

MODELAGEM TRANSIENTE DA RECUPERAÇÃO AROMÁTICA MULTICOMPONENTE PELO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO

T. A. WESCHENFELDER¹, F. de CASTILHOS² e A.P. SCHEER¹

¹ Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: thiago.weschenfelder@gmail.com

RESUMO – A modelagem e a simulação numérica de processos químicos e de alimentos constitui uma importante ferramenta no desenvolvimento de técnicas de supervisão e otimização dos processos. Enquanto os modelos em estado estacionário podem ser aplicados para o projeto de processos, modelos dinâmicos são necessários para investigar aspectos de controle de processos, distúrbios ou otimização de processos transientes. O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um modelo de transferência de massa em regime transiente para o processo de pervaporação. O modelo foi baseado no balanço mássico dinâmico e no modelo teórico de solução-difusão resultando em um sistema de equações algébrico-diferencial. Dados experimentais da literatura de um sistema multicomponente de sete aromas provenientes do suco de ebulição do caranguejo marrom foram utilizados. Os resultados obtidos indicam que o modelo proposto obteve uma tendência satisfatória aos dados experimentais mostrando ser uma alternativa atrativa para unidades de pervaporação em regime transiente ou processos híbridos.

1. INTRODUÇÃO

O aroma é uma das características mais importantes dos alimentos, e está diretamente relacionada com a qualidade do produto e a aceitação do mesmo pelo consumidor. A pervaporação é um processo de separação por membranas que se desenvolveu rapidamente nos últimos vinte anos para a concentração de aromas por suas características benéficas ao meio ambiente. Em sua tecnologia se empregam temperaturas de operação moderadas que permitem minimizar a degradação dos aromas além de evitar a adição de solventes químicos, constituindo vantagens sobre processos de separação convencionais, tais como adsorção, destilação ou extração por solventes (Valentínyi *et al.*, 2013).

O transporte de massa através da membrana na pervaporação é induzido ao manter a pressão de permeado inferior a pressão de saturação da fase líquida (Feng e Huang, 1996). A força motriz para a permeação pode ser expressa em termos de potencial químico ou pressão parcial através da membrana. A mudança de fase das espécies que permeiam, de líquido para vapor, é uma das características peculiares da pervaporação (Beker, *et al.*, 2010).

A modelagem matemática e a simulação de processos têm sido usadas como uma ferramenta

eficiente no entendimento e na otimização de diversos processos de separação. Ademais, a simulação de processos é identificada com uma importante ferramenta para conectar dados experimentais com o projeto de módulos de separação e condições de processo para *scale-up* industrial. (Lipnizki *et al.*, 2002). Para o desenvolvimento integrado de plantas de pervaporação, as quais englobam aspectos de viabilidade, econômicos e de controle, não apenas modelos em estado estacionário mas modelos dinâmicos são necessários. Em particular o processo de pervaporação em regime transiente para recuperação de aromas é conhecido por exibir um comportamento dinâmico muito lento, e pode demorar vários minutos ou horas para alcançar o estado estacionário, com relativa baixa quantidade de estratos (Bausa e Marquardt, 2001; She e Hwang, 2006).

Neste contexto, o seguinte trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um modelo em regime transiente de transferência de massa para o processo de pervaporação. O modelo foi baseado no balanço mássico dinâmico e no modelo teórico de solução-difusão resultando em um sistema de equações algébrico-diferencial. Para a simulação do modelo e estimação de parâmetros, dados experimentais da literatura de um sistema multicomponente de sete aromas provenientes do suco de ebulição do caranguejo marrom foram utilizados (Martínez *et al.*, 2013).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A transferência de massa do processo de pervaporação dos compostos permeantes através da membrana foi descrito pelo modelo de sorção-difusão (Blume *et al.*, 1990). O modelo negligencia a influência da camada limite no lado da alimentação e o efeito de interação entre os compostos (*coupling*), assumido devido a baixa concentração dos compostos aromáticos na alimentação.

O fluxo molar J_i de um componente i , que caracteriza a transferência de massa do componente pode ser descrito de acordo com a Equação 1:

$$J_i = Q_{OV,i} (x_i \gamma_i^\infty p_i^{sat} - y_i p_p) \quad (1)$$

Onde J_i é o fluxo de permeado para cada composto i ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$); γ_i^∞ é o coeficiente de atividade do componente i à diluição infinita na alimentação; $Q_{OV,i}$ é a permeância a pressão normalizada ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$); x_i é a fração molar na fase líquida do componente i ; y_i é a fração molar na fase vapor do componente i ; p_p é a pressão de permeado (Pa) e p_i^{sat} é a pressão de vapor do componente i .

Para descrever o modelo de transferência de massa em regime transiente, o seguinte sistema de equações diferenciais foi usado, de acordo com as Equações 2-5. As equações foram desenvolvidas a partir do balanço de massa para o aroma i no tanque de alimentação (Equação 2), no lado de alimentação (Equação 3) e do permeado (Equação 4) do módulo de pervaporação e do balanço de massa global no tanque de alimentação (Equação 5).

$$\frac{dx_{f,i}}{dt} = \frac{1}{M} (F_f - J_{tot}A) (x_{r,i} - x_{f,i}) \quad (2)$$

$$\frac{dx_{r,i}}{dt} = \frac{1}{M_a} (F_f (x_{f,i} - x_{r,i}) + J_{tot}A x_{r,i} - J_i A) \quad (3)$$

$$\frac{dx_{p,i}}{dt} = \frac{1}{M_p} (J_i A - J_{tot}A x_{p,i}) \quad (4)$$

$$\frac{dM}{dt} = -J_{tot}A \quad (5)$$

Onde:

$$J_{tot} = \sum_i^n J_i \quad (6)$$

Onde $x_{f,i}$, $x_{r,i}$ e $x_{p,i}$ são as frações mássicas dos componentes na alimentação, no retentado e no permeado, respectivamente; F_f é a vazão de alimentação (kg/h); A é a área efetiva de membrana em contato com a solução de alimentação (cm^2); M é a massa total de solução no tanque de alimentação (kg); M_a e M_p são as massas totais do lado de alimentação e do lado do permeado no módulo, respectivamente (kg); J_i é o fluxo de permeado para cada componente da alimentação ($\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$) e J_{tot} é o somatório dos fluxos dos componentes da alimentação ($\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$).

Foram utilizados dados experimentais em regime transiente reportados por Martínez *et al.* (2013), para sete compostos aromáticos de distintas classes químicas identificados no suco de ebulição do caranguejo marrom. Neste trabalho, os autores realizaram experimentos de pervaporação com uma solução real em regime transiente quantificando a concentração dos aromas na alimentação do sistema. Para a estimação dos parâmetros, foi analisada a variação da concentração de alimentação ao longo do tempo. As propriedades termodinâmicas dos aromas utilizados na simulação do modelo em regime transiente são reportadas em Martínez *et al.* (2013).

Ambos dados experimentais e calculados foram realizados a uma temperatura de alimentação de 26°C , vazão de alimentação de 70 kg/h, pressão de permeado de 300 Pa (ambas variáveis fixas ao longo do processo), volume inicial do tanque de alimentação de 739 mL e concentração inicial em uma faixa entre 1-3 ppm para todos os aromas estudados.

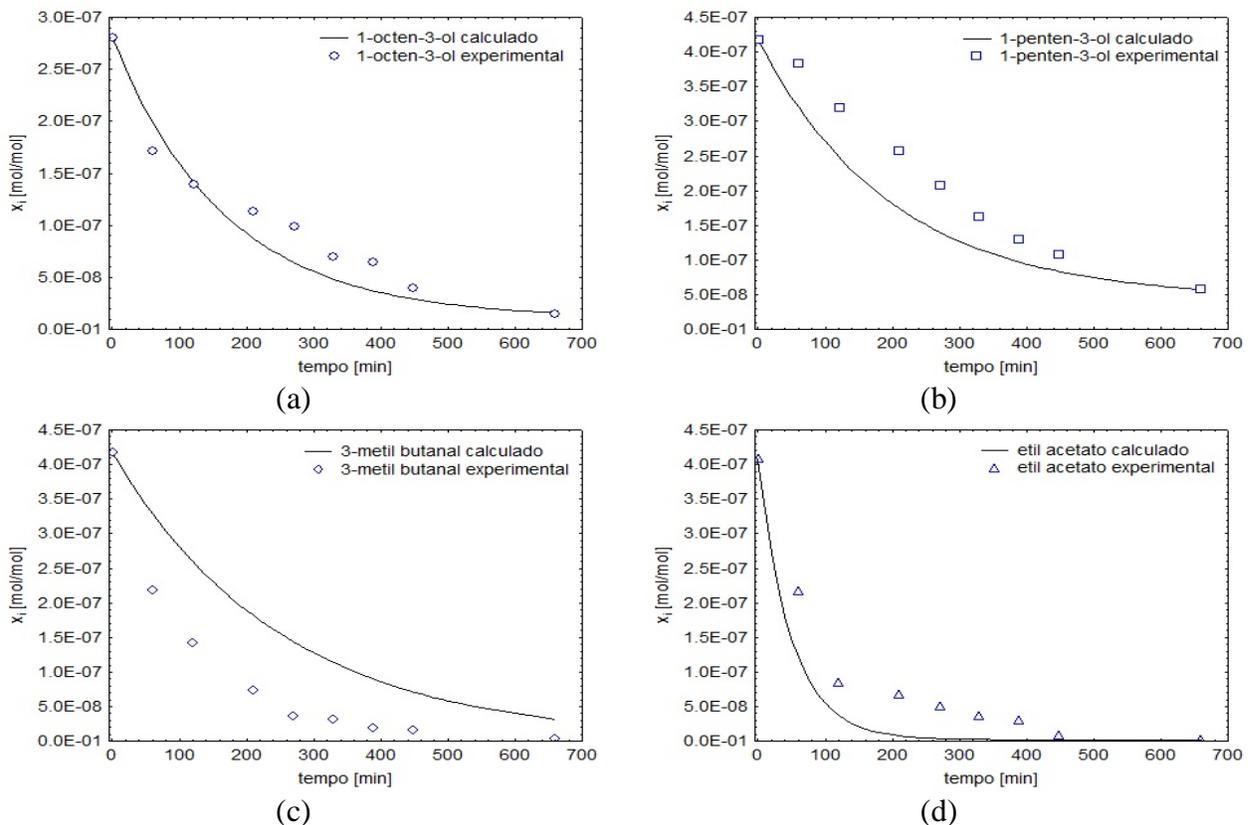
Para o ajuste do modelo aos dados experimentais, os parâmetros estimados foram as permeâncias a pressão normalizada e as massas totais no módulo de pervaporação (Q_{ov} , M_a e M_p). A estimação de M_a e M_p se fez necessária pois depende intrinsecamente da geometria do módulo experimental de pervaporação. Essa informação varia de sistema para sistema e não se encontra disponível no trabalho de Martínez *et al.* (2013).

O modelo proposto e a estimação de parâmetros foram implementados em um código computacional desenvolvido em linguagem Fortran 90, utilizando o método de integração Runge Kutta de passo adaptável, através da rotina *rqks* (Press *et al.*, 1994) para resolução do sistema de equações diferenciais. O algoritmo estocástico *Particle Swarm Optimization* (Shi e Eberhart, 1998) com as configurações ótimas abordadas por Da Ros *et al.* (2013) foi utilizado na minimização da função objetivo (mínimos quadrados) segundo a Equação 7:

$$FO = \sum_1^n (x_{f,i_{exp}} - x_{f,i_{calc}})^2 \quad (7)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os perfis das frações molares experimentais e calculadas ao longo do tempo para os sete compostos aromáticos identificados no suco de ebulição do caranguejo marrom pode ser observada na Figura 1.



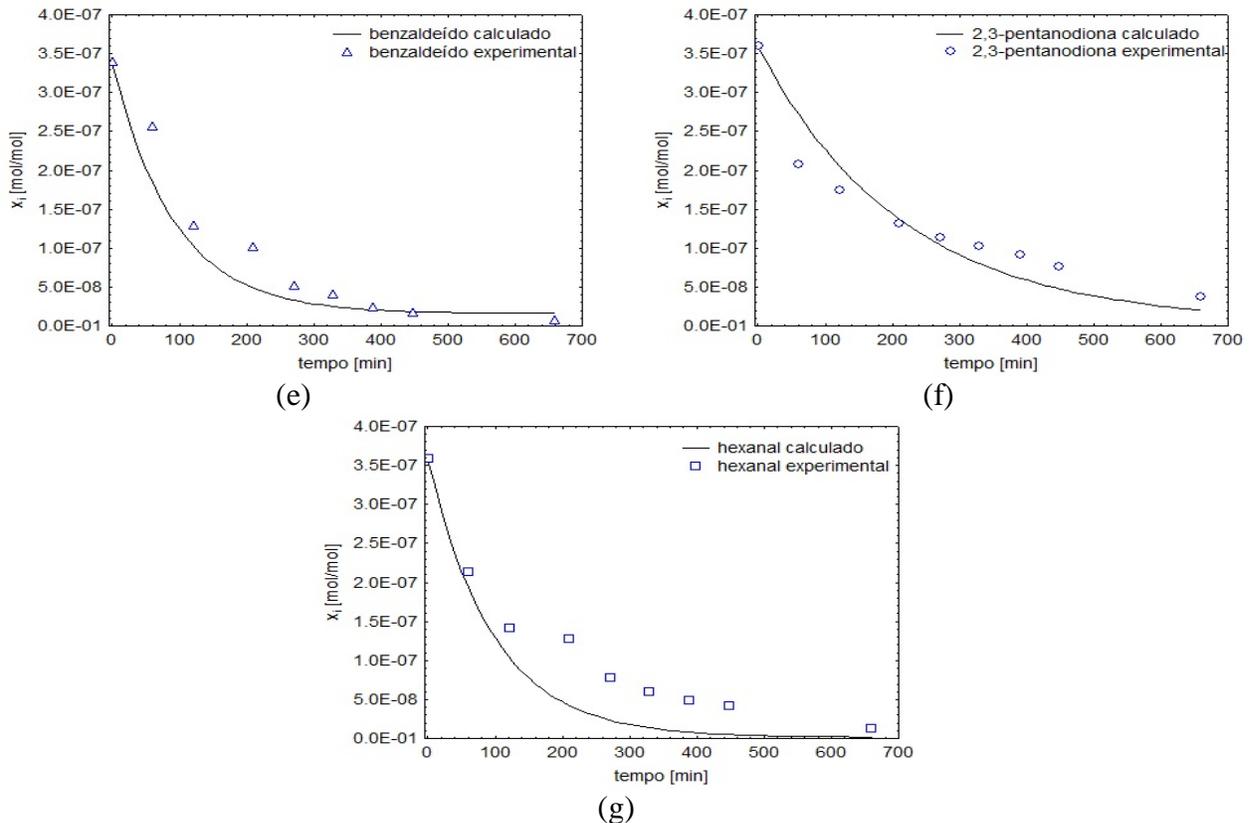


Figura 1 – Evolução da concentração de alimentação experimental e calculada ao longo do tempo na recuperação pervaporativa dos compostos aromáticos (a) 1-octen-3-ol, (b) 1-penten-3-ol, (c) 3-metil butanal, (d) etil acetato, (e) benzaldeído, (f) 2,3-pentadiona e (g) hexanal

Analisando os resultados mostrados na Figura 1, é possível observar que os perfis das concentrações de alimentação calculadas pelo modelo ao longo do tempo proposto mostraram uma tendência satisfatória aos dados experimentais. Os compostos 3-metil butanal e 1-penten-3-ol foram os que apresentaram maior desvio, embora o modelo seguiu a tendência dos dados experimentais.

Cabe destacar que esta diferença foi pontual, não deixando nenhuma dúvida sobre a eficiência do modelo para os compostos envolvidos, apesar de serem de diferentes classes químicas. Devido a característica pontual da discrepância observada, o erro experimental para este composto poderia ser identificado como a causa desta maior diferença entre o valor experimental e o valor calculado. Esta hipótese poderia ser validada mediante a avaliação do erro experimental para cada aroma. Neste caso, esta averiguação não é possível devido ao fato que esta informação não foi reportada por Martínez *et al.* (2013).

A Figura 2 mostra os valores preditos e observados para os sete aromas estudados.

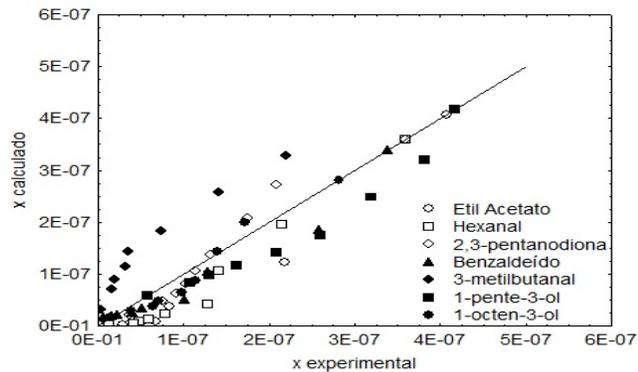


Figura 2 – Valores preditos versus observados para os aromas.

É possível observar na Figura 2 que os pontos estão distribuídos em torno da reta $y=x$. Corroborando os resultados demonstrados na Figura 1, se observa que os compostos 3-metilbutanal e 1-penten-3-ol resultaram maior dificuldade de ajuste, pois os pontos referentes a estes compostos na Figura 2 são os pontos mais distantes da reta $y=x$. Os coeficientes de correlação (r) para os compostos 1-octen-3-ol, 1-penten-3-ol, 3-metilbutanal, benzaldeído, 2,3-pentanodiona, hexanal e etil acetato foram 0,979, 0,969, 0,953, 0,973, 0,971, 0,982 e 0,972, respectivamente, mostrando uma correlação linear positiva muito forte. Entretanto, uma vez que a análise de correlação não expressa nada sobre a relação causal que possa existir entre as variáveis, foram estimados os coeficientes de determinação (r^2) que denota a proporção da variação de y , que é explicada pela relação linear entre y e x em um diagrama de dispersão.

Os valores dos coeficientes de determinação para os aromas 1-octen-3-ol, 1-penten-3-ol, 3-metilbutanal, benzaldeído, 2,3-pentanodiona, hexanal e etil acetato foram 0,959, 0,941, 0,907, 0,948, 0,943, 0,964 e 0,945, respectivamente, o que demonstra que o modelo estudado apresentou um bom poder explicativo já que apresentou um valor de r^2 superior a 0,9, o que denota que os valores estimados se ajustaram aos dados experimentais.

A Figura 3 mostra o comportamento das concentrações da corrente de retentado e de permeado calculadas para os sete aromas estudados.

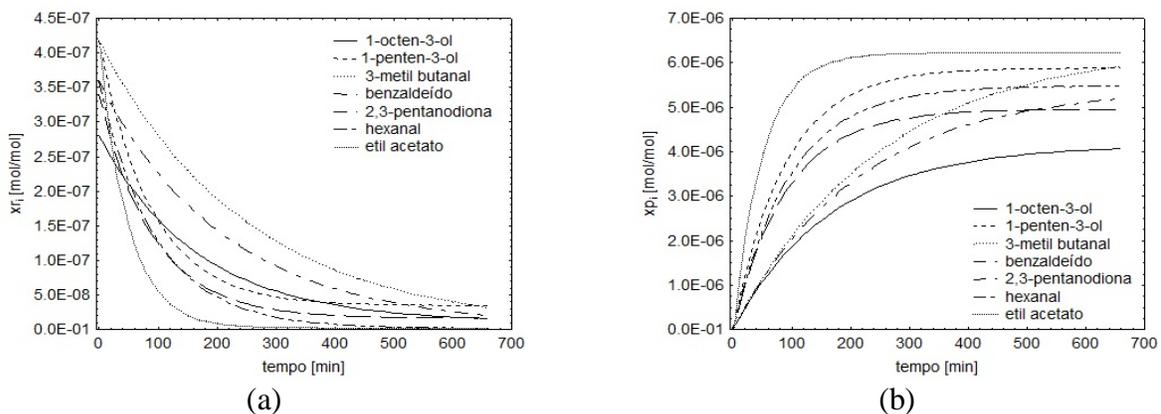


Figura 3 – Comportamento da (a) concentração na corrente de retentado e (b) concentração na

corrente de permeado calculadas pelo modelo para os sete aromas estudados.

Através da Figura 3 é possível observar que o modelo em regime transiente segue a tendência do processo de pervaporação para recuperação aromática, com a redução da concentração no retentado e o aumento na concentração no permeado para todos os aromas estudados.

Na Tabela 1 é possível observar a comparação entre as permeâncias estimadas neste trabalho e por Martinez *et al.* (2013), para cada composto aromático presente no suco de ebulição do caranguejo marrom.

Tabela 1 – Comparação da permeância $Q_{ov,i}$ [mol/m².s.Pa] estimada para os sete compostos aromáticos estudados.

Composto	Este trabalho	Martinez <i>et al.</i> 2013
1-octen-3-ol	2,13E-06	1,85E-06
1-penten-3-ol	8,69E-06	2,96E-06
3-metil butanal	1,90E-07	1,10E-07
Benzaldeído	4,86E-06	3,58E-06
2,3-pentanodiona	5,08E-07	1,40E-07
Hexanal	4,77E-07	1,40E-07
Etil Acetato	1,07E-07	2,70E-07

A Tabela 1 mostra que existe certa discrepância entre os valores estimados neste trabalho e estimados por Martinez *et al.* (2013), sendo possível observar que os valores deste trabalho foram maiores para todos os aromas. Isso pode ser devido à abordagem utilizada por estes autores.

No desenvolvimento do modelo em que a permeância foi estimada, Martinez *et al.* (2013) incluíram um termo de perda de aromas no balanço de massa aplicado a toda unidade experimental de pervaporação. Desta forma, dois parâmetros foram estimados, a permeância que se encontra na Tabela 01 e um coeficiente de perda de aromas. Ainda, os autores utilizaram uma metodologia de ajuste destes parâmetros em duas etapas, sendo primeiramente a permeância estimada a partir de dados experimentais em regime permanente e em seguida, o coeficiente de perda foi estimado para corrigir as discrepâncias entre os valores experimentais e calculados pelo modelo. Sendo assim, acredita-se que os valores da permeância estimados por Martinez *et al.* (2013) estejam subestimados, uma vez que foi necessário acrescentar um termo/coeficiente de perda para representar satisfatoriamente os dados experimentais.

Por outro lado, a abordagem utilizada no presente trabalho não faz uso de qualquer termo de perda, sendo estimada apenas a permeância para cada composto e por este motivo, os valores obtidos foram maiores comparados aos valores da literatura.

Além disso, cabe ressaltar que é possível obter valores de permeância, e em contrapartida, de permeabilidade de compostos aromáticos através do modelo em regime transiente do processo de pervaporação, sem a necessidade de dados experimentais da variação do fluxo de permeado com a concentração de alimentação ou da inclusão de um termo de perdas de aromas no balanço.

4. CONCLUSÕES

O modelo em regime transiente para o processo de pervaporação para a recuperação de aromas se mostrou eficiente em comparação aos dados experimentais obtidos para um sistema real composto por sete compostos aromáticos encontrados no suco de ebulição do caranguejo marrom. A abordagem usada neste trabalho foi eficiente e mais simples do que a encontrada na literatura, sendo necessário um número menor de parâmetros para a obtenção de uma boa qualidade de ajuste. Devido a isso, os valores dos parâmetros estimados neste trabalho foram superiores aos valores disponíveis na literatura.

5. REFERÊNCIAS

- BAUSA, J.; MARQUARDT, W. Detailed modeling of stationary and transient mass transfer across pervaporation membranes. *AIChE J.* v. 47(6), p. 1318-1332, 2001.
- BEKER, R. W., WIJIMANS, J.G.; HUANG, Y. Permeability, permance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data, *J. Membr. Sci.*, v. 348, p. 346-352, 2010.
- BLUME, I.; WIJIMANS, J.G.; BAKER, R.W. The separation of dissolved organics from water by pervaporation. *J. Membr. Sci.* v. 49, p. 253-286, 1990.
- DA ROS, S.; COLUSSO, G.; WESCHENFELDER, T.A.; TERRA, L.M.; CASTILHOS, F.; CORAZZA, M.L.; SCHWAAB, M. A comparison among stochastic optimization algorithms for parameter estimation of biochemical kinetic models. *Appl. Soft Comp.* v. 13, p. 2205-2214, 2013.
- FENG, X.; HUANG, R. Y.M. Estimation of activation energy for permeation in pervaporation process. *J. Membr. Sci.* v. 118, p. 127-131, 1996.
- LIPNIZKI, F.; OLSSON, J.; TRÄGARDH, G. Scale-up of pervaporation for the recovery of natural aroma compounds in the food industry. Part 1: Simulation and performance, *J. Food Eng.*, v. 54, p. 183-195, 2002.
- MARTÍNEZ, R., SANZ, M.T., BELTRÁN, S. Concentration by pervaporation of brown crab volatile compounds from dilute model solutions: Evaluation of PDMS membrane. *J. Membr. Sci.* v. 428, p. 371-379, 2013.
- PRESS, W. H.; FLANNERY, B. P.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T. *Numerical Recipes in FORTRAN – The Art of Scientific Computing*. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 1992.
- SHE, M.; HWANG, S.T. Recovery of key components from real flavor concentrates by pervaporation. *J. Membr. Sci.* v. 279, p. 86-93, 2006.
- SHI, Y.; EBERHART, R. A modified particle swarm optimizer, in: *Proceedings of the IEEE International Conference on Evolutionary Computation*, Anchorage, Alaska, p. 69–73, 1998.
- VALENTÍNYI, N.; CSÉFALVAY, E.; MIZSEY, P. Modelling of pervaporation: Parameter estimation and model development. *Chem. Eng. Res. Des.* v. 91, p. 174-183, 2013.