMPSON, R. Modelling and simulation of an industrial multiple effect evaporator: tomato concentrate. *Journal of Food Engineering*, v. 66, n. 2, p. 203-210, 2005.

MONDAL, Dibyendu et al. Four-fold concentration of sucrose in sugarcane juice through energy efficient forward osmosis using sea bittern as draw solution. *RSC Advances*, v. 5, n. 23, p. 17872-17878, 2015.

MONTGOMERY, Douglas C.; RUNGER, George C.; CALADO, Verônica. *Estatística Aplicada E Probabilidade Para Engenheiros*. Grupo Gen-LTC, 2016.

MORISON, Ken R.; HARTEL, Richard W. Evaporation and freeze concentration. In: *Handbook of food engineering*. CRC Press, 2006. p. 507-564.

MORRISON, Martine C. et al. Mirtoselect, an anthocyanin-rich bilberry extract, attenuates non-alcoholic steatohepatitis and associated fibrosis in ApoE* 3Leiden mice. *Journal of hepatology*, v. 62, n. 5, p. 1180-1186, 2015.

MULDER, Marcel. *Basic principles of membrane technology*. Springer Science & Business Media, 1996.

NACZK, Marian; SHAHIDI, Fereidoon. Extraction and analysis of phenolics in food. *Journal of chromatography A*, v. 1054, n. 1-2, p. 95-111, 2004.

NARDUZZI, Luca; STANSTRUP, Jan; MATTIVI, Fulvio. Comparing wild American grapes with *Vitis vinifera*: a metabolomics study of grape composition. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 63, n. 30, p. 6823-6834, 2015.

NAYAK, Chetan A.; RASTOGI, Navin K. Forward osmosis for the concentration of anthocyanin from *Garcinia indica* Choisy. *Separation and Purification Technology*, v. 71, n. 2, p. 144-151, 2010.

NAYAK, Chetan A.; VALLURI, Satya Sriram; RASTOGI, Navin K. Effect of high or low molecular weight of components of feed on transmembrane flux during forward osmosis. *Journal of food engineering*, v. 106, n. 1, p. 48-52, 2011.

OBI, Frederick Otunuya; USENU, Ighofimoni Afonughe; OSAYANDE, Julie Osaretin. Prevention of carbon tetrachloride-induced hepatotoxicity in the rat by *H. rosasinensis* anthocyanin extract administered in ethanol. *Toxicology*, v. 131, n. 2-3, p. 93-98, 1998.

PALA, Çiğdem Uysal; TOKLUCU, Ayşegül Kırca. Effects of UV-C light processing on some quality characteristics of grape juices. *Food and Bioprocess Technology*, v. 6, n. 3, p. 719-725, 2013.

PARK, Minkyu; KIM, Joon Ha. Numerical analysis of spacer impacts on forward osmosis membrane process using concentration polarization index. *Journal of Membrane Science*, v. 427, p. 10-20, 2013.

PATIL, Ganapathi; RAGHAVARAO, K. S. M. S. Integrated membrane process for the concentration of anthocyanin. *Journal of food engineering*, v. 78, n. 4, p. 1233-1239, 2007.

PEI, Jianfei et al. Athermal forward osmosis process for the concentration of liquid egg white: Process performance and improved physicochemical property of protein. *Food chemistry*, v. 312, p. 126032, 2020.

PETROTOS, Konstantinos B. et al. A description of a flat geometry direct osmotic concentrator to concentrate tomato juice at ambient temperature and low pressure. *Journal of food engineering*, v. 97, n. 2, p. 235-242, 2010.

PETROTOS, Konstantinos B.; LAZARIDES, Harris N. Osmotic concentration of liquid foods. *Journal of Food Engineering*, v. 49, n. 2-3, p. 201-206, 2001.

POPPER, K. et al. Dialyzer concentrates beverages. *Food Eng*, v. 38, n. 4, p. 102-104, 1966.

RANDHIR, Reena et al. Phenolics, their antioxidant and antimicrobial activity in dark germinated fenugreek sprouts in response to peptide and phytochemical elicitors. *Asia Pacific journal of clinical nutrition*, v. 13, n. 3, 2004.

RASTOGI, Navin K. Applications of forward osmosis process in food processing and future implications. In: *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*. Elsevier, 2020. p. 113-138.

RASTOGI, Navin K. Opportunities and challenges in application of forward osmosis in food processing. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 56, n. 2, p. 266-291, 2016.

RAVICHANDRAN, Rathna; EKAMBARAM, Nakkeeran. Assessment of factors influencing the concentration of betacyanin from *Opuntia ficus-indica* using forward osmosis. *Journal of food science and technology*, v. 55, n. 7, p. 2361-2369, 2018.

REIN, Maarit et al. Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins. 2005.

RIZZON, LUIZ A.; MENEGUZZO, Júlio. Suco de uva. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica; Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2007.

RIZZON, Luiz Antenor; MIELE, Alberto. Características analíticas e discriminação de suco, néctar e bebida de uva comerciais brasileiros. *Food Science and Technology*, v. 32, n. 1, p. 93-97, 2012.

ROSSI, Marta et al. Proanthocyanidins and the risk of colorectal cancer in Italy. *Cancer Causes & Control*, v. 21, n. 2, p. 243-250, 2010.

RUAN, Qi et al. Mathematical modeling and simulation of countercurrent multiple effect evaporation for fruit juice concentration. *Journal of food engineering*, v. 146, p. 243-251, 2015.

SABLANI, S. S. et al. Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review. *Desalination*, v. 141, n. 3, p. 269-289, 2001.

SADILOVA, Eva; CARLE, Reinhold; STINTZING, Florian C. Thermal degradation of anthocyanins and its impact on color and in vitro antioxidant capacity. *Molecular nutrition & food research*, v. 51, n. 12, p. 1461-1471, 2007.

SÁNCHEZ, J. et al. Freeze concentration in the fruit juices industry. *Food Science and Technology International*, v. 15, n. 4, p. 303-315, 2009

SANTOS, E. H.; NETO, A. F.; DONZELI, V. P. Aspectos físico-químicos e microbiológicos de polpas de frutas comercializadas em Petrolina (PE) e Juazeiro (BA). *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 19, 2016.

SAPPÄLÄ, Ari; Lampinen, Markku J. On the non-linearity of osmotic flow. *Experimental Thermal and Fluid Science*, v. 28, n. 4, p. 283-296, 2004.

SARAVACOS, George D.; MAROULIS, Zacharias B. *Food process engineering operations*. CRC Press, 2011.

SARNOSKI, Paul J.; BOYER, Renee R.; O'KEEFE, Sean F. Application of proanthocyanidins from peanut skins as a natural yeast inhibitory agent. *Journal of food science*, v. 77, n. 4, p. M242-M249, 2012.

SHAHIDI, Fereidoon; AMBIGAIPALAN, Priyatharini. Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects—A review. *Journal of functional foods*, v. 18, p. 820-897, 2015.

SHAHIDI, Fereidoon; DE CAMARGO, Adriano Costa. Tocopherols and tocotrienols in common and emerging dietary sources: Occurrence, applications, and health benefits. *International journal of molecular sciences*, v. 17, n. 10, p. 1745, 2016.

SANT'ANNA, Voltaire; MARCZAK, Ligia Damasceno Ferreira; TESSARO, Isabel Cristina. Membrane concentration of liquid foods by forward osmosis: Process and quality view. *Journal of Food Engineering*, v. 111, n. 3, p. 483-489, 2012.

SANT ANNA, Voltaire. *Concentração de suco de uva por osmose direta e estudo tecnológico para o aproveitamento do bagaço*. 2013.

SANT'ANNA, Voltaire et al. Jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba*) juice concentration by forward osmosis. *Separation Science and Technology*, v. 51, n. 10, p. 1708-1715, 2016.

SILVA, Sara et al. Aqueous extracts of *Vaccinium corymbosum* as inhibitors of *Staphylococcus aureus*. *Food Control*, v. 51, p. 314-320, 2015.

SINGH, R. Paul; HELDMAN, Dennis R. *Introduction to Food Engineering*. Academic Press, 2013.

SISDEVIN – SDA, Documento técnico Disponível em: <https://www.agricultura.rs.gov.br/upload/arquivos/202007/08133156-sisdevin-dados-da-safra-2020.pdf>. Acesso em 13/04/2021.

TAIZ, Lincoln; ZEIGER, Eduardo. *Metabólitos secundários e defesa vegetal*. *Fisiologia vegetal*, v. 4, 2004.

TAO, Yang et al. A preliminary study about the influence of high hydrostatic pressure processing in parallel with oak chip maceration on the physicochemical and sensory properties of a young red wine. *Food chemistry*, v. 194, p. 545-554, 2016.

TEDESCO, Idolo et al. Antioxidant effect of red wine anthocyanins in normal and catalase-inactive human erythrocytes. *The Journal of nutritional biochemistry*, v. 12, n. 9, p. 505-511, 2001.

TEREFE, Netsanet Shiferaw et al. *Forward Osmosis: An Emerging Non-thermal Concentration Technology for Liquid Foods*. 2019.

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

TOSCANO, Lydiane Tavares et al. Phenolics from purple grape juice increase serum antioxidant status and improve lipid profile and blood pressure in healthy adults under intense physical training. *Journal of Functional Foods*, v. 33, p. 419-424, 2017.

TROUILLAS, Patrick et al. Stabilizing and modulating color by copigmentation: insights from theory and experiment. *Chemical reviews*, v. 116, n. 9, p. 4937-4982, 2016.

TURFAN, Özge et al. Effects of clarification and storage on anthocyanins and color of pomegranate juice concentrates. *Journal of Food Quality*, v. 35, n. 4, p. 272-282, 2012.

PEI, Jianfei et al. Athermal forward osmosis process for the concentration of liquid egg white: Process performance and improved physicochemical property of protein. *Food chemistry*, v. 312, p. 126032, 2020.

URBANIEC, K. The evolution of evaporator stations in the beet-sugar industry. *Journal of food engineering*, v. 61, n. 4, p. 505-508, 2004.

USDA. Agricultural Research Service United States Department of Agriculture. National Nutrient Database for Standard Reference. Disponível em: <<http://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods/show/2320?fg=&man=&lfacet=&count=&max=25&sort=&qlookup=GRAPE+JUICE&offset=&format=Full&new=&measureby=>>. Acesso em 15 de Maio de 2020.

UVIBRA. União Brasileira de Vitivinicultura. *Comercialização de Vinhos e Derivados Elaborados de 2012 a 2018*. Disponível em: http://www.uvibra.com.br/pdf/comercializacao2012a2018_dez.pdf Acesso em 12/05/2020.

VENTURINI FILHO, Waldemar Gastoni. Bebidas não alcoólicas. *Rev. Ciência e Tecnologia*, v. 2, p. 423-447, 2010.

WANG, Chau-Jong et al. Protective effect of Hibiscus anthocyanins against tert-butyl hydroperoxide-induced hepatic toxicity in rats. *Food and chemical toxicology*, v. 38, n. 5, p. 411-416, 2000.

WANG, Qun et al. Modeling and measurement of temperature and draw solution concentration induced water flux increment efficiencies in the forward osmosis membrane process. *Desalination*, v. 452, p. 75-86, 2019.

WANG, Yan et al. An LC-MS method for analyzing total resveratrol in grape juice, cranberry juice, and in wine. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 50, n. 3, p. 431-435, 2002.

WATERHOUSE A. L. (2001). Determination of total phenolics, in current protocols in food analytical chemistry, I1.1.1-I1.1.8, Wrolstad, R.E., Wiley, 2001.

WEI, Jing et al. Synthesis and characterization of flat-sheet thin film composite forward osmosis membranes. *Journal of membrane science*, v. 372, n. 1-2, p. 292-302, 2011.

WENTEN, I. G. et al. Advancement of forward osmosis (FO) membrane for fruit juice concentration. *Journal of Food Engineering*, p. 110216, 2020.

WIDJOJO, Natalia et al. A sulfonated polyphenylenesulfone (sPPSU) as the supporting substrate in thin film composite (TFC) membranes with enhanced performance for forward osmosis (FO). *Chemical engineering journal*, v. 220, p. 15-23, 2013.

XIAO, Shengjian et al. Exploration of sodium lactate as the draw solute of forward osmosis for food processing. *Journal of Food Engineering*, v. 296, p. 110465, 2021.

YE, Aiqian et al. Disruption of fat globules during concentration of whole milk in a pilot scale multiple-effect evaporator. *International journal of dairy technology*, v. 58, n. 3, p. 143-149, 2005.

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

ZHANG, Hanmin; CHENG, Shiyong; YANG, Fenglin. Use of a spacer to mitigate concentration polarization during forward osmosis process. *Desalination*, v. 347, p. 112-119, 2014.

ZHAO, Chang-Ling et al. Stability-increasing effects of anthocyanin glycosyl acylation. *Food chemistry*, v. 214, p. 119-128, 2017.

Apêndice 1

Este apêndice apresenta os dados dos resultados dos tratamentos referentes ao planejamento experimental sem a normalização dos fluxos e as tabelas de ANOVA dos modelos estatísticos.

As variáveis de resposta originais determinadas após cada tratamento experimental do planejamento Box-Behnken utilizado estão apresentadas na Tabela A1.

Tabela A1 – Resultados do planejamento Box-Behnken em termos das respostas originais antes da etapa de normalização.

Tratamento	Variáveis Controladas			Variáveis de Resposta		
	π (atm)	T_{SA} (°C)	v_T (cm.s ⁻¹)	J_w (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	J_s (g.m ⁻² .h ⁻¹)	%SS (°Brix)
1	120,0	15	25,2	9,15	13,1	23,4
2	270,0	15	25,2	16,05	7,52	36,9
3	120,0	25	25,2	6,16	8,61	22,9
4	270,0	25	25,2	18,53	2,39	40,7
5	120,0	20	22,5	9,34	7,93	29,0
6	270,0	20	22,5	17,28	13,09	38,1
7	120,0	20	27,8	4,32	17,08	17,5
8	270,0	20	27,8	19,09	2,16	41,7
9	195,0	15	22,5	13,69	5,66	32,5
10	195,0	25	22,5	16,26	7,88	32,0
11	195,0	15	27,8	12,62	7,7	28,8
12	195,0	25	27,8	17,15	5,17	33,4
13	195,0	20	25,2	15,10	3,05	36,5
14	195,0	20	25,2	14,76	5,47	34,1
15	195,0	20	25,2	14,97	4,13	36,0
16	195,0	20	25,2	15,34	6,23	34,1

As Tabelas A2 até A4 mostram os resultados referentes às análises de variância realizadas para verificar as significâncias de cada efeito no modelo estatístico.

Tabela A2 – Análise de variância dos parâmetros para o modelo de J_{wn} .

	gl	Soma Q	Média Q	Valor F	Valor-p
(1) π (atm)(L)	1	1,460	1,460	3712,916	0,000
π (atm)(Q)	1	0,166	0,166	422,757	0,000
(2) T_{SA} (°C)(L)	1	0,036	0,036	91,065	0,002
T_{SA} (°C)(Q)	1	0,000	0,000	0,369	0,586
(3) v_T (cm/s)(L)	1	0,010	0,010	24,365	0,016
v_T (cm/s)(Q)	1	0,000	0,000	0,148	0,726
1L x 2L	1	0,050	0,050	126,873	0,002
1L x 3L	1	0,077	0,077	195,894	0,001
2L x 3L	1	0,006	0,006	15,115	0,030
Lack of Fit	3	0,067	0,022	56,807	0,004
Pure Error	3	0,001	0,000		
Total	15	1,882			

Tabela A3 – Análise de variância dos parâmetros para o modelo de J_{sn} .

	gl	Soma Q	Média Q	Valor F	Valor - p
(1) π (atm)(L)	1	0,651	0,651	28,130	0,013
π (atm)(Q)	1	0,513	0,513	22,170	0,018
(2) T_{SA} (°C)(L)	1	0,140	0,140	6,070	0,091
T_{SA} (°C)(Q)	1	0,001	0,001	0,039	0,857
(3) v_T (cm/s)(L)	1	0,009	0,009	0,376	0,583
v_T (cm/s)(Q)	1	0,188	0,188	8,151	0,065
1L x 2L	1	0,001	0,001	0,051	0,835
1L x 3L	1	1,172	1,172	50,661	0,006
2L x 3L	1	0,068	0,068	2,935	0,185
Lack of Fit	3	0,129	0,043	1,860	0,311
Pure Error	3	0,069	0,023		
Total	15	2,968			

Tabela A4 – Análise de variância dos parâmetros para o modelo de J_{sn} .

	gl	Soma Q	Média Q	Valor F	Valor - p
(1) π (atm)(L)	1	517,460	517,460	326,989	0,000
π (atm)(Q)	1	18,490	18,490	11,684	0,042
(2) T_{SA} (°C)(L)	1	6,721	6,721	4,247	0,131
T_{SA} (°C)(Q)	1	16,810	16,810	10,622	0,047
(3) v_T (cm/s)(L)	1	13,005	13,005	8,218	0,064
v_T (cm/s)(Q)	1	8,602	8,602	5,435	0,102
1L x 2L	1	4,623	4,623	2,921	0,186
1L x 3L	1	56,622	56,622	35,780	0,009
2L x 3L	1	6,558	6,558	4,144	0,135
Lack of Fit	3	4,781	1,594	1,007	0,498
Pure Error	3	4,747	1,582		
Total	15	662,990			