

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2020

Aleksandra Shipilova

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Využití membránových separací při přípravě a úpravě ovocných šťáv

Aleksandra Shipilova

Bakalářská práce

2020

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2019/2020

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Aleksandra Shipilova**  
Osobní číslo: **C19417**  
Studijní program: **B2901 Chemie a technologie potravin**  
Studijní obor: **Hodnocení a analýza potravin**  
Téma práce: **Využití membránových separací při přípravě a úpravě ovocných šťáv**  
Zadávací katedra: **Katedra analytické chemie**

### Zásady pro vypracování

1. Proveďte základní teoretický rozbor problému. Zaměřte se zejména na charakterizaci ovocných šťáv a jejich přípravu a dále na principy tlakových, elektromembránových a pervaporačních procesů.
2. Zpracujte podrobnou literární rešerši zaměřenou zejména na specifika a možnosti využití uvedených membránových procesů v různých stupních výroby ovocných šťáv.
3. Získané poznatky vyhodnoťte a proveďte jejich diskuzi s ohledem na přednosti a limitace využití jednotlivých procesů.
4. Bakalářskou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 „Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu“ v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy:

Rozsah grafických prací:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce:

**doc. Ing. Jiří Cakl, CSc.**

Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

**5. února 2020**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**4. července 2020**

L.S.

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

**prof. Ing. Karel Ventura, CSc.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 20. února 2020

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 21. 7. 2020

Aleksandra Shipilova

*Na tomto místě bych chtěla poděkovat doc. Ing. Jiřímu Čákolovi, CSc. za vynikající vedení práce, pozornost, podporu a velkou trpělivost při práci se mnou.*

## ANOTACE

Práce se zabývá průzkumem možností použití membránových procesů jako alternativních metod pro úpravu džusů. Jsou porovnávány jejich přínosy a nevýhody. První část je zaměřena na základní teoretické informace o ovocných šťávách, popis jejich vlastností, výrobní procesy a následné úpravy. Dále jsou podrobně popsány principy tlakových, osmotických, elektro a teplotně řízených membránových separačních procesů. Zmíněno je i využití membrán a jejich základní charakteristiky. Druhá část je pak věnována rešerši odborné literatury zabývající se uplatněním těchto technik v různých stádiích procesu vyrábění a úpravy džusů. Z provedené rešerše vyplývá, že se membránové separace stávají atraktivními alternativami ke konvenčním metodám úpravy ovocných šťáv, a to jak z ekonomického, tak i kvalitativního hlediska.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Ovocné šťávy, membránové separace, odkalování džusů, zakoncentrovávání džusů, stabilizace kalných džusů

## TITLE

Use of Membrane Separations in the Preparation and Processing of Fruit Juices

## ANNOTATION

This work deals with the research of the possibilities of using membrane processes as alternative methods for juice processing and preparation. Their advantages and limitations are compared. The first part is focused on basic theoretical information about fruit juices, description of their properties, production processes and subsequent treatments. Furthermore, the principles of pressure, osmotic, electro and temperature-controlled membrane separation processes are described in detail. The use of membranes and their basic characteristics are also mentioned. The second part is devoted to a search of literature dealing with the application of these techniques in various stages of production and processing of juices. The literature research shows that membrane separations are becoming attractive alternatives to conventional methods of fruit juice treatment, both from an economic and qualitative point of view.

## KEYWORDS

Fruit Juices, Membrane Separations, Juice Clarification, Juice Concentration, Stabilization of Raw Juices

## OBSAH

1	ÚVOD.....	13
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	14
2.1	Charakteristika a vlastnosti šťáv.....	14
2.1.1	Získávání šťáv.....	16
2.1.1.1	Úprava drti.....	16
2.1.1.2	Lisování.....	17
2.1.2	Čiření.....	17
2.1.3	Konzervování šťáv.....	18
2.1.4	Skladování šťáv.....	18
2.2	Membránové separace.....	19
2.2.1	Uspořádání toku.....	21
2.2.2	Tlakové membránové procesy.....	21
2.2.2.1	Mikrofiltrace a ultrafiltrace.....	22
2.2.2.2	Nanofiltrace a reverzní osmóza.....	23
2.2.3	Elektromembránové procesy.....	24
2.2.3.1	Elektrodialýza.....	25
2.2.3.2	Elektrodialýza s bipolární membránou.....	26
2.2.4	Další membránové procesy.....	28
2.2.4.1	Pervaporace.....	28
2.2.4.2	Membránová destilace.....	29
2.2.5	Membránové moduly.....	30
2.2.6	Procesní charakteristiky.....	32
2.2.6.1	Selektivita membrány.....	33
2.2.6.2	Zanášení a čištění membrán.....	33
3	REŠERŠNÍ ČÁST.....	35
3.1	Odkalování ovocných šťáv.....	35
3.2	Příprava koncentrátů ovocných šťáv.....	36
3.2.1	Reverzní osmóza.....	37
3.2.2	Membránová destilace.....	38
3.2.3	Osmotická destilace.....	40
3.3	Zpracování kalných jablečných šťáv elektrodialýzou.....	41



4	ZÁVĚR.....	42
5	POUŽITÁ LITERATURA.....	43

## SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1: Postup výroby macerovaného ovoce a zeleniny .....	17
Obrázek 2: Klasické uspořádání cross-flow membránového separačního procesu .....	18
Obrázek 3: Mechanismus uspořádání toku při membránových procesech .....	19
Obrázek 4: Základní typy tlakových membránových procesů a jejich charakteristiky .....	20
Obrázek 5: Princip osmózy a reverzní osmózy .....	22
Obrázek 6: Schéma elektrodialýzy .....	23
Obrázek 7: Princip elektrodialýzy s bipolární membránou .....	25
Obrázek 8: Schéma pervaporace do vakua a pervaporace do nosného plynu .....	26
Obrázek 9: Charakteristická závislost toku permeátu membránou na čas .....	32
u běžné membránové separace a v případě použití zpětného toku permeátu	
Obrázek 10: Rozvržení procesu pro regeneraci aroma a koncentrování šťávy .....	37
na základě membránových procesů	
Tabulka 1: Nutriční hodnoty a hlavní složky vybraných druhů ovoce a zeleniny .....	13
Tabulka 2: Typy procesu membránových separací a jejich charakteristické vlastnosti. ....	18

## SEZNAM ZKRATEK, ZNAČEK A SYMBOLŮ

AM	anexová membrána
BM	bipolární membrána
ED	elektrodialýza
EDBM	elektrodialýza s bipolární membránou
KM	katexová membrána
MD	membránová destilace
MF	mikrofiltrace
NF	nanofiltrace
OD	osmotická destilace
RO	reverzní osmóza
UF	ultrafiltrace
VMD	vakuová membránová destilace
CIP	cleaning in place
DP	deska-trubka
EM	elektromembrana
$J$	pervaporační tok
$m$	hmotnost
$S$	ploha
$V$	množství prošlé kapaliny
$\eta_0$	dynamická viskozita permeátu
$\Delta P$	tlakový rozdíl
$\pi$	osmotický tlak
$R_M$	odpor membrány
$R_{MV}$	odpor mezní vrstvy v těsné blízkosti membrány
$\tau$	čas.

$R$	koeficient retence
$C$	koncentrace
$w$	jsou hmotnostní zlomek
$\alpha_{AB}$	separační faktor

# 1 ÚVOD

Ovocné šťávy mají velký význam v potravinovém řetězci člověka. Zajišťují pro náš organismus soubor různých fyziologicky aktivních látek, jako jsou například vitaminy, minerály, cukry a další makro a mikroelementy. V současné společnosti spotřeba ovocných šťáv (džusů) neustále roste a s tím se rozvíjejí i technologie jejich přípravy a úprav. Posledních několik let se v potravinářských podnicích stále častěji používají nové metody zpracování ovocných šťáv, zejména s cílem jejich chemické a mikrobiologické stabilizace. Vychází to z toho, že spotřebitelé se negativně vymezují vůči přidávku různých chemických látek (například různé stabilizátory..) do těchto potravinářských produktů.

Jedním z procesů, který umožňuje stabilizaci a úpravu ovocných šťáv bez přidavku chemických stabilizátorů, jsou membránové separace. Membránové technologie se týkají procesu separování kapalných směsí na molekulární úrovni (homogenní systémy) pomocí polopropustných přepážek - membrán. Na rozdíl od konkurenčních procesů, jako je například tepelná stabilizace, jsou tyto procesy šetrné vůči zpracovávané ovocné šťávě, protože probíhají za běžných teplot, nebo v odůvodněných případech mohou být realizovány i za snížené teploty.

V návaznosti na to se tato práce zabývá možnostmi využití širokého spektra membránových separačních procesů v různých stádiích přípravy a úpravy ovocných šťáv. V textu jsou nejprve popsány standardní postupy používané při přípravě ovocných šťáv. Poté následuje část zabývající se jednotlivými membránovými separačními procesy – jejich principy, výhody a limitace. Dále jsou uvedeny výsledky rešerše literatury, jejímž cílem bylo nalézt technologické uzly přípravy ovocných šťáv, ve kterých mohou membránové separace přispět ke zvýšení kvality produktu, popřípadě úplně nahradit některé běžně používané procesy.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

Džusy jsou kapalný potravinářský výrobek nejčastěji získaný lisováním jedlých zralých plodů ovocných nebo zeleninových plodin. V literatuře se často označují jako ovocná nebo zeleninová šťáva. Tyto šťávy jsou populární ve většině zemí světa. Existují džusy jednodruhové nebo smíšené z několika druhů plodin. Ovocné šťávy se hromadně vyrábějí především z citrusových plodů, převážně pomerančů, dále se vyrábějí z například z ananasu, malvic (různých druhů jablek a hrušek), jahod, malin, borůvek, brusinek, rybízu, bezinek nebo vinných hroznů. Na trhu jsou dostupné také šťávy z některých peckovin (švestky, višně, meruňky, broskve), ale v mnohem menších množstvích. Ovocné šťávy se vyrábějí v mírném a tropickém pásmu po celém světě, přičemž převládající šťávou v mírném pásmu je pomerančová, kdežto v tropickém pásmu ananasová. Významná množství šťávy se vyrábějí i ze zeleniny, přičemž zdrojem šťávy může být například mrkev, rajčata, celer, červená řepa, kapusta, zelí nebo špenát.

### 2.1 Charakteristika a vlastnosti šťáv

Vyhláška 335 § 1 Ministerstva zemědělství České republiky ze dne 12. prosince 1997 definuje ovocnou a zeleninovou šťávu takto: šťáva je zkvasitelný, ale nezkvašený výrobek získaný z přiměřeně zralého a zdravého, čerstvého nebo chlazeného ovoce nebo zeleniny, a to jednoho nebo více druhů, s charakteristickou barvou, vůní a chutí, které jsou typické pro šťávu pocházející z příslušného ovoce nebo zeleniny; aroma, dužnina a buňky ze šťávy, které jsou odděleny v průběhu zpracování, mohou být do téže šťávy vráceny; rajčata se považují za zeleninu.<sup>[1]</sup>

V téže vyhlášce je též definován koncentrát jako výrobek získaný z ovocné nebo zeleninové šťávy jednoho nebo více druhů ovoce nebo zeleniny fyzikálním odstraněním specifického podílu obsahu vody; je-li výrobek určen ke konečné spotřebě, nesmí být snížení objemu menší než 50 %; aroma, dužnina a buňky získané vhodnými fyzikálními prostředky ze stejného druhu ovoce nebo zeleniny mohou být do koncentrované ovocné nebo zeleninové šťávy vráceny, (výrobek obsahující, po úpravě nařazením ke konečné spotřebě ve výrobcem doporučeném poměru, nejvýše 0,5 % objemových ethanolu (měřeno při teplotě 20 °C))

Ovocný nektar je nezkvašený, ale zkvasitelný výrobek získaný v souladu s přílohou č. 1 tabulkou 1 vyhlášky přidavkem pitné vody a popřípadě též cukrů nebo medu k ovocné nebo zeleninové šťávě, ovocné nebo zeleninové šťávě z koncentrátu, koncentrované ovocné nebo zeleninové šťávě, sušené ovocné nebo zeleninové šťávě, k ovocné dřeni nebo zeleninové dřeni, ke koncentrované ovocné nebo zeleninové dřeni, k ovocné šťávě extrahované vodou nebo ke směsi těchto výrobků; aroma, dužnina a buňky získané vhodnými fyzikálními prostředky ze stejného druhu ovoce nebo zeleniny mohou být do šťávy vráceny; aniž je dotčeno nařízení o výživových a zdravotních tvrzeních při označování potravin<sup>[1]</sup>, při výrobě ovocných nektarů bez přidavku cukrů nebo se sníženou energetickou hodnotou mohou být cukry zcela nebo zčásti nahrazeny náhradními sladidly podle nařízení o potravinářských přídatných látkách

Ovocný nápoj je zkvasitelný, ale nezkvašený výrobek získaný z jedlých částí zralého a zdravého, čerstvého, chlazeného nebo zmraženého ovoce nebo zeleniny, a to jednoho nebo více druhů, s charakteristickou barvou, vůní a chutí, které jsou typické pro šťávu pocházející z příslušného ovoce nebo zeleniny; aroma, dužnina a buňky získané vhodnými fyzikálními způsoby ze stejného druhu ovoce nebo zeleniny mohou být do šťávy vráceny; rajčata se pro účely této vyhlášky považují za ovoce

Ovocná limonáda je ochucený nealkoholický nápoj vyrobený z pitné vody, nápojových koncentrátů nebo surovin k jejich přípravě, zpravidla sycený oxidem uhličitým

Nápoj s ovocnou příchutí - ochucený nealkoholický nápoj vyrobený z pitné vody, obsahující pouze přídavek látek určených k aromatizaci, popřípadě též obohacený potravním doplňkem, zpravidla sycený oxidem uhličitým

Důležitým parametrem charakterizujícím ovocné šťávy jsou též nutriční hodnoty výchozí suroviny, tedy ovoce a zeleniny. Typické hodnoty pro vybrané druhy surovin jsou uvedeny v tabulce 1 převzaté z literatury [1]

Tabulka 1: Nutriční hodnoty a hlavní složky vybraných druhů ovoce a zeleniny [1]

Složka / Plodina	Jablka	Rybíz černý	Hrozny	Pomeranče	Mrkev	Bezinky
<b>Energie, kJ.kg<sup>-1</sup></b>	2550	1940	2890	1970	1880	2000
<b>Základní složky, g.kg<sup>-1</sup></b>						
Voda	790	806	760	857	880	800
Sušina	210	194	240	143	120	200
Bílkoviny	4	13	7	9	14	27
Lipidy	3,7	3,0	5,0	3,0	3,0	5,0
Sacharidy	144	164	182	117	97	130
Popeloviny	3,7	7,0	4,5	4,5	8,3	7,0
Vláknina	18	56	15	18	30	60
<b>Minerální látky, mg.kg<sup>-1</sup></b>						
Ca - vápník	90	419	240	470	490	250
Fe - železo	7,1	8,8	10,6	14,9	14,8	16,0
Na - sodík	17	29	100	30	450	4
Mg - hořčík	58	168	108	144	210	240
P - fosfor	100	586	357	230	310	390
Cl - chlor	35	100	135	40	320	n
K - draslík	1240	2900	2200	1700	2820	2200
Zn - zinek	1,4	3,3	2,5	1,2	2,2	n
I - jod	0,200	0,010	0,040	0,014	0,060	n
Mn - mangan	0,4	3,0	3,6	n	1,0	n
Se - selen	0,000	n	0,010	0,035	0,010	n
S - síra	144	356	164	144	192	n
Cu - měď	0,2	1,4	0,9	0,5	0,8	n
<b>Vitamíny, mg.kg<sup>-1</sup></b>						
A - karoten	0,27	2,40	0,15	0,41	35,38	0,36
B1 - thiamin	0,50	0,55	0,27	0,70	0,70	0,70
B2 - riboflavin	0,46	0,56	0,28	0,44	0,65	0,70
B6 - pyridoxin	0,41	0,78	0,73	0,90	0,00	2,40
PP - niacin	1,00	2,90	3,00	2,60	8,10	10,00
B9 - folacin (kys. listová)	0,23	n	39,00	0,40	0,30	0,17
B12 - kobalamin	0	0	0	0	0	0
kys.pantotenová	0,60	3,90	0,24	1,60	2,70	1,60
B15 - kys. pangamová	n	n	n	n	n	n
inosit	n	n	n	n	n	n
cholin	n	n	n	n	n	n
C - kys. askorbová	48	1600	34	513	49	270
D - kalciferol	n	0	0	0	0	0
E - tokoferol	4,9	9,7	4	2	26	n
H - biotin	0,012	0,024	0,030	0,010	0,840	0,018
K - fylochinon	n	n	n	n	n	n
(P - a bioflavonoidy)	n	1000	310	300	1020	n
(S-methylmethionin)	n	n	n	n	n	n
<b>Koef. jedlého podílu</b>	0,89	0,98	1,00	0,70	0,70	1,00

### 2.1.1 Získávání šťáv

Šťávu můžeme z plodin získávat dvojím způsobem, a to jejich lisováním nebo macerací. Základním a nejvýznamnějším způsobem získávání ovocných šťáv je lisování. Pro zajištění nezávadnosti šťávy se vyžaduje úplně sterilní proces celé přípravy. Konečnému získání šťávy předchází řada přípravných operací:

- a) skladování suroviny (ovoce, zeleniny) musí být co nejkratší, v hygienických podmínkách a v chladu, aby se zabránilo nežádoucím biochemickým změnám,
- b) praní a třídění – surovina se zbavuje mechanických nečistot a je snížena pravděpodobnost mikrobiální kontaminace, tříděním se odstraní nežádoucí příměsi a kusy ovoce, které jsou mechanicky poškozeny nebo napadeny hnilobou; proces se realizuje v pračkách kartáčových, bubnových, hřebenových, nebo vzduchových a sprchových v závislosti na konzistenci suroviny,
- c) drcení ovoce – cílem je narušení buněčných membrán, což umožní získání většího množství ovocné šťávy; před drcením musíme surovinu zbavit případných pecek a stopek, které často bývají zdrojem nepříjemných chuťových látek;
- d) úprava drti – dochází k rozložení pektinových látek, které mají funkci mezibuněčného pojiva, tím se sníží viskozita šťávy, lisování je snadnější a výtěžek vyšší;
- e) lisování – působením tlaku, který je menší než 1,6 MPa se oddělí z drtě ovocná šťáva; případně se provede macerace (loužení vodou při běžné teplotě).

Schopnost ovoce uvolnit při lisování určité množství šťávy označujeme pojmem výtěžnost (obvykle v %). Různé druhy ovoce mají různou výtěžnost. Udává se ve třech hodnotách: A – optimální, B – minimální, C – maximální. Podle výtěžnosti můžeme orientačně stanovit předpokládanou spotřebu čerstvého ovoce na 100 litrů neodkalené šťávy [4].

#### 2.1.1.1 Úprava drti

Tento krok usnadňuje uvolňování šťáv díky rozložení pektinových látek, které mají funkci mezibuněčného pojiva. Rozložením pektinů se ovocná pletiva rozpadají, snižuje se viskozita šťávy, takže je lisování snadnější a zvyšuje se výtěžnost procesu. Úprava může být provedena následujícími způsoby [13]:

- a) Nakvašování ovocné drtě
- b) Odležení ovocné drtě
- c) Napařování ovocné drtě přímou parou
- d) Blanšírování ovocné drtě
- e) Pektolyzování ovocné drtě

Odležení drtě je nejjednodušší způsob úpravy drtě. Umrtví se buňky a částečně se rozloží pektiny působením enzymů obsažených v ovoci. K nevýhodám patří nebezpečí naoctění a kvašení. U šťávy



určené pro výrobu nealkoholických nápojů může být doba odležení drtě maximálně 6 - 12 hodin podle teploty. Pektolýzou se rozumí přidávání pektolytických enzymů ve formě vodného roztoku k drti. Získávají se z mycelia plísně *Aspergillus niger* a nechají se působit 3- 6 hodin. Tento způsob se užívá u ovoce s vysokým obsahem pektinu (např. rybíz). Pektolýzou drti se zvyšuje výtěžnost lisování cca o 10 % [2,3].

#### 2.1.1.2 Lisování

Lisování (působením tlaku), patří mezi mechanické procesy, které se v potravinářském průmyslu používají velmi často. Podstata procesu je v tom, že se zpracovaný materiál podrobuje vnějšímu působení tlaku pomocí mechanických zařízení – lisů. Při lisování se tlakem oddělí z ovocné drtě od výlisků šťáva, která odtéká porézní přepážkou (síto, plachetka). Lisování se provádí nejčastěji pomocí diskontinuálních hydraulických lisů, ale v praxi jsou využívány také lisy pneumatické a pro lisování citrusových plodů a drobného ovoce jsou vhodné i šnekové kontinuální lisy.

Obecné požadavky na zařízení lisovny jsou následující:

- Styk drtě a šťávy se vzduchem musí být co nejkratší.
- Všechny součásti přicházející do styku s drtí nebo šťávou musí být z nekorodujícího materiálu a nesmějí ovlivňovat jakost šťávy.
- Nesmějí se dostat do šťávy nežádoucí části ovoce, jako jsou oleje z pečiček, taniny a chlorofyl.

Zásady pro lisování:

- Před lisováním se nechá odtéci maximální množství samotoku (tj. bez působícího vnějšího tlaku).
- Tlak postupně zvyšujeme tak, aby šťáva stačila samovolně odtékat.
- Obvykle během lisování působení tlaku na krátkou dobu přerušíme (přerušovaný tlak) tak, aby šťáva mohla snadněji odtékat.
- Maximální tlak působící na ovocnou drť by neměl být vyšší než 1,6 MPa.
- Celý proces musí probíhat v naprosté čistotě. Zařízení periodicky čistíme. U získané šťávy se hodnotí subjektivně barva, chuť a vůně. Z chemických ukazatelů se nejčastěji stanovuje refraktometrická sušina, popřípadě obsah cukru a kyselin [2].

#### 2.1.2 Číření

K získání čirých (průzračných) produktů se musí šťáva zbavit částic pozorovatelných volným okem. Ovocné šťávy obsahují přírodní vysokomolekulární látky, jako například pektin, bílkoviny, některá barviva, látky tříslonového charakteru a polysacharidy (viz též tabulka 1). Aby se dosáhla vyšší průzračnost produktu, musí se především porušit stabilní koloidní systém, čímž se vyvolá rychlé usazování kalu. Proces rozdělení ovocné šťávy na kal a průzračnou kapalinu se nazývá číření. Nejčastěji používané metody číření ovocných šťáv lze rozdělit na:

- fyzikální (centrifugace, elektroseparace),
- fermentativní (přídavek fermentů s cílem vyvolat sedimentaci),
- koloidně - chemické (směřující k rozrušení koloidního systému),
- chemické (reakce mezi přírodními látkami nebo přídavky chemických reagentů). [13]

### 2.1.3 Konzervování šťáv

Vylisovaná a odkalená šťáva se může ihned zpracovat nebo se zakonzervuje na polotovar, ze kterého lze vyrobit nealkoholické nápoje v kterékoli roční době. Mezi základní polotovary konzervovaných šťáv patří:

- Ovocné šťávy konzervované chemicky (sukusy). Tyto šťávy se musí před konzervací rychle pasterovat, protože mikrobiálně narušenou šťávu nelze chemicky konzervovat. Ke konzervaci se používají povolená konzervační činidla (například kyselina mravenčí, kyselina benzoová, popřípadě benzoany, estery kyseliny parahydroxibenzoové, oxid siřičitý, popřípadě siřičitany a dvojsiřičitany, a kyselina sorbová a sorbany) ve stanovené koncentraci.
- Ovocné šťávy konzervované syceným oxidem uhličitým (CO<sub>2</sub>), (matečné šťávy). Tyto šťávy jsou nezkašené a v podobě čiré šťávy jsou konzervované prosycením CO<sub>2</sub> na koncentraci 1,5%.
- Ovocné šťávy konzervované zahušťováním (ovocné koncentráty). Tyto koncentráty se vyrábějí zahušťováním ovocných šťáv na sušinu 60 – 65 % ve vakuových odparkách nebo pomocí membránových procesů. Výhodou koncentrátů je jejich menší objem a stabilita. Obvykle se nemusí používat chemická konzervační činidla. Nevýhodou je, že při procesu často dochází ke změně barvy a chuti vlivem částečné ztráty aromatických látek. [13]

### 2.1.4 Skladování šťáv

Cezená šťáva se uchovává řadou různých metod (plněním do plechovek, aseptickým zpracováním, chemickou konzervací, zmrazováním, membránovou filtrací) a lze ji před balením zakonzentrovat, aby se snížily přepravní náklady. Šťávy se mohou vyčeřit před anebo po provedení konzervace.

Džusy se skladují v dobře větraných skladech na dřevěných regálech nebo paletách. Džusy balené ve skleněných a polymerních průhledných nádobách jsou skladovány v místnostech chráněných před přímým slunečním zářením.

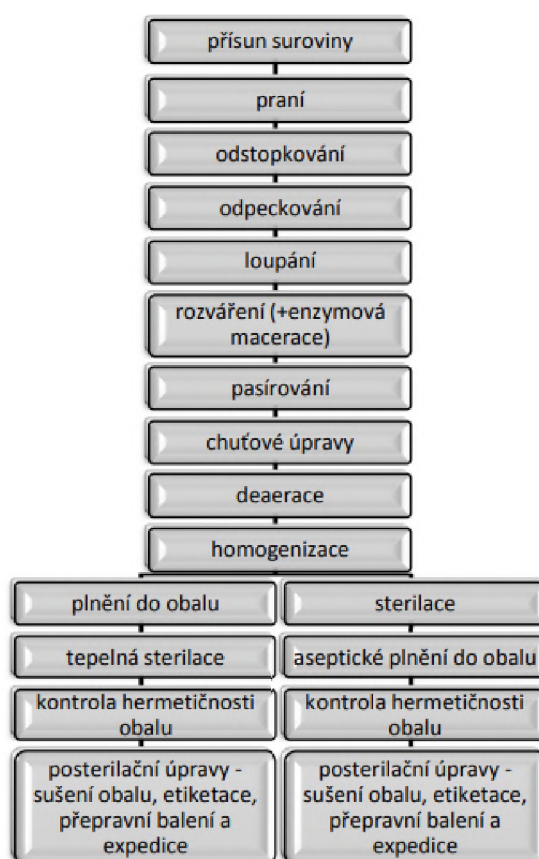
Skladovatelnost šťáv od daty výroby při teplotě od 0 ° C do 25 ° C není větší než:

- Ve skleněné nádobě - 2 roky; šťávy z řepy, šťávy fermentované kyselinou mléčnou - 1 rok; obohacené šťávy - 1 rok; ·
- V kovových nádobách - 1 rok; rajčatová šťáva - 2 roky; ·

- Sterilizované (pasterizované) ve aparaturech výměny tepla a zabalené do spotřebitelských obalů z kombinovaných materiálů po dobu 9 měsíců.

Trvanlivost šťáv od daty výroby při teplotě 2 ° C až 10 ° C ve spotřebitelských obalech (sáčcích) vyrobených z kombinovaných materiálů na bázi papíru nebo lepenky, plastových fólií a hliníkových fólií není delší než 6 měsíců. [13]

Obrázek 1: Postup výroby macerovaného ovoce a zeleniny [13]

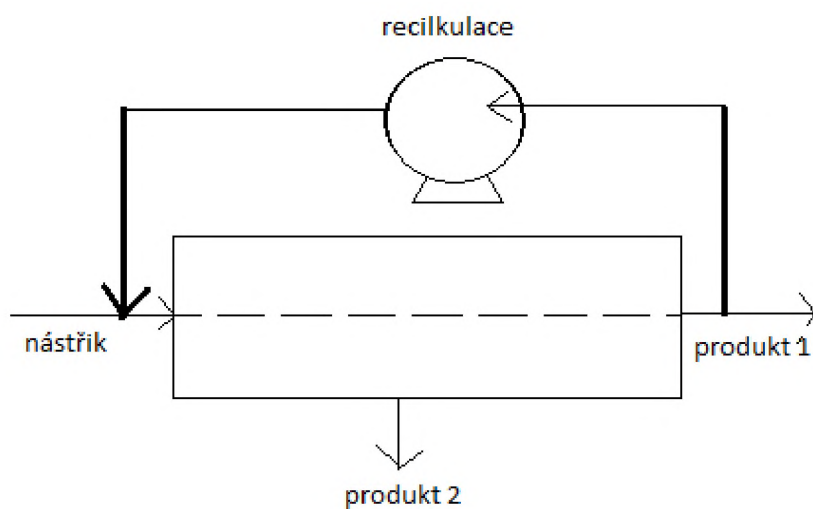


## 2.2 Membránové separace

Membránové separace jsou procesy dělení směsí látek na jednotlivé složky na základě jejich rozdílného průchodu přes selektivní přepážku (membránu). Většina membránových procesů jsou izotermní děje, jejichž hnací silou jsou tlakové gradienty (tlakové (baromembránové) procesy), gradienty koncentrace, respektive aktivit (difúzní-membránové procesy) nebo gradienty elektrického potenciálu (elektromembránové procesy). V důsledku interakce s membránou se složka (nebo skupina složek) separuje z výchozí směsi. Některé komponenty jsou membránou zadržovány. Tok, který neprochází membránou, se pak nazývá retentát. Jiné komponenty membránou procházejí a nazývají se penetrant; vytváří se tak permeátový proud procházející membránou. Tato označení se používají především pro tlakové membránové procesy. U elektromembránových separací je procesní

proud na nástřikové straně membrány označován jako diluát a procesní proud, do něhož některá z komponent prochází membránou jako koncentrát. [6]

Obrázek 2: Klasické uspořádání cross-flow membránového separačního procesu



Kde produkt 1 je retentát (diluát u elektrodialýzy) a produkt 2 je permeát (koncentrát u elektrodialýzy)

Tabulka 2: Typy procesu membránových separací a jejich charakteristické vlastnosti.

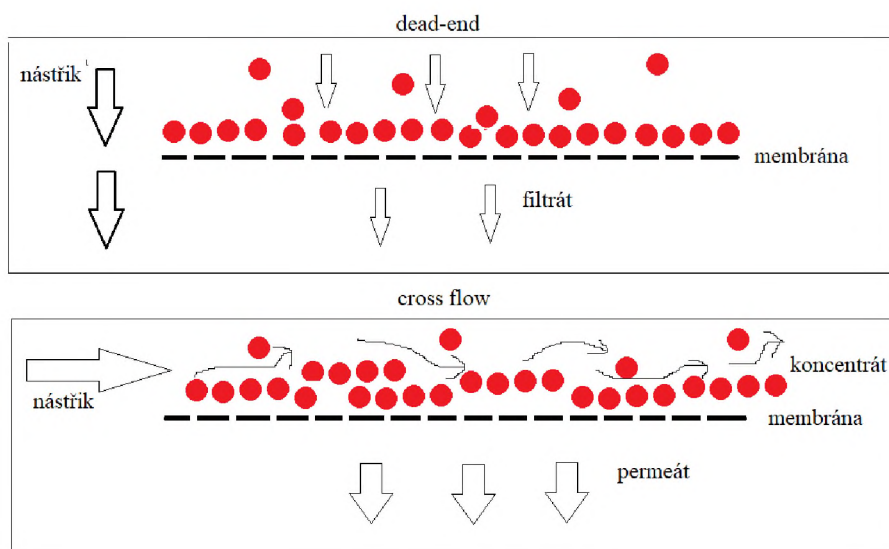
Proces	Hnací síla	Retentát (diluát)	Permeát (koncentrát)	Mechanismus separace	Typ membrány
Mikrofiltrace	tlak	l	l	sítový efekt	porézní
Ultrafiltrace	tlak	l	l	sítový efekt	porézní
Nanofiltrace	tlak	l	l	sítový efekt	porézní
Reverzní osmóza	tlak	l	l	rozpouštění, difuze	neporézní
Pervaporace	tlak, koncentrace	l	g	rozpouštění, difuze	porézní
Elektrodialýza	elektrický potenciál	l	l	velikost částic, náboj	neporézní
Membránová destilace	teplota	l		kondenzace	porézní

Kde «l» znamená kapalina a «g» je plyn.

## 2.2.1 Uspořádání toku.

Klasické uspořádání toku, které známe například z koláčové filtrace, se nazývá “dead-end” ale v současné době je při membránových separacích používáno mnohem méně než dynamické uspořádání procesu, tzv. “cross-flow”. Obě základní uspořádání toku jsou znázorněna na obrázku 3.

Obrázek 3: Mechanismus uspořádání toku při membránových procesech



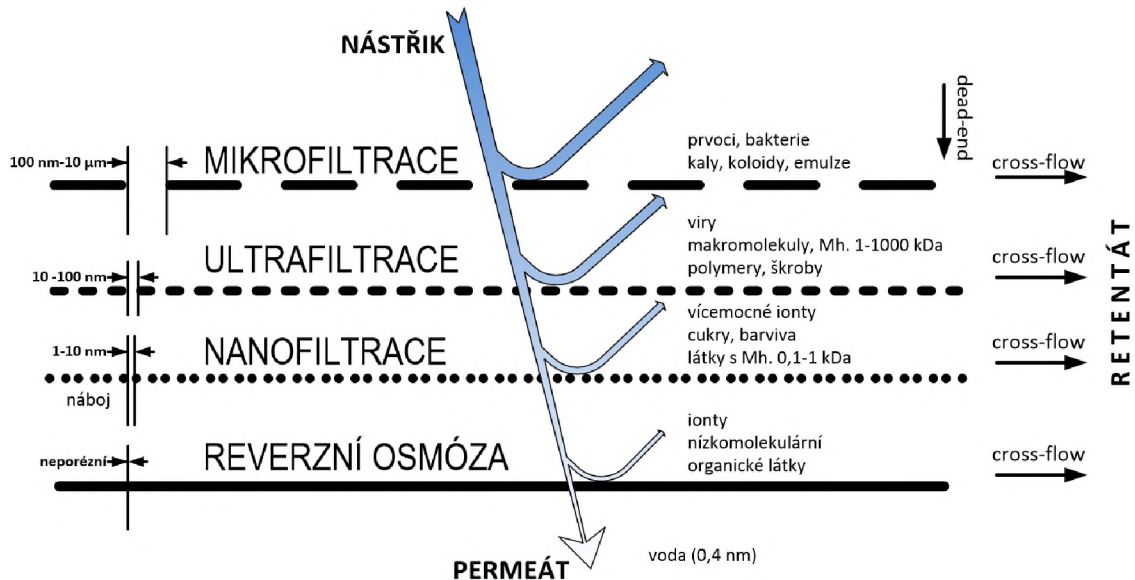
Při “dead-end” je nástříkový proud orientován kolmo k povrchu membrány. Kapalina prochází membránou, která zachytí částice, kvůli čemu vzniká na povrchu membrány nepohyblivá vrstva, což je nevýhodou separačního procesu. Čím je tloušťka vrstvy větší, tím víc klesá rychlost toku permeátu membránou. Naproti tomu “cross-flow” je filtrování s křížovým tokem. Většina přírodního toku protéká tangenciálně podél povrchu filtru, pouze malá část prochází filtrem (membránou). Hlavní výhodou tohoto procesu je to, že filtrační koláč je během filtračního procesu odplaven, což prodlužuje dobu, po kterou může být filtrační jednotka v provozu. Na rozdíl od “dead-end” filtrace to může být nepřetržitý proces

## 2.2.2 Tlakové membránové procesy

V literatuře jsou tyto procesy někdy označovány též jako baromembránové procesy. Slouží k dělení makromolekul, koloidních látek i roztoků nízkomolekulárních a iontových sloučenin. Procesy jsou charakteristické tím, že jsou prováděny bez fázových transformací. Tlakové membránové procesy se dále dělí na mikrofiltraci, ultrafiltraci, nanofiltraci a reverzní osmózu. Toto je možné díky odlišné struktuře membrány a rozdílnému tlakovému rozdílu na obou stranách membrány. Rozdíly v těchto procesech jsou následující: (v uvedeném pořadí) zmenšování velikostí molekul, které jsou zachycené na membráně, zároveň se zvyšuje tlakový rozdíl, který je nutný pro oddělování. Stupeň oddělení je dán velikostí pórů membrány. Reverzně osmotická membrána je již neporézní a mechanismus

separace funguje na principu rozdílné difúze a rozpouštění látek v aktivní vrstvě membrány. Princip těchto procesů je patrný z obrázku 4. Zde jsou uvedeny i typické látky separované jednotlivými procesy.

Obrázek 4: Základní typy tlakových membránových procesů a jejich charakteristiky



### 2.2.2.1 Mikrofiltrace a ultrafiltrace

Mikrofiltrace je proces vhodný pro separaci koloidních systémů a čištění roztoků od suspendovaných mikročastic. Proces zaujímá mezilehlou polohu mezi ultrafiltrací a filtrací. Provádí se při tlakových rozdílech 0,01-0,4 MPa. Liší se od ostatních baromembránových procesů možností tvorby pevné fáze na povrchu membrány při dead-end uspořádání. Při těchto podmínkách je membrána čištěna periodickým zpětným proplachem. Velikosti pórů propustných přepážek jsou v rozmezí 0,1 - 10 μm. Kromě polymerních membrán jsou pro mikrofiltraci vhodné i anorganické (keramické) membrány.

Ultrafiltrací lze separovat makromolekulární látky. Na rozdíl od mikrofiltračních procesů může být ultrafiltrace doprovázena i adsorpcí rozpuštěných látek na povrchu pórů membrány a dokonce i intermolekulárními interakcemi. Proces je vždy realizován v cross-flow uspořádání. Oba procesy lze charakterizovat následujícími parametry:

Mikrofiltrace:

- Membrány: symetrické nebo asymetrické, porézní
- Tloušťka: 10-150 μm
- Velikost pórů: 0,1-10 μm
- Hnací síla: rozdíl tlaků (< 4 bary)
- Princip separace: síťový mechanismus
- Materiál membrán: polymerní, keramické

Ultrafiltrace:

- Membrány: asymetrické porézní
- Tloušťka: 150  $\mu\text{m}$
- Velikost pórů: 1- 100 nm
- Hnací síla: rozdíl tlaků (1 – 10 barů)
- Princip separace: síťový mechanismus
- Materiál membrán: polymer ( polysulfon, polyakrylonitril), keramika [5]

#### 2.2.2.2 Nanofiltrace a reverzní osmóza

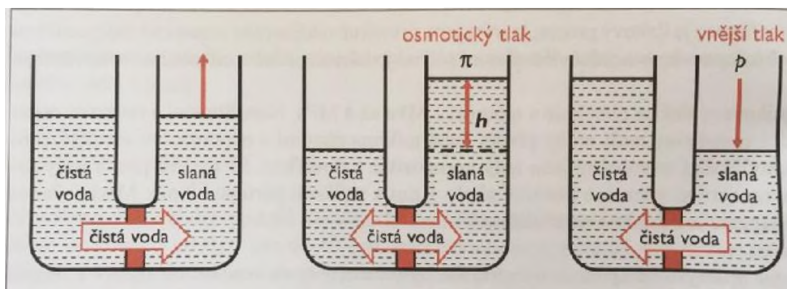
Nanofiltrace je tlakový proces, kterým jsou primárně oddělovány organické látky s nízkou molekulovou hmotností a vícevalentní soli od jednovalentních a od molekul rozpouštědla.

Aplikovaný tlak se pohybuje v rozmezí 1 MPa až 4 MPa. Nanofiltrační a reverzně osmotické membrány tvoří určitý předěl mezi mikroporézními a neporézními membránami. Nanofiltrační membrány jsou tedy kompozitní materiály s tloušťkou 50 až 150  $\mu\text{m}$ , často s polyamidovou aktivní vrstvou o tloušťce okolo 1  $\mu\text{m}$  a velikosti pórů pod 2 nm. Mechanismus transportu je rozpustnostně-difuzní.

První průmyslové aplikace nanofiltrace byly zaměřeny na odsolování barviv a čištění barvicích lázní. Při procesu voda a NaCl projdou membránou, ale většina bivalentních iontů a molekul barviva je membránou zadržena. Kromě toho jsou nanofiltrační membrány schopny zachytit většinu nízkomolekulárních látek, včetně herbicidů, pesticidů a cukrů. V potravinářském průmyslu a mlékárenském průmyslu se nanofiltrace využívá poměrně málo. Konkurenčním procesem k elektrodialýze může být při odsolování mlékárenské syrovátky. Využití nachází i při změkčování procesní vody. Hlavní využití nanofiltrace spočívá v odsolování produktů a meziproductů v chemickém průmyslu, při odstraňování dusičnanových iontů z pitné vody (výroba vody pro kojence) a čištění odpadních vod, nejčastěji z galvanizoven a provozů textilního a papírenského průmyslu.

Reverzní osmóza je membránový separační proces, který umožňuje oddělit nízkomolekulární látky i jednovalentní ionty převážně z vodných roztoků. Jak již naznačuje vlastní název procesu, je při jeho realizaci důležitá osmóza. Je to děj, při kterém rozpouštědlo prochází vhodnou polopropustnou membránou oddělující dva prostory (viz Obr. 5). V levém prostoru je čisté rozpouštědlo (např. voda), v pravém prostoru je roztok nízkomolekulární látky (např. NaCl). Kdyby membrána propouštěla vodu i NaCl, po určité době by koncentrace NaCl byla po obou stranách membrány stejná. Membrána je však polopropustná a umožňuje jen transport rozpouštědla (vody) membránou. V pravém prostoru přibývá tedy rozpouštědlo a zvedá se hladina roztoku tak dlouho, až se ustaví rovnováha mezi osmotickým tlakem rozpouštědla a hydrostatickým tlakem sloupce kapaliny (roztoku) v pravém prostoru. Reverzní osmóza je pak děj, při kterém je osmotický tlak překonán vnějším tlakem působícím ze strany koncentrovanějšího roztoku; membránou prochází jen rozpouštědlo a nízkomolekulární látka je zadržena [6].

Obrázek 5.: Princip osmózy a reverzní osmózy [6]



Oba procesy, nanofiltraci a reverzní osmózu, lze charakterizovat následujícími parametry:

Nanofiltrace:

- Membrány: kompozitní
- Tloušťka: nosič cca 150  $\mu\text{m}$ , aktivní vrstva cca 1  $\mu\text{m}$  Velikost pórů: < 2 nm
- Hnací síla: rozdíl tlaků (10-25 barů)
- Princip separace: rozpouštění-difúze
- Materiál membrán: polyamidy

Reverzní osmóza:

- Membrány: asymetrické nebo kompozitní
- Tloušťka: nosič cca 150  $\mu\text{m}$ , aktivní vrstva cca 1  $\mu\text{m}$
- Velikost pórů: < 2 nm
- Hnací síla: rozdíl tlaků (15-80 barů)
- Princip separace: rozpouštění-difúze
- Materiál membrán: acetáty celulózy, polyamidy [5]

### 2.2.3 Elektromembránové procesy

Základní silou iontového transportu je u elektromembránových procesů gradient elektrického potenciálu. Ten se aplikuje ve svazcích tvořených iontově selektivními nebo bipolárními membránami. Podle tohoto gradientu také odvozujeme název elektromembránové procesy.

Tyto procesy jsou v posledních desetiletích hojně využívané zejména ve sféře průmyslových technologií. Výhodou elektromembránových procesů je:

- velká účinnost separace bez fázových změn,
- nižší energetická spotřeba ve srovnání s klasickými metodami,
- snadná automatizace procesu,
- prostorová nenáročnost.

Nevýhodou je skutečnost, že roztoky vyžadují předúpravu, a že při vlastním procesu dochází k zanášení membrán nerozpustnými látkami (tzv. fouling).



Iontově selektivní membrány se dělí na membrány aniontově selektivní (anexové) a kationtově selektivní (katexové). Toto dělení je určeno typem funkční skupiny v membránové matici. Kationtově selektivní membrány obsahují záporně nabitě funkční skupiny (např.  $-\text{COO}^-$  a  $-\text{SO}_3^-$ ), které umožňují průchod kladně nabitých iontů (kationtů) membránou, a naopak brání průchodu záporně nabitých iontů (aniontů). Aniontově selektivní membrány obsahují kladně nabitě funkční skupiny (převážně kvartérní amoniové skupiny např.  $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{NRH}_2^+$ ) umožňující průchod záporně nabitým iontům a brání průchodu kladně nabitým iontům. Spojením a modifikací obou základních typů iontově selektivních membrán získáme bipolární membránu, která je složena ze dvou vrstev polymerního materiálu, přičemž jedna vrstva obsahuje kladně nabitě skupiny a druhá jen záporně nabitě funkční skupiny. Bipolární membrána je tedy složena z katexové a anexové vrstvy.

Membrány používané při elektromembránových procesech musí mít malý elektrický odpor, velkou selektivitu, dobré mechanické vlastnosti včetně chemické a teplotní odolnosti. [8]

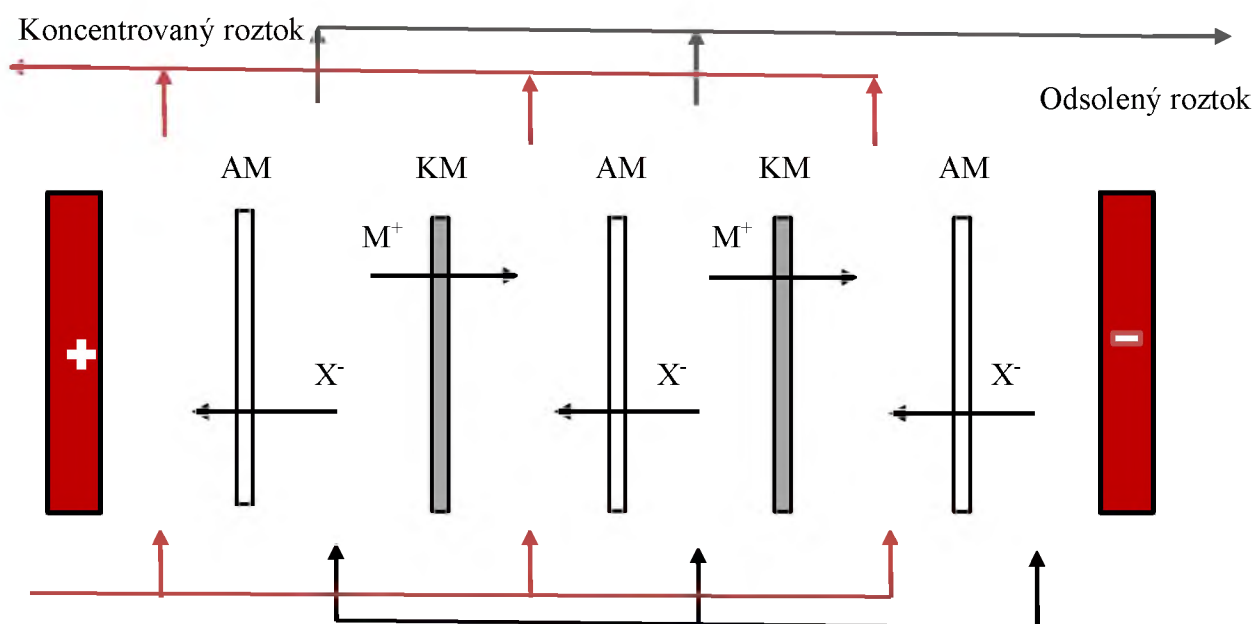
Elektromembránové procesy se dělí na tři skupiny:

1. elektromembránové separační procesy,
2. elektromembránové syntézní procesy,
3. elektromembránové procesy pro konverzi energie a látek [8]

### 2.2.3.1 Elektrodialýza

Elektrodialýza - je elektromembránová separační metoda, která byla poprvé použita k přípravě pitné vody odsolováním mořské vody. Tato metoda je zde alternativou k destilaci a reverzní osmóze. Postupně je však tento proces využíván v řadě oblastí, včetně potravinářského průmyslu. Provozní zařízení pro elektrodialýzu se nazývá elektrodialyzér, jeho schéma je na Obr. 6.

Obrázek č. 6 Schéma elektrodialýzy



Principem elektrodialýzy je migrace iontů v elektrickém poli vloženém mezi katodou a anodou. Do cesty jsou iontům střídavě postaveny polopropustné ionexové membrány, které propouštějí selektivně pouze kationty (katexové membrány) nebo anionty (anexové membrány).

Komerční elektrodialyzéry obsahují stovky membrán. Hnací silou elektrodialýzy je stejnosměrné napětí vložené na elektrody. Kationt migruje směrem ke katodě, pokud narazí na katexovou membránu (KM), může ji projít, ale následující anexová membrána (AM) je pro něj nepropustná. V opačném směru migrující aniont touto membránou projde, ale katexová membrána je pro něj nepřekonatelná. "Past", ve které se oba ionty setkají, je nazývána koncentrátový okruh. Upravovaná voda je tak zbavována iontů, které se hromadí v koncentrátovém okruhu. Cirkulační okruh, kde dochází k odsolení upravované vody, se nazývá diluátový okruh. Zvláštní význam má i oblast mezi elektrodou a membránou, elektrodový okruh, v němž jsou elektrody omývány vhodnými roztoky elektrolytů.

Na rozdíl od reverzní osmózy je tato metoda vhodná pro odsolování koncentrovaných roztoků. Roztoky pro elektrodialýzu mají obvykle obsah minerálních látek v rozmezí 0,1 až 10 g dm<sup>-3</sup>. Cílovou koncentrací solí v diluátu je většinou úroveň pitné vody, tj. vodivost okolo 300 μS/cm. Pro dosažení nižší koncentrace iontů v roztoku (nízké vodivosti), odpovídající například destilované nebo demineralizované vodě, by bylo nutno vynaložit příliš velké množství elektrické energie. Koncentrovaný roztok po EM může mít celkovou mineralizaci v extrémních případech až 200 nebo 300 g dm<sup>-3</sup>. [7].

Elektrodialýza se používá jako samostatný separační proces nebo jako součást jiných technologií např. v těchto oblastech:

- odsolování brakických, odpadních a povrchových vod na vodu užitkovou nebo pitnou,
- změkčování vody a selektivní odstraňování iontů,
- zpracování odpadních průmyslových vod,
- recyklace cenných složek z odpadních průmyslových vod, např. Cr, Ni nebo Zn z oplachových vod po galvanickém pokovování,
- čištění a výroba chemických látek,
- demineralizace mléčné syrovátky a odstředěného mléka,
- odkyselení ovocných džusů,
- stabilizace vinanových solí ve víně. [7].

### 2.2.3.2 Elektrodialýza s bipolární membránou

Elektrodialýza s bipolárními membránami (EDBM) je elektromembránový proces pracující s bipolárními membránami. Patří do skupiny elektromembránových syntézních procesů, při nichž je kombinována separace s elektrochemickou reakcí (štěpení vody). Bipolární membrány (BM) jsou složeny ze dvou opačně nabitých iontově výměnných vrstev. Kationtově výměnná a aniontově výměnná vrstva jsou k sobě například těsně slisovány. Na rozhraní vrstev se v průběhu elektrodialýzy dostává rozpouštědlo. Vlivem elektrického pole elektrodialyzéru dochází v místě tenkého rozhraní

ke zvýšené disociaci (štěpení) tohoto rozpouštědla. Jako nejběžnější rozpouštědlo iontových sloučenin se využívá voda. Disociací vody zde tedy vznikají ve zvýšené míře  $\text{H}_3\text{O}^+$  a  $\text{OH}^-$  ionty. Disociace vody je charakterizována elektrochemickou rovnováhou, která je popsána rovnicí:

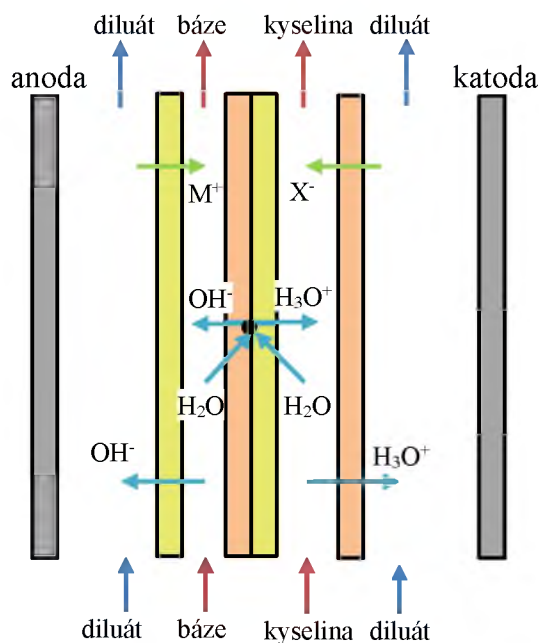


Pro zvýšení účinnosti této reakce se používají katalyzátory. Ty snižují elektrický odpor vyvolaný na membráně, což má za následek snížení elektrického potenciálu při elektromembránovém procesu. Jako katalyzátory můžeme využít např. sloučeniny  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , terciární aminy, ionty Sr a Ru nebo pyridin [10].

Vznikající kationt  $\text{H}_3\text{O}^+$ , vyznačující se velkou mobilitou v elektrickém poli, prochází kationtově výměnnou selektivní vrstvou BM z mezifázové oblasti do okolního roztoku směrem ke katodě. Obdobně aniont  $\text{OH}^-$  prochází z mezifázové oblasti aniontově selektivní vrstvy BM do okolního roztoku směrem k anodě.

Při vhodném uspořádání monopolárních a bipolárních membrán ve svazku mohou  $\text{H}_3\text{O}^+$  a  $\text{OH}^-$  ionty vytvářet s příslušnými anionty, respektive kationty odpovídající kyseliny a hydroxidy. Ukazuje se, že proces EDBM lze provozovat nejefektivněji v tzv. tříokruhovém nebo dvouokruhovém uspořádání. Dvouokruhová uspořádání mohou být dána kombinací bipolárních membrán s monopolárními CM, která se využívají při výrobě alkálií a dalším produktem je kyselina obsahující příslušnou sůl, nebo kombinací s AM, které se využívají při výrobě kyseliny a jako další produkt vzniká alkálie obsahující příslušnou sůl. U tříokruhového zapojení se využívá svazek skládající se z BM, CM i AM. Toto uspořádání slouží k výrobě relativně čistých kyselin a zásad.

Obrázek č. 7 Princip elektrodialýzy s bipolární membránou



CM – kationtově výměnná membrána, AM – aniontově výměnná membrána,  
BM – bipolární membrána (tříokruhové uspořádání)

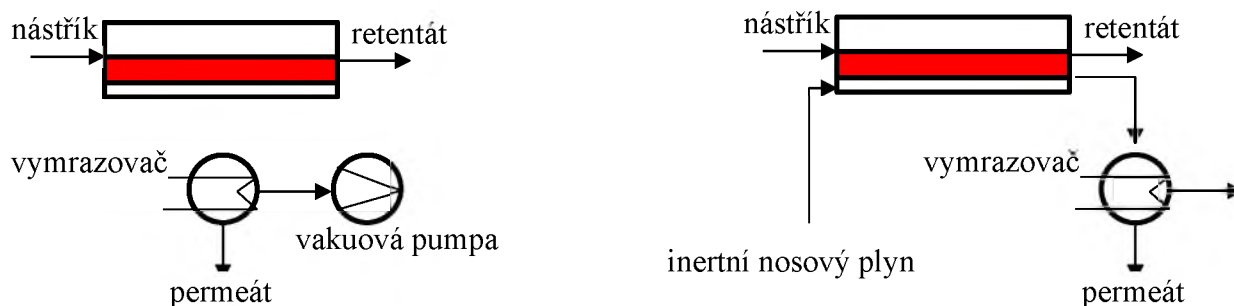
Elektrodialýzu s bipolární membránou lze využít např. při štěpení roztoku solí na příslušné hydroxidy a kyseliny, především při regeneraci NaOH a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> z odpadního roztoku Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nebo při regeneraci NaOH a HCl z odpadních zasolených vod obsahujících NaCl. Uplatnění nachází EDBM i v potravinářském průmyslu, a to například při úpravě pH ovocných džusů, moštů a vín [11].

## 2.2.4 Další membránové procesy

### 2.2.4.1 Pervaporace

Pervaporace je jedním z membránových separačních procesů, při kterém dochází k dělení kapalných směsí. Je to proces konkurující klasické destilaci. Kapalná směs je v kontaktu s polymerní neporézní membránou a jedna ze složek této směsi se v materiálu membrány lépe rozpouští a zároveň jí lépe difunduje. Po průchodu aktivní vrstvou membrány se odpaří. Podle toho, jak se odpaří, rozlišujeme vakuovou pervaporaci (za sníženého tlaku) a pervaporaci do nosného plynu (Obr. 8). Vstupní kapalina je v přímém kontaktu s povrchem membrány, zatímco výsledný permeát (někdy nazývaný též pervaporát) je v parní fázi odstraňován z opačné strany membrány. [9]

Obrázek 8: Schéma pervaporace do vakua a pervaporace do nosného plynu



Hnací silou tohoto procesu je gradient koncentrace napříč membránou. Mechanismus transportu hmoty membránou při pervaporaci využívající polymerních neporézní membrány je dán rozpustnostně-difuzním modelem, a proto jej můžeme rozdělit do pěti po sobě následujících kroků:

- difúze kapalným roztokem ke vstupnímu povrchu membrány,
- sorpce na vstupním povrchu membrány,
- difúze uvnitř membrány
- desorpce na opačné straně membrány,
- difúze v nosném plynu či ve sníženém tlaku od membrány

Složky kapalné směsi projdou difúzí kapalným roztokem k povrchu membrány, kde jsou adsorbovány nebo se rozpouštějí na základě různé afinity k membráně, po té difundují skrz ni a posléze z ní v parní fázi desorbují na straně pervaporátu a dále difundují od membrány do nosného plynu nebo do prostředí se sníženým tlakem. Nejpomalejším, a tudíž řídicím dějem tohoto procesu je difuze permeantů v membráně. Výsledné složení pervaporátu je určeno zejména rozpustnostními a difúzními koeficienty vstupních složek v materiálu membrány a může být velmi odlišné od složení parní fáze při klasické rovnováze kapalina-pára. Z těchto důvodů je výhodné používat pervaporaci tam, kde ostatní separační procesy nejsou účinné, např. v těchto případech:

- při dělení tepelně nestálých směsí,
- při dělení azeotropických směsí,
- při dělení látek s blízkými teplotami bodů varu,
- při odstranění vody z kapalných organických látek.

V procesu pervaporace rozlišujeme tři proudy:

- nástřík: složka vstupní kapaliny,
- pervaporát: látka, či směs látek prošlých membránou,
- retentát: kapalina zůstávající na vstupní straně membrány, přičemž složení retentátu bývá téměř totožné se složením nástříku

Základními veličinami charakterizujícími daný proces jsou pervaporační tok a separační faktor procesu.

Pervaporační tok  $J$  představuje rychlost separace. Vyjadřuje množství pervaporátu prošlého jednotkovou plochou membrány za jednotku času při dané tloušťce membrány. Obvykle se vyjadřuje v jednotkách  $\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ . Pervaporační tok je tedy definován vztahem

$$J = \frac{m}{S \cdot \tau} \quad (2)$$

kde  $m$  je hmotnost permeátu,  $S$  je plocha membrány a  $\tau$  je čas.

Pro vyjádření selektivity pervaporace se používá nejčastěji separační faktor  $\alpha_{AB}$  směsi obsahující složky A a B je definován rovnicí

$$\alpha_{AB} = \frac{w''(A)/w''(B)}{w'(A)/w'(B)} \quad (3)$$

kde  $w'(A)$  a  $w'(B)$  jsou hmotnostní zlomky složek A a B v retentátu,  $w''(A)$  a  $w''(B)$  jsou hmotnostní zlomky složek A a B v pervaporátu. Separační faktor  $\alpha_{AB}$  pro dokonale polopropustnou membránu dosahuje nekonečné hodnoty [9].

#### 2.2.4.2 Membránová destilace

Membránová destilace (MD) je relativně nový tepelný membránový proces, který přitahuje značný zájem svou potenciálně nízkou cenou a vyšší úsporou energie. Je tedy jednou z alternativ k běžným

separačním procesům, jako je destilace a reverzní osmóza (RO). Jeho hlavními výhodami jsou možnosti využití odpadního tepla a nízko energetického tepla pro provoz a výrobu vysoce čistého destilátu, který je téměř nezávislý na koncentraci nástřiku. Mezi další výhody patří teoreticky úplné zadržení netěkavých látek, relativní nízký provozní tlak a minimální problémy se znečištěním membrány. Naopak jeho hlavní nevýhodou je zvlhčování původně hydrofobní membrány a teplotní polarizace.

Podstata tohoto procesu je následující: počáteční roztok zahříváný na relativně nízké teploty (řádově 30-70 °C) je přiváděn z jedné strany hydrofobní mikroporézní membrány. Méně zahřáté (studené) rozpouštědlo (obvykle voda) se pohybuje podél druhé strany membrány. Protože membrána je hydrofobní a její velikosti pórů jsou poměrně malé (odpovídající mikrofiltraci), kapalná fáze nepronikne kvůli povrchovému napětí do pórů membrány. Pára odpařující se z povrchu horkého roztoku (odpařovací povrch v tomto případě jsou dány meniskem roztoku vytvořeného u vstupu do jednotlivých pórů) proniká póry membrány, difunduje vzduchovou vrstvou v póru a kondenzuje na povrchu menisku studené kapaliny. Současně se v pórech vytváří vakuum (změna objemu při kondenzaci páry), což urychluje proces odpařování a tím zvyšuje jeho účinnost. Protože teplota původního roztoku je nízká, lze pro proces membránové destilace použít nízko jakostní tepelnou energii - teplo vody ohřáté po chladničkách, výfukové plyny (například výfukové plyny spalovacích motorů atd.), geotermální vody a nakonec i sluneční energii. Současný vývoj procesu je zaměřen zejména na různou strukturu a materiály předních stran MD, včetně přípravy membrán, řešení znečištění a následného čištění membrán, změny měřítka a zlepšování procesů a návrhy různých aplikací.

V některé literatuře se tento proces označuje jako DCMD (Direct Contact Membrane Distillation) proces, což znamená, že nástřiková i permeátová strana jsou v přímém kontaktu s membránou ve svých příslušných kompartmentech. Těkavé molekuly se odpařují na rozhraní teplá kapalina/pára, procházejí póry membrány ve fázi páry a kondenzují na chladném rozhraní kapalina/pára uvnitř membránového modulu. Ve vakuové membránové destilaci (VMD) je vakuum aplikováno na permeátovou stranu membrány pomocí vakuové pumpy a kondenzace probíhá mimo membránový modul

Nově se můžeme setkat i s osmotickou destilací (OD). Při tomto procesu membrána odděluje dvě kapalně fáze s různou koncentrací rozpuštěných látek: zpracováváný zředěný roztok na jedné straně a hypertonický solný stripovací roztok na opačné straně. Jako stripovací roztok lze použít organická rozpouštědla (např. polyglycerol a glycerol) nebo anorganické soli (např.  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  a  $\text{MgSO}_4$ ). Hydrofobní povaha membrány zabraňuje pronikání vodných roztoků póry a vytváří plynem naplněné mezery uvnitř membrány. Rozdíl v koncentraci rozpuštěných látek a následně v tenzi par nad hladinou roztoků (v ústí pórů) vytváří na rozhraní páry-kapaliny gradient tlaku, který způsobuje přenos vodní páry prostřednictvím pórů z vysokotlaké do nízkotlaké fáze.

### 2.2.5 Membránové moduly

Membránové moduly jsou speciální konstrukce vhodné pro uložení membrán, které by měly splňovat některé důležité požadavky usnadňující provoz a návrh zařízení. Jedná se především o ochranu membrán před poškozením, vysoký poměr aktivní povrch membrány/objem modulu, nízký

hydraulický odpor proudění, relativně nízká role polarizační vrstvy během provozu a nízké náklady na konstrukci. Moduly nejčastěji používané pro průmyslové účely jsou:

- trubkové,
- deskové,
- spirálově vinuté,
- kapilární a z dutých vláken,

V trubkovém modulu jsou permsektivní trubice s relativně velkými vnitřními průměry (asi 1 cm) umístěny rovnoběžně uvnitř modulového pouzdra, podobně jako u tepelného výměníku typu “trubka v trubce”. Keramické membrány bývají často vyráběny i ve formě kompaktních vícekanálových elementů. Aktivní vrstva membrány je obvykle umístěna na vnitřním povrchu trubek (kanálků). V některých případech (především MF) jsou použity jednovrstvé membrány. Systémy, které mají být separovány, jsou vedeny těmito trubkami s velkou axiální rychlostí (až několik m/s), aby se zabránilo vzniku a účinku koncentrační polarizace. Rozpouštědlo společně s některými nízkomolekulárními látkami se převádí přes selektivní membránu (stěnu trubky) a zbývající větší částice zůstávají v retentátu. Trubkový modul umožňuje zpracování disperzí s vysokou koncentrací. Vysoké rychlosti proudění minimalizují účinek koncentrační polarizace. Používá se především při realizaci cross-flow mikrofiltrace a ultrafiltrace. Nevýhodou tohoto modulu je nízká hustota balení (packing density), tj. aktivní filtrační plocha připadající na jednotku objemu modulu a následně velká velikost provozních zařízení.

Při separacích se také často používá deskový membránový modul. Význam jeho používání však postupně klesá. V tlakových membránových procesech se využívají například ponorné deskové moduly při mikrofiltraci (membránové bioreaktory) nebo vysokotlaké DT (typ deska-trubka) moduly v reverzní osmóze. Nenahraditelné jsou deskové moduly v procesech vycházejících z elektrodialýzy. V deskových modulech jsou membránové archy proloženy distančními síťkami a staženy čelními deskami do kompaktního svazku, v němž jsou vytvořeny kanálky pro přívod nástříku a odvod produktů. Sendvičové desky s membránou mohou být umístěny svisle pro zvětšení kompaktnosti zařízení.

Spirálově vinuté moduly se v posledních letech staly standardem pro realizaci tlakových membránových procesů, zejména nanofiltrace a reverzní osmózy. Spirálově vinutý modul je tvořen uspořádanou vrstvou rovinné fólie membrány a distančního síťka, které jsou svinuty do (spirálové) válcové formy, kolem perforované např. polypropylenové, středové permeační trubice. Jsou utěsněny na okraji, např. epoxidovým lepidlem. Tento membránový svitek je poté umístěn do tlakového pouzdra. Rozměry membrán a pouzder jsou normalizovány (průměr i délka). Tento modul je ve svých charakteristikách vyváženým kompromisem a v současnosti je průmyslově nejčastěji používanou konfigurací.

Kapilární moduly jsou sestaveny z velkého počtu membránových kapilár ve formě dutých semipermeabilních vláken. Vlákná mají vnější průměr od asi 60  $\mu\text{m}$  do 3 mm. Stěny vláken jsou porézní a na vnějším povrchu mají separační aktivní vrstvu. V jednom svazku je až několik tisíc paralelně zapojených membrán, které jsou na koncích zality do epoxidové pryskyřice. Výsledkem je, že moduly tohoto typu dosahují vysokých poměrů aktivní plochy připadající na jednotku objemu

modulu. Modul s dutými vlákny nebo kapilárními membránami má nejvyšší hustotu balení, která může dosáhnout až  $30\,000\text{ m}^2/\text{m}^3$ , i když hustota balení komerčních produktů obvykle bývá mezi  $600$  a  $1200\text{ m}^2/\text{m}^3$ . Zejména použití vláken s malým vnějším průměrem ( $50\text{--}200\ \mu\text{m}$ ) umožňuje aplikovat vysoké pracovní tlakové rozdíly, což zjednodušuje montáž, provoz a snižuje kapitálové náklady. Moduly z dutých vláken jsou používány pro oddělování tekutin i plynů. V některých případech jsou mezi separační vlákna vkládána porézní drenážní vlákna, a to v množství  $0,5$  až  $5$  separačních vláken na jedno drenážní vlákno. Drenážní vlákna jsou rovnoměrně rozmístěna mezi separační vlákna. Přítomnost vláken zlepšuje výkon modulu především při separaci kapalných směsí.

Všechny výše uvedené moduly lze provozovat v tlakovém uspořádání nebo ponorném uspořádání. Tlakové uspořádání je charakteristické tím, že na nástřikové straně membrány je vytvořen pomocí cirkulačního čerpadla vysoký provozní tlak. Při ponorném uspořádání je modul umístěn na sání čerpadla a potřebný tlakový rozdíl je vytvářen podtlakem na permeátové straně membrány. Tlakové moduly se umisťují na výtlak čerpadla a jsou to vždy cross-flow moduly. Vysoký tlakový rozdíl se využívá na překonání osmotického tlaku a hydraulického odporu membrány a vznikající mezní vrstvy. Používají se tedy především při RO, NF a UF a pouze částečně při realizaci MF. Ponorné moduly se používají při MF, pracují v dead-end uspořádání se zpětným promýváním membrány, popřípadě omýváním vzduchem.

## 2.2.6 Procesní charakteristiky

Intenzita toku permeátu membránou je základní výkonovou charakteristikou membránového procesu. Je to rychlost procesu, která vyjadřuje množství kapaliny  $V$  prošlé povrchem membrány  $S$  za jednotku času  $\tau$ . Pro odhad její hodnoty pro tlakové membránové procesy se nejčastěji používá model sériově řazených odporů ve tvaru

$$J = \frac{V}{S \cdot \tau} = \frac{\text{hnačí síla}}{\text{hydraulický odpor}} = \frac{1}{\eta_0} \cdot \frac{\Delta P - \pi}{(R_M + R_{MV})}, \quad (4)$$

kde  $\eta_0$  je dynamická viskozita permeátu,  $\Delta P$  je tlakový rozdíl,  $\pi$  je osmotický tlak,  $R_M$  je odpor membrány a  $R_{MV}$  je odpor mezní vrstvy v těsné blízkosti membrány. Pokud jsou všechny částice membránou zadržovány, permeát snadno protéká membránou a odpor je tedy soustředěn v mezní vrstvě v těsné blízkosti membrány, je pro předpověď hodnoty  $J$  nejčastěji používán model zpětné difuze zahrnující koncentraci v hlavním proudu, koncentraci v mezní vrstvě, difúzní koeficient koeficient látky v kapalině a tloušťku mezní vrstvy. Pokud je dominantní odpor vůči transportu částic přesunut do vlastní membrány (obvykle neporézní membrána) a určujícím krokem procesu je chování transportované látky v materiálu membrány, používá se model rozpouštění – difúze, který v sobě zahrnuje sorpci (adsorpce, rozpouštění) a difúzi separované látky materiálem membrány. Přejídným stavem je situace, kdy je část separovaných částic membránou propouštěna a část zadržována a souběžně se uplatňuje difúzní a konvektivní tok membránou. Tuto situaci nejlépe popisuje model Spiegler – Kedemové.



I když uvedené modely pro výpočet  $J$  dobře kvalitativně popisují dané děje, je při návrhu konkrétního separačního zařízení nezbytné provést laboratorní experimenty s použitou membránou a příslušnou separovanou látkou a stanovit experimentálně závislosti intenzity toku permeátu na parametrech procesu, jako je např. charakter toku, tlakový rozdíl nebo koncentrace nástříku.

#### 2.2.6.1 Selektivita membrány

Selektivita membrány je důležitým indikátorem separačního procesu. Nejčastěji, zejména pro tlakové membránové procesy, se vyjadřuje jako koeficient retence (rejekce)  $R$  separovaných látek a je vyjádřena v procentech. Matematické vyjádření selektivity je dáno pomocí koncentrace dané látky v retentátu a permeátu, jako procento látek přicházejících do systému, které je membránou zadrženo. Vzorec membránové selektivity je uveden níže:

$$R = \frac{C_R - C_P}{C_R} \times 100\% \quad (5)$$

kde  $C_R$  a  $C_P$  jsou koncentrace rozpuštěné látky v retentátu a permeátu.

Zadržovací kapacita membrány je variabilní. Pro každou individuální separovanou látku může nabývat koeficient retence jiných hodnot. Hodnota retence membrány pro danou látku závisí například na:

- povaze a velikosti částic separované látky,
- koncentraci roztoku,
- pracovním tlakovým rozdílu,
- hydrodynamických pracovních podmínkách v modulu,
- materiálu a struktury membrány.

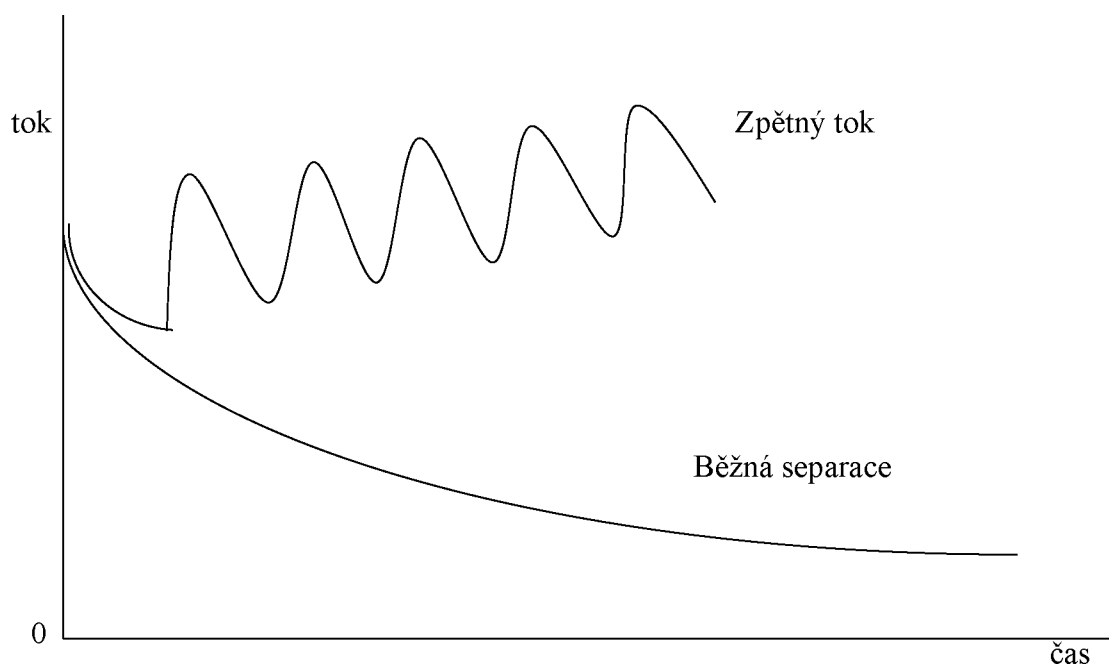
Pro vyjádření selektivity při separaci plynů a par, pervaporaci a membránové destilaci se používá nejčastěji separační faktor  $\alpha_{AB}$  binární směsi obsahující složky A a B, který je definován rovnicí (3).

#### 2.2.6.2 Zanášení a čištění membrán

S charakterem toků v těsné blízkosti membrány souvisí i některé negativní jevy jako např. koncentrační polarizace, která je způsobena hromaděním zadržovaných částic před membránou, které při nedostatečném tangenciálním toku nad membránou mohou zde vytvářet tzv. sekundární membránu (vrstva gelu, sraženiny). Proto se často do prostoru nad membránou ještě vkládají různé vestavby - turbulizátory, které narušují laminární proudění. Efekt koncentrační polarizace se projevuje zejména u membránových procesů s vysokými rychlostmi toku permeátu (MF, UF, částečně i NF a RO). V důsledku koncentrační polarizace a dalších dějů na membráně dochází v průběhu membránové separace k postupnému snižování toku permeátu (viz obr. 9), tento typický projev označujeme jako zanášení membrány („fouling“ efekt) a může být vratný nebo nevratný. V

případě nevratného děje hovoříme o otravě membrány, ta bývá způsobena ionty těžkých kovů, látkami reagujícími s membránou – chlor, oxidovadla atd. U vratných dějů se membrána regeneruje za pomoci chemických činidel nebo fyzikálními metodami. Pro chemické čištění a regeneraci u průmyslových aplikací jsou membránové jednotky vybaveny automatickými systémy CIP („cleaning in place“), které využívají proplachy roztoky alkálií, kyselin, detergentů, sanitačních prostředků apod. podle charakteru znečišťujících látek. Fyzikální metody regenerace jsou používány většinou již během separačního procesu k prodloužení pracovní periody membrány. Pro tyto účely se využívá pulsace toku nad membránou, ultrazvuku nebo zpětného toku permeátu (viz obr. 9). V případě aplikace membránových separačních technik v potravinářském průmyslu a biotechnologiích je nutná kromě běžné sanitace i sterilace membrán a zařízení, ta se většinou provádí chemicky dezinfekčními přípravky, v případě použití teplotně odolných membrán je možné zařízení sterilovat parou. Životnost membrán závisí na procesu, ve kterém jsou používány, a na způsobu péče o ně a o celé zařízení. Při dodržování technologické kázně a dobré výrobní praxe je jejich životnost i několik let. Extrémní životnost je deklarována u anorganických membrán, ta je ale vyvážena jejich vysokou cenou. [14].

Obrázek 9: Charakteristická závislost toku permeátu membránou na čase u běžné membránové separace a v případě použití zpětného toku permeátu



## 3 REŠERŠNÍ ČÁST

Použití membránových metod v potravinářském průmyslu a zejména při přípravě a úpravě ovocných šťáv umožňuje čištění a koncentraci roztoků bez zahřívání a odpařování. Používají se také k přípravě procesní vody, stabilizaci nealkoholických nápojů a hroznového vína, koncentraci přírodních šťáv, pasterizaci, extrakci cenných složek z technologických odpadů různých průmyslových odvětví, čištění průmyslových odpadních vod atd. Použití membránových procesů v potravinářské technologii může výrazně snížit energetickou náročnost procesů zakoncentrovávání ovocných a zeleninových šťáv, sirupů, extraktů ve srovnání s procesy odpařování nebo zmrazování, zlepšit kvalitu a zvýšit výtěžnost řady procesů. Základem pro rešeršní část je přehledový článek autorů Conidi at al [50] z roku 2020.

### 3.1 Odkalování ovocných šťáv

Přírodní ovocné šťávy jsou často opalizující. Původní zákal je způsoben přítomností polysacharidů (celulóza, hemicelulóza, lignin, pektin a škrob), proteiny v koloidní suspenzi, taniny a kovy. Konzumenti šťáv však obvykle preferují homogenní a čiré produkty. Tradiční metody klarifikace (odkalování, číření) šťáv v sobě zahrnují řadu kroků, jako je enzymatické ošetření (depektinizace), chlazení, flokulace, dekantace a filtrace. Všechny tyto procesy jsou pracné a časově náročné. Navíc mohou být provázeny problémy s životním prostředím a vyššími investičními i provozními náklady.

V současné době stávají úspěšnou alternativou pro klarifikaci džusů tlakové membránové procesy, jako je MF a UF. Tyto procesy jsou účinné při klarifikaci šťáv, jejímž výsledkem je zachování jejich přirozené chuti, aroma a nutriční hodnoty. Procesy přitom probíhají bez chemických přísad a nevyžadují použití tepla. Při těchto procesech je šťáva rozdělena na koncentrovaný retentát obsahující zákalové komponenty a mikroorganismy a permeát, který prošel membránou obsahující látky s nižší molekulovou hmotností (sacharóza, kyseliny, soli, aromatické látky a sloučeniny).

Při výběru UF a MF membrán a modulů vhodných pro vyčerpání ovocné šťávy by se měla zvážit viskozita surové šťávy, retence specifických sloučenin, sterilizační schopnost membrán a investiční náklady na membrány. Pro šťávy s vysokým obsahem pevných látek a viskozitou jsou výhodné vibrační membránové systémy, deskové moduly s většími distančními sítky nebo keramické trubkové moduly s většími průměry. Nicméně, trubková konfigurace je obvykle spojena s velkými zařízeními (nízká packing density) a vysokými náklady na výměnu membrány. Naopak membrány z dutých vláken představují výhodu velké plochy membrány připadající na jednotku objemu modulu, nízké výrobní náklady a jednoduchou manipulaci ve srovnání s jinými konfiguracemi membrán. To se promítá do úspory místa, vyšší produktivity a snížení nákladů spojených s jejich údržbou, protože tyto moduly lze zpětně propláchnout. Použití této konfigurace je však velmi limitováno ucpáváním prostoru mezi vlákny zachycenými částicemi, což snižuje tok permeátu a následné chemické, či mechanické čištění je komplikované.

Vlastnosti membránového materiálu, včetně jeho povrchového náboje, hydrofobicity a drsnosti, hrají klíčovou roli při zanášení MF a UF membrán. Hydrofilní membrány vykazují nižší tendenci ke

znečištění v důsledku nižší adsorpce organických částic [34]. Adsorpční jevy též snižují membrány s hladším povrchem, což omezuje tvorbu koláčů [35].

Autoři experimentálně ověřili, že zanášení membrán se významně snížilo se zvyšujícím se průtokem cirkulujícího retentátu. Pro vyšší hodnoty transmembránového tlakového rozdílu (nad 3 bary) však byl odpor proti zanášení prakticky nezávislý na průtoku retentátu. UF membrány s velikostí pórů 0,025  $\mu\text{m}$  vykazovaly při klarifikaci šťávy z granátového jablka větší odpor daný zanášením membrány než MF membrány o velikosti pórů 0,22  $\mu\text{m}$  [36]. Intenzita toku permeátu pak při MF nabývala vyšších hodnot než pro UF membrány. Zdůvodnění autoři našli ve struktuře foulingové MF vrstvy, která obsahovala větší částice a působila jako sekundární membrána. Proto byla MF doporučena pro čištění šťávy při snížených výrobních nákladech ve srovnání s procesem UF.

V současnosti je též zkoumáno použití dead-end ponorných membránových modulů jako zajímavá alternativa k separačním systémům s cross-flow uspořádáním. V této konfiguraci jsou deskové moduly nebo moduly z dutých vláken ponořeny do surového moštu a filtrace je obecně zajištěna sáním permeátu při konstantním toku permeátu. Membrány jsou čištěny periodickým obrácením směru toku permeátu (zpětné promývání). Optimální intenzita toku permeátu je velmi nízká a bylo zjištěno, že například při zpracování hroznové šťávy se pohybuje v rozmezí 5–7  $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ . Ukazuje se, že kvalita vyčištěné šťávy je srovnatelná s kvalitou při konvenční cross-flow filtraci. Díky své kompaktnosti, snadné manipulaci a mobilitě, nízkým investičním a provozním nákladům by mohly být ponorné membránové moduly životaschopnou alternativou zejména pro menší výrobní jednotky ovocných šťáv. [50]

### 3.2 Příprava koncentrátů ovocných šťáv

Zakoncentrovávání ovocných šťáv v sobě zahrnuje řadu výhod. Jedná se především o snížení jejich hmotnosti a objemu, s následným snížením nákladů na balení, dopravu, manipulaci a skladování. Zlepšena je rovněž dlouhodobá stabilita výsledného produktu v důsledku snížení aktivity vody.

Většina dnes prodávaných ovocných šťáv je vyráběna z čerstvých šťáv zakoncentrovaných tepelným odpařováním při teplotách do 90  $^{\circ}\text{C}$ . Tento proces se vyznačuje několika nevýhodami, jako je velké množství energie potřebné pro odstraňování vody, tvorba pěny, ztráta aromatických a antioxidantních sloučenin, indukce vařeného zápachu v důsledku tvorby furfuralu a zbarvení produktu způsobené Maillardovými reakcemi [90,91]. Membránové procesy, včetně NF, RO, MD umožňují koncentraci šťáv za výrazně nižších teplot, čímž se snižuje spotřeba energie a zachová aroma a výživné bioaktivní látky. Tyto procesy lze kombinovat s jinými membránovými operacemi jako je UF, MF a PV pro navrhování plně integrovaných membránových systémů pro produkci vysoce kvalitních šťáv. Přitom dochází k vyčištění šťávy a jejímu zakoncentrování při zachování původního aroma. Výsledky řady experimentálních studií ukazují na vysoký aplikační potenciál membránových separací v této oblasti. [50]

### 3.2.1 Reverzní osmóza

Výhody RO oproti konvenčním technikám pro zvyšování koncentrace jsou nízké teploty, které zabraňují poškození produktu a snižují spotřebu energie. Je to dáno tím, že proces odstraňování vody membránami nevyžaduje změnu fáze. Důsledkem jsou pak i nižší kapitálové investice. První Aplikace RO při zpracování ovocné šťávy byla vyvinuta pro koncentraci pomerančové šťávy s použitím kompozitních membrán PA vykazujících vynikající retenci složek šťávy včetně cukrů, kyselin a aromatických sloučenin [15]. Pro předpověď zachytu hydrofilních organických sloučenin byl použit kapilární model s preferenční sorpcí. Dobrá shoda teoretických předpokladů a experimentálních dat byla zjištěna pro isopentyl acetát, isobutanol, isopentanol a ethyl-2-methylbutanoát; vyšší rejekce než experimentální byly předpovídány pro nejméně hydrofilní sloučeniny hexanal, hexanol, hexylacetát, ethylbutanoát a butanol [16]

Výsledná koncentrace ovocných šťáv získaných pomocí RO je ovlivněna provozními parametry procesu, jako je tlakový rozdíl, teplota a průtok retentátu. Tok permeátu se obecně zvyšuje se zvýšením TMP (při konstantní koncentraci). Při vysokých rychlostech cirkulace nástřiku lze dosáhnout vysokých toků permeátu; na druhou stranu tok permeátu se snižuje se zvýšením koncentrace rozpuštěných látek v důsledku zvýšení osmotického tlaku šťávy a její viskozity. [17]. Například při koncentrování jablečné šťávy se průměrná zpracovatelská kapacita zvyšuje asi o 3–4% při každém zvýšení teploty o 1 °C při provozní teplotě mezi 20 a 60 °C. [26]

Jesus [19] porovnali senzoričké charakteristiky pomerančové šťávy koncentrované RO a tepelným odpařováním. RO koncentrát měl kyselější chuť, ale lépe si zachoval charakteristickou vůni šťávy, která se výrazně lišila od šťávy koncentrované tepelným odpařováním. Počáteční hodnoty toku permeátu v RO byly 28 l/(m<sup>2</sup>h) při TMP 60 bar. Za těchto podmínek se obsah vitamínu C v původní šťávě s cukernatostí 8,2 °Brix zvýšil z 29,3 mg kyseliny askorbové/100 g džusu na hodnotu 101,1 mg/100 g koncentrované šťávy. Tomu odpovídala konečná cukernatost moštu 35,7 °Brix. Zde °Brix je univerzální jednotka pro stanovení obsahu cukru vztažena na sacharózu (řepný cukr); 1°Brix je ekvivalentem 1 g sacharózy ve 100 g roztoku. Ve vícesložkových systémech často přispívá k výsledné hodnotě cukernatosti i přítomnost dalších organických látek, které ovlivňují index lomu.

Echavarría a kol. [20] aplikoval RO, které předcházelo enzymatické ošetření a ultrafiltrace pro koncentrování šťávy z broskví, hrušek, jablek a mandarinek v poloprovozní měřítku. Tok permeátu v RO se snižoval s tím, jak se zvyšoval koncentrační faktor v důsledku koncentrační polarizace a znečištění, tak i vlivem zvýšení osmotického tlaku a viskozity šťávy. Vyšší hodnoty TMP umožnily rychlejší průběh zakoncentrovávání vyčištěných šťáv a stejně tak i vyšší úroveň maximální konečné koncentrace. Nejvyšší celkový obsah rozpustných látek 30,5 °Brix byl dosažen pro broskvovou šťávu při TMP 40 barů. Oba parametry, tlakový rozdíl i cross flow rychlost, měly pozitivní vliv na hodnotu toku permeátu.

Navzdory vysoké selektivitě a retenční kapacitě rozpuštěných látek RO membránami má tento proces i výraznou nevýhodu. Osmotický tlak a viskozita ovocných šťáv totiž rychle rostou se zvýšením koncentrací cukru. Pro celulózové a necelulózové membrány je proces nejúčinnější koncentrací nižší než 30 °Brix [15]. Proto v několika aplikacích byla RO použita jako předkoncentrační krok před konečnou koncentrací dalšími technologiemi, jako je koncentrační vymražování, tepelné odpařování,

MD a OD (osmotická destilace). Integrovaný membránový proces pro výrobu koncentrované jablečné šťávy včetně RO jako kroku předkoncentrace byl vyvinut Alvarezem a kol. [21]. Tento proces zahrnoval krok vyčeření šťávy enzymatickým membránovým reaktorem, předkoncentraci pomocí RO, regeneraci aromatických látek pomocí PV a konečné zakoncentrování až na 72 °Brix pomocí tepelné odparky. Tyto operace byly testovány v laboratorních i pilotních poloprovozních jednotkách. Pomocí RO byly získány toky permeátu mezi 75 a 110 l/h a koncentrace jablečné šťávy byla mezi 25,5 a 26,6 °Brix. Sloučeniny ovlivňující aroma byly v koncentrátu zadrženy z více než 90%. Na základě ekonomického porovnání s konvenčními i samotnými membránovými procesy byla celková kapitálová investice tohoto integrovaného membránového procesu o 14% nižší. Celkové výrobní náklady klesly o 8%, a to zejména při koncentraci jablečné šťávy membránami, která vyžadovala méně energie. Čistý zisk a návratnost investice byly odhadnuty asi o 16%, respektive o 34% nižší oproti konvenčním procesům. [50]

### 3.2.2 Membránová destilace

MD získává velkou pozornost jako technika pro koncentraci ovocných šťáv, protože může být prováděna při atmosférickém tlaku a při teplotě, která může být mnohem nižší, než je teplota varu roztoku. Výkonnost a selektivita procesu jsou ovlivněny několika parametry včetně typu membrány, celkového obsahu rozpustných látek a provozních podmínek (tj. teplota a průtok jak nástřiku, tak i destilačního proudu) [22].

Dle autorů [23] vykazovaly membrány z PVDF použité pro koncentraci pomerančové šťávy úplnou rejekci rozpustných anorganických látek, cukrů a organických kyselin. Bylo však pozorováno snížení obsahu vitamínu C (asi o 42,1%), které bylo dle autorů spojeno s vyšší teplotou a oxidací. Lepší retence těkavých sloučenin pro dané množství odstranění vody v MD byla sledována u membrán, které mají otevřenou vláknitou strukturu, než u membrán s malými póry.

Výsledkem testování MD provedeného autory [25] je provozuschopná metoda koncentrování šťávy z černého rybízu, a to až do vysokého obsahu látek (58,2 °Brix), která zabraňuje poškození šťávy. Odpařovací toky pozvolna klesaly až do konce procesu v důsledku snižování hnací síly a čísla Re v koncentrátu. Hustota, celkový obsah kyselin a antokyaninů se zvyšovaly úměrně ke zvyšování obsahu TSS (Total Soluble Solids).

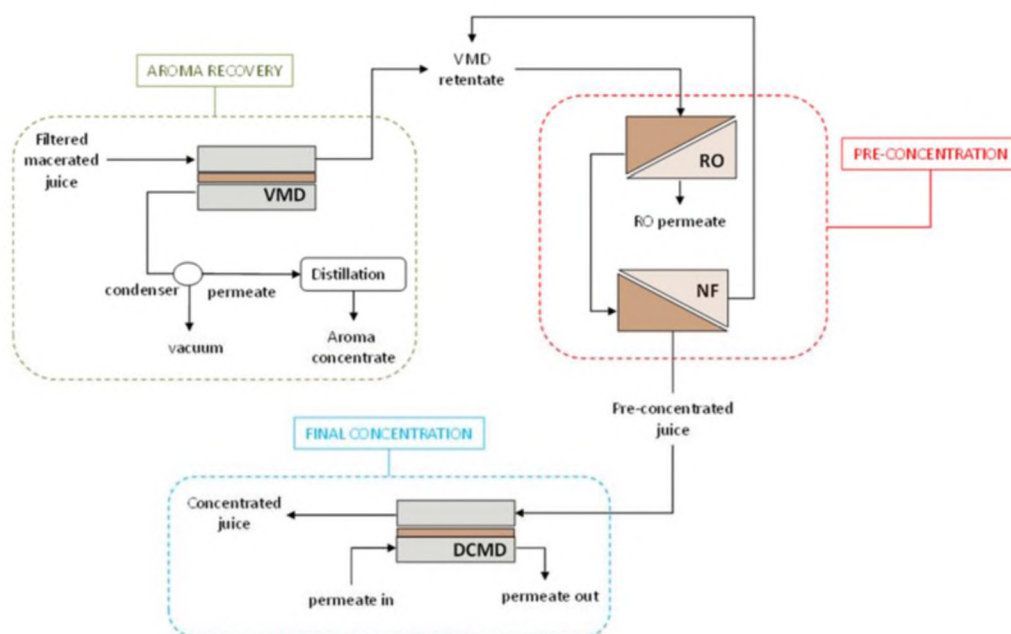
Quist-Jensen a kol. [26] experimentálně hodnotil potenciál DCMD pro koncentrování vyčištěného pomerančového džusu pomocí laboratorní jednotky vybavené dvěma polypropylenovými moduly s dutými vlákny (ENKA MD-020-2N-CP, Microdyn-Nadir, Wiesbaden, Německo) s nominální velikostí pórů 0,2  $\mu\text{m}$  a povrchovou plochou membrány 0,1  $\text{m}^2$ . Vyčeřená šťáva byla čerpána vlákny membránového modulu při teplotě 24 °C, zatímco vně svazku (v pouzdře) byla protiproudě recirkulována čistá voda teplotě 17 °C. Vyčištěná šťáva s počátečním obsahem celkových rozpustných látek (TSS) asi 9,5 °Brix, byla zkoncentrována až na 65 °Brix prostřednictvím dvoustupňového procesu DCMD. Viskozita šťávy byla v předkoncentračním kroku téměř konstantní když byl obsah TSS zvýšen z 9 na 24 °Brix. Pokles intenzity toku z 0,6 do 0,4  $\text{kg} / \text{m}^2\text{h}$  byl v tomto rozmezí připisován inherentním teplotním polarizačním jevům. Rychlejší pokles odpařovacího toku

byl sledován ve druhém kroku, a to díky silnému zvýšení viskozity šťávy. Ukazuje se, že při vyšším obsahu TSS závisí pokles toku hlavně na viskozitě šťávy a zprostředkovaně na koncentraci šťávy a teplotě [27,28]. Kromě toho se jako výsledek specifických interakcí mezi membránou a cukry v systémech vyskytují jevy membránového znečištění, které způsobují dodatečnou rezistenci vůči přenosu hmoty a přenosu tepla.

Odpařovací tok asi 1 kg/(m<sup>2</sup>h) byl získán při koncentrování jablečné šťávy v modulu z polypropylénovými dutými vlákny (ENKA MD-020-2N-CP, Microdyn-Nadir, Wiesbaden, Německo) s konfigurací svazku a vláken. Transmembránová hnací síla se snižovala se zvyšující se vnější teplotou vlákna, ale zvyšovala se s vyššími průtoky přiváděného nástříku a destilátu uvnitř a vně vláken [37]. Viskozita šťávy při vysoké koncentraci vyvolala závažné polarizační jevy. Avšak teplotní polarizace měla vyšší vliv než polarizace koncentrační.

Sotoft a kol. [31] navrhl koncepci procesu koncentrace šťávy černého rybízu a regenerace aroma kombinací membránových procesů včetně VMD (vakuová membránová destilace) pro aroma regeneraci a RO, NF a DCMD pro odstranění vody (obrázek č. 10). Odhadovaná plocha membrány pro produkci 17 283 tun koncentrované šťávy ročně byla na 810 m<sup>2</sup> pro VMD, 4250 m<sup>2</sup> pro DCMD, 630 m<sup>2</sup> pro RO a 170 m<sup>2</sup> pro NF. Odhadované výrobní náklady jsou asi 0,40 € / kg koncentráту šťávy při 66 °Brix. To vedlo ke snížení provozních nákladů o 43% oproti konvenčnímu tepelnému odpařování, pokud zvažujeme životnost membrány jeden rok. Autoři uvádějí, že jsou tyto náklady srovnatelné s náklady na tradičně vyráběné koncentráty. Pokud se životnost membrány zvýší na 2 nebo 3 roky, tak stanovené výrobní náklady koncentráту poklesnou na 0,30 a 0,27 EUR/kg koncentráту šťávy. [50]

Obrázek 10: Rozvržení procesu pro regeneraci aroma a koncentrování šťávy na základě membránových procesů [50]



### 3.2.3 Osmotická destilace

Osmotická destilace (OD) přitahovala a přitahuje značný zájem pro koncentraci ovocných džusů, protože umožňuje dosáhnout vysokých úrovní koncentrací rozpuštěných pevných látek (až do 65-70 °Brix), a to při nízké teplotě a tlaku, tím pádem zanechává původní organoleptické a smyslové vlastnosti prvotního materiálu. Proces byl realizován v laboratorním a pilotním (poloprovozním) měřítku pro různé ovocné džusy jako jsou například kiwi, ananas, hrozny, pomeranč, jablko a granátové jablko (Review). Ve většině z těchto použití byl džus předem klarifikován, tj. byly odstraněny všechny pevné částice, které způsobují zakalení tekutiny, aby nedocházelo k zanášení komerčně dostupných membrán a modulů. Klarifikace (vyčištění) nezpracovaného džusu pomocí MF nebo UF membrán ve výsledku zlepšuje výsledný osmoticko destilační tok kvůli snížení viskozity v koncentračně polarizační vrstvě na rozhraní mezi membránou a džusem, kde je koncentrace rozpuštěných látek nejvyšší (128). Vypařovací tok je při OD silně závislý na rozdílu osmotického tlaku mezi stripovacím roztokem a džusem. Další operační faktory, které zlepšují provedení OD procesu, jsou použití vyšší teploty, než je teplota okolí (ke zvýšení hnací síly a snížení viskozity džusu) a vylepšení hydrodynamických podmínek v OD modulu (17).

Nejznámější membránový modul vytvořený pro OD je membránový kontaktor Liqui-Cel od firmy 3M (Charlotte, NC, USA, dříve Hoechst Celanese), obsahující makroporézní PP dutá vlákna se střední průměrem pórů 0,2  $\mu\text{m}$ . Autoři [38] studovali v tomto modulu OD klarifikovaného džusu z granátového jablka. Džus proudil vně vláken a jako stripovací roztok byl použit chlorid vápenatý proudící uvnitř vláken. Počáteční vypařovací tok cca 0,85  $\text{kg/m}^2\text{h}$  se postupně snížil až ke konečné hodnotě 0,38  $\text{kg/m}^2\text{h}$ , kdy byl TSS obsah koncentrovaného džusu 52,0° Brix. Ředění solného roztoku vedlo k snížení tenze par osmotického činidla a tím pádem k snížení hnací síly pro přenos vody z džusu pomocí membrány. Navíc, zvýšení obsahu TSS v džusu ve výsledku vedlo k značnému růstu ve viskozitě džusu, což přispělo ke zvýšení koncentračně polarizačního efektu vedoucímu k dalšímu snížení hnací síly.

Blokování pórů vláknových PP membrán používaných ke zpracování džusu z granátového jablka bylo pozorováno Rehmanem et al. [39]. Autoři také zjistili, že v průběhu procesu se snižuje hydrofobicita PVDF membrán, což zhoršuje průběh procesu. Bylo prokázáno, že kombinace PVDF membrán s chitosanem poskytuje ochranu proti smáčení v OD procesu, což přispívá k udržení stabilní toku osmotického destilátu [40]. Použití PTFE membrány s velikostí pórů 0,45 a 0,20  $\mu\text{m}$  vedlo k vyššímu osmoticko destilačnímu toku (v ustáleném stavu 2-3  $\text{kg/m}^2\text{h}$ ) a vyšší výsledné koncentraci džusu (až k 23,4° Brix) v porovnání s 0,10  $\mu\text{m}$  PP membránami [41]. PTFE membrány s různými velikostmi pórů (0,20; 0,45 a 1,2  $\mu\text{m}$ ) byly také použity pro koncentraci džusu z červeného hroznového vína. Výsledky experimentů indikují, že velikost pórů membrány neměla vliv na transmembránový tok vody a výslednou koncentraci zpracovaného džusu [42].



Dincer . [43] provnal kvality parametrů černého morušového džusu koncentrovaného pomocí OD a tepelného vypařování po rekonstituci s různou dobou skladování a různými teplotami. Komponenty koncentrovaného džusu citlivé na teplo byly lépe zachovány v procesu OD v porovnání s tepelně koncentrovaným džusem. Navíc, testované kvalitativní parametry OD koncentrátu byly stále i během skladování při nízkých teplotách. Fenolické sloučeniny obsažené v brusinkovém džusu byly také dobře zachovány během koncentrace džusu procesem OD při teplotách mezi 30 a 40 °C. [44]. Osmoticko destilační tok se pohyboval mezi 0,25 a 1,21 L/m<sup>2</sup>h.

Využití OD jako přímého procesu pro koncentrování ovocných džusů je složité uskutečnit v průmyslovém měřítku, protože velké množství vody, obsažené v počátečním džusu, podporuje rychlé zředění stripovacího roztoku (solanky). To negativně ovlivňuje produktivitu procesu. V tomto kontextu, může být považováno za slibnou alternativu párování RO procesu a OD procesu. RO byla použita jako prekoncentrační člen pro zakoncentrování vyčištěné pomerančové a mrkvové džusy na hodnoty 15-20° Brix před konečnou koncentrací pomocí procesu OD. Při RO byl pozorován menší pokles v aktivitě antioxidantů v porovnání s klarifikovaným džusem, pravděpodobně kvůli vysokému tlaku (50 bar). Anthocyaniny byly také trochu ovlivněny RO procesem; snížily se asi o 23%. Na druhou stranu nebyly zjištěny žádné velké variace pro hydroxycinnamické kyseliny a flavanony, které se ukázaly být velice stabilní při pracovních podmínkách RO procesu [45]. Vysoce koncentrovaný černý rybízový džus byl získán pomocí několika stupňového membránového procesu, obsahujícího OD proces jako konečný koncentrační krok na laboratorní a poloprovozní jednotce [46]. Na poloprovozní jednotce mikrofiltrovaný a předkoncentrovaný džus (z RO procesu) byl koncentrován až na 63° Brix při průměrném toku osmotického destilátu 0,6 kg/m<sup>2</sup>h. Anthocyaninový obsah byl u tohoto procesu třikrát vyšší než u nezpracovaného džusu. Komplexní proces pro produkci vysoce kvalitního koncentrátu jablečného džusu byl navržen Aguiarem [47]. Enzymaticky ošetřený džus byl klarifikován pomocí MF, předkoncentrován RO (až do 29° Brix) a poté koncentrován OD procesem (až do 53° Brix). Tok osmotického destilátu měl ve výsledku znatelně nižší hodnoty než tok permeátu získaný RO procesem – od 1,55 L/m<sup>2</sup>h do 0,01 L/m<sup>2</sup>h. V OD koncentrátech byly zjištěny redukce fenolických komponent a aktivity antioxidantů o 8% respektive 22%, díky výskytu oxidativních reakcí během koncentračního procesu. [50]

### 3.3 Zpracování kalných jablečných šťáv elektrodialýzou

Podle výrobců dávají spotřebitelé přednost čírému (průzračnému) džusu kvůli atraktivnějšímu vzhledu a obchodníci pak oceňují dlouhou trvanlivost čírého džusu. Při srovnávání různých jablečných džusů se však ukazuje, že kalné džusy s větším množstvím dužiny obsahují větší množství antioxidantů. Antioxidanty účinně neutralizují nebezpečné volné radikály. Proto jsou hledány cesty pro zvýšení atraktivity kalných jablečných džusů, tj. zvýšení jejich stability a zabránění jejich nežádoucímu hnědnutí. Jednou z možností je rychlé okyselení vylisované šťávy (kalného džusu). Tím dojde k potlačení aktivity enzymu polyfenol oxidázy, který je za toto hnědnutí zodpovědný. Okyselení lze provést přímým přidavkem kyseliny nebo pomocí bipolárních membrán.

Na základě pozorování Zemela [48], Tronc [49] použil bipolární membrány ke snížení pH zakaleného jablečného džusu. Jablečný džus byl cirkulován na kationické straně bipolární membrány, kam jsou transportovány  $H^+$  ionty. Hodnota pH jablečného džusu tak byla krátkodobě snížena z 3,5 na 2 při konstantním proudu  $40 \text{ mA/cm}^2$  v malém experimentálním elektrodialyzačním zařízení. Snížením pH džusu na 2,0 byla zcela potlačena aktivita enzymu polyfenol oxidázy v porovnání s kontrolním vzorkem. Po okyselení, bylo pH džusu navraceno zpět na počáteční hodnotu pomocí  $OH^-$  iontů vzniklých při disociaci vody v bipolární membráně; džus přitom proudil na anionické straně bipolární membrány, kam jsou  $OH^-$  ionty transportovány. Toto opětné přizpůsobení pH džusu sice částečně aktivovalo polyfenol oxidázu (PPO), ale hnědnutí bylo zastaveno a je nezvratné. Úprava tak vylepšila barvu kalného jablečného džusu během skladování bez modifikace chuti. Tato modifikace pH by měla mít další pozitivní důsledky na stabilitu kalného jablečného džusu. Je možné, že pektin methyl esteraza, zodpovědný za kalnou sraženinu v džusu, může být také ovlivněn úpravou s bipolární membránou. Velmi malá ztráta divalentních iontů jako jsou  $Ca^{2+}$  a  $Mg^{2+}$  elektromigrací by měla zvýšit stabilitu suspendovaných částic (kalu) [49]. Elektrodialýza s bipolární membránou tak může být považována za netermální stabilizaci, která je jednoduchá, účinná a použitelná ke stabilizaci potravinářských tekutin. [50]

## 4 ZÁVĚR

Z provedené rešerše vyplývá, že se membránové separace stávají atraktivními alternativami ke konvenčním metodám úpravy ovocných šťáv, a to jak z ekonomického, tak i kvalitativního hlediska. Nízkotlaké tlakové membránové procesy jako je MF a UF umožňují nahradit primární klarifikaci moštů. Přitom je patrná řada výhod těchto procesů, jako jsou nízké energetické nároky a náklady, snížení tepelného poškození produktů, jednodušší návrh procesu, snížení množství odpadních produktů a enzymů, zvýšení výtěžku šťávy a snadné čištění a údržba zařízení.

Další procesy, mezi které patří RO, MD a OD, představují užitečné alternativy k použití tepelného odpařování při zakoncentrovávání ovocných šťáv. Použitím RO pro zvýšení koncentrací na 20–25 °Brix lze například dosáhnout úsporu energie 60–75% ve srovnání s přímým odpařováním. Nejvyšších úrovní koncentrace (až 65–70 Brix) lze dosáhnout pomocí MD a OD při nízké teplotě a tlaku, čímž se zachovávají původní organoleptické a sensorické vlastnosti čerstvé šťávy.

Elektrodialýza s bipolární membránou může být považována za velmi efektivní netermální stabilizaci zakalených moštů, která je jednoduchá, velmi účinná a brání hnědnutí moštů. Použití tohoto procesu navíc umožňuje v moštu zachování antioxidantů, které účinně neutralizují nebezpečné volné radikály.

Dobře vyvinuté procesní inženýrství, včetně předúpravy nástřiku, výběr vhodných membránových modulů a membránových materiálů a optimalizace provozních podmínek, se jeví jako klíčové faktory nezbytné k překonání vnitřních omezení souvisejících se zanášením a omezenou životností membrán. V této oblasti se očekává další vývoj zaměřený na kombinaci konvenčních procesů s membránovou technologií, jakož i vývoj integrovaných membránových systémů, což jasně dokazuje několik popsanych aplikací ověřených v laboratorním a poloprodučním měřítku.

## 5 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Kopec, K. Tabulky nutričních hodnot ovoce a zeleniny. Vyd. 1. Praha : Ústav zemědělských a potravinářských informací, 1998. 72 s. ISBN 80-86153-64-9.
- [2] Rop, O., Hrabě, J. Nealkoholické a alkoholické nápoje. Vyd. 1. Zlín : Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2009. 129 s. ISBN 978-80-7318-748-4.
- [3] Kadlec, P. Technologie potravin I. Vyd. 1. Praha : VŠCHT, 2002. 300 s. ISBN 80-7080-509-9.
- [4] Hanousek, M. Domácí výroba moštů. Vyd. 1. Praha : Grada, 2006. 75 s. ISBN 80-247-1445-0.
- [5] <http://www.czemp.cz/cs/membranove-procesy/tlakove-membranove-procesy>
- [6] Milan Šípek, Základní membránové procesy. Vyd. 1. Praha : VŠCHT, 2018. 19 s
- [7] <https://www.mega.cz/membrane-programme/>
- [8] Milan Šípek, Základní membránové procesy. Vyd. 1. Praha : VŠCHT, 2018. 47-48 s
- [9] Milan Šípek, Základní membránové procesy. Vyd. 1. Praha : VŠCHT, 2018. 41-42 s
- [10] PALATÝ, Zdeněk a Bohumil BERNAUER. Membránové procesy. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2012. ISBN 978-80-7080-808-5.
- [11] NOVÁK, Luboš, ed. Elektromembránové procesy. Praha: Vysoká škola chemickotechnologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-865-8.
- [12] KYNČL, Jan. Integrace elektromembránových procesů do separačních technologií. [online]. [cit. 2017-06-14]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/8803541-Integraceelektromembranovych-procesu-do-separacnich-technologie-jan-kincl-integrovanemembranove-procesy-brno-4-3-2014.html>
- [13] Bc. Magdalena Veselá, Využití elektrodialýzy pro vysoké zahuštění solných roztoků
- [14] <https://ub.vscht.cz/files/uzel/0015847/separ.pdf?redirected>
- [15] Medina, B.G.; Garcia, A. Concentration of orange juice by reverse osmosis. J. Food Process Eng. 1988, 10, 217–230. citace dle [50]
- [16] Álvarez, S.; Riera, F.A.; Álvarez, R.; Coca, J. Permeation of apple aroma compounds in reverse osmosis. Sep. Purif. Technol. 1998, 14, 209–220. citace dle [50]
- [17] Álvarez, V.; Álvarez, S.; Riera, F.A.; Álvarez, R. Permeate flux prediction in apple juice concentration by reverse osmosis. J. Membr. Sci. 1997, 127, 25–34. citace dle [50]
- [18] Sheu, M.J.; Wiley, R.C. Preconcentration of apple juice by reverse osmosis. J. Food Sci. 1983, 48, 422–429. citace dle [50]

- [19] Jesus, D.F.; Leite, M.F.; Silva, L.F.M.; Modesta, R.D.; Matta, V.M.; Cabral, L.M.C. Orange juice concentration by reverse osmosis. *J. Food Eng.* 2007, 81, 287–291. citace dle [50]
- [21] Echavarría, A.P.; Falguera, V.; Torras, C.; Berdún, C.; Pagán, J.; Ibarz, A. Ultrafiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of fruit juices at pilot plant scale. *LWT Food Sci. Technol.* 2012, 46, 189–195. citace dle [50]
- [22] Alvarez, S.; Riera, F.A.; Alvarez, R.; Coca, J.; Cuperus, F.P.; Bouwer, S.T.; Boswinkel, C.; van Gemert, R.W.; Veldsink, J.W.; Giorno, L. A new integrated membrane process for producing clarified apple juice and apple juice aroma concentrate. *J. Food Eng.* 2000, 46, 109–125. citace dle [50]
- [23] Veldsink, J.W.; Giorno, L.; et al. A new integrated membrane process for producing clarified apple juice and apple juice aroma concentrate. *J. Food Eng.* 2000, 46, 109–125. citace dle [50]
- [24] Calabrò, V.; Jiao, B.; Drioli, E. Theoretical and experimental study on membrane distillation in the concentration of orange juice. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, 33, 1803–1808. citace dle [50]
- [25] Drioli, E.; Jiao, B.; Calabrò, V. The preliminary study on the concentration of orange juice by membrane distillation. In *Proceedings of the VII International Citrus Congress, Acireale, Italy, 8–13 March 1992*. citace dle [50]
- [26] Kozák, Á.; Békássy Molnár, E.; Vatai, G. Production of black-currant juice concentrate by using membrane distillation. *Desalination* 2009, 241, 309–314. citace dle [50]
- [27] Quist-Jensen, C.A.; Macedonio, F.; Conidi, C.; Cassano, A.; Aljlil, S.; Alharbi, O.A.; Drioli, E. Direct contact membrane distillation for the concentration of clarified orange juice. *J. Food Eng.* 2016, 187, 37–43. citace dle [50]
- [28] Courel, M.; Dornier, M.; Herry, J.M.; Rios, G.M.; Reynes, M. Effect of operating conditions on water transport during the concentration of sucrose solutions by osmotic distillation. *J. Membr. Sci.* 2000, 170, 281–289. citace dle [50]
- [29] Vaillant, F.; Jeanton, E.; Dornier, M.; O'Brien, G.M.; Reynes, M.; Decloux, M. Concentration of passion fruit juice on industrial pilot scale using osmotic evaporation. *J. Food Eng.* 2001, 47, 195–202. citace dle [50]
- [30] Gryta, M. Fouling in direct contact membrane distillation process. *J. Membr. Sci.* 2008, 325, 383–394. citace dle [50]
- [31] Laganà, F.; Barbieri, G.; Drioli, E. Direct contact membrane distillation: Modelling and concentration experiments. *J. Membr. Sci.* 2000, 166, 1–11. citace dle [50]
- [32] Sotoft, L.F.; Christensen, K.V.; Andrénsen, R.; Norddahl, B. Full scale plant with membrane based concentration of blackcurrant juice on the basis of laboratory and pilot scale tests. *Chem. Eng. Proc.* 2012, 54, 12–21. citace dle [50]
- [33] Cassano, A.; Drioli, E. Concentration of clarified kiwifruit juice by osmotic distillation. *J. Food Eng.* 2007, 79, 1397–1404. citace dle [50]

- [34] Koo, C.H.; Mohammad, A.W.; Talib, M.Z.M. Review of the effect of selected physicochemical factors on membrane fouling propensity based on fouling indices. *Desalination* 2012, 287, 167–177. citace dle [50]
- [35] Reis, R.; Dumée, L.F.; Tardy, B.L.; Dagastine, R.; Orbell, J.D.; Schutz, J.A.; Duke, M.C. Towards enhanced performance thin-film composite membranes via surface plasma modification. *Sci. Rep.* 2016, 6, 29206. ; citace dle [50]
- [36] Mirsaeedghazi, H.; Mousavi, S.M.; Emam-Djomeh, Z.; Rezaei, K.; Aroujalian, A.; Navidbakhsh, M. Comparison between ultrafiltration and microfiltration in the clarification of pomegranate juice. *J. Food Process Eng.* 2012, 35, 424–436. ; citace dle [50]
- [37] Laganà, F.; Barbieri, G.; Drioli, E. Direct contact membrane distillation: Modelling and concentration experiments. *J. Membr. Sci.* 2000, 166, 1–11. ; citace dle [50]
- [38] Cassano, A.; Conidi, C.; Drioli, E. Clarification and concentration of pomegranate juice (*Punica granatum L.*) using membrane processes. *J. Food Eng.* 2011, 107, 366–373. ; citace dle [50]
- [39] Rehman, W.; Muhammad, A.; Khan, Q.A.; Younas, M.; Rezakazemi, M. Pomegranate juice concentration using osmotic distillation with membrane contactor. *Sep. Purif. Technol.* 2019, 224, 481–489.; citace dle [50]
- [40] Chanachai, A.; Meksup, K.; Jiratananon, R. Coating of hydrophobic hollow fiber PVDF membrane with chitosan for protection against wetting and flavor loss in osmotic distillation process. *Sep. Purif. Technol.* 2010, 72, 217–224. ; citace dle [50]
- [41] Terki, L.; Kujawski, W.; Kujawa, J.; Kurzawa, M.; Filipiak-Szok, A.; Chrzanowska, E.; Khaled, S.; Madani, K. Implementation of osmotic membrane distillation with various hydrophobic porous membranes for concentration of sugars solutions and preservation of the quality of cactus pear juice. *J. Food Eng.* 2018, 230, 28–38. ; citace dle [50]
- [42] Kujawski, W.; Sobolewska, A.; Jarzynka, K.; Güell, C.; Ferrando, M.; Warczok, J. Application of osmotic membrane distillation process in red grape juice concentration. *J. Food Eng.* 2013, 116, 801–808. ; citace dle [50]
- [43] Dincer, C.; Tontul, I.; Topuz, A. A comparative study of black mulberry juice concentrates by thermal evaporation and osmotic distillation as influenced by storage. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 2016, 38, 57–64. ; citace dle [50]
- [44] Zambra, C.; Romero, J.; Pino, L.; Saavedra, A.; Sanchez, J. Concentration of cranberry juice by osmotic distillation process. *J. Food Eng.* 2015, 144, 58–65. ; citace dle [50]
- [45] Galaverna, G.; Di Silvestro, G.; Cassano, A.; Sforza, S.; Dossena, A.; Drioli, E.; Marchelli, R. A new integrated membrane process for the production of concentrated blood orange juice: Effect on bioactive compounds and antioxidant activity. *Food Chem.* 2008, 106, 1021–1030. ; citace dle [50]

- [46] Kozák, Á.; Bánvölgyi, S.; Vincze, I.; Kiss, I.; Békássy Molnár, E.; Vatai, G. Comparison of integrated large-scale and laboratory scale membrane processes for the production of black currant juice concentrate. *Chem. Eng. Process.* 2008, 47, 1171–1177. ; citace dle [50]
- [47] Aguiar, I.B.; Miranda, N.G.M.; Gomes, F.S.; Santos, M.C.S.; Freitas, D.D.C.; Tonon, R.V. Physicochemical and sensory properties of apple juice concentrated by reverse osmosis and osmotic evaporation. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 2012, 16, 137–142. ; citace dle [50]
- [48] De Bruijn, J.P.F.; Venegas, A.; Martínez, J.A.; Borquez, R. Ultrafiltration performance of Carbosep membranes for the clarification of apple juice. *LWT Food Sci. Technol.* 2003, 36, 397–406. ; citace dle [50]
- [49] Wang, P.; Chung, T.S. Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring. *J. Membr. Sci.* 2015, 474, 39–56. ; citace dle [50]
- [50] Carmela Conidi, Roberto Castro-Muñoz and Alfredo Cassano. Membrane-Based Operations in the Fruit Juice Processing Industry: A Review, *Beverages* 2020, 6, 18-57.