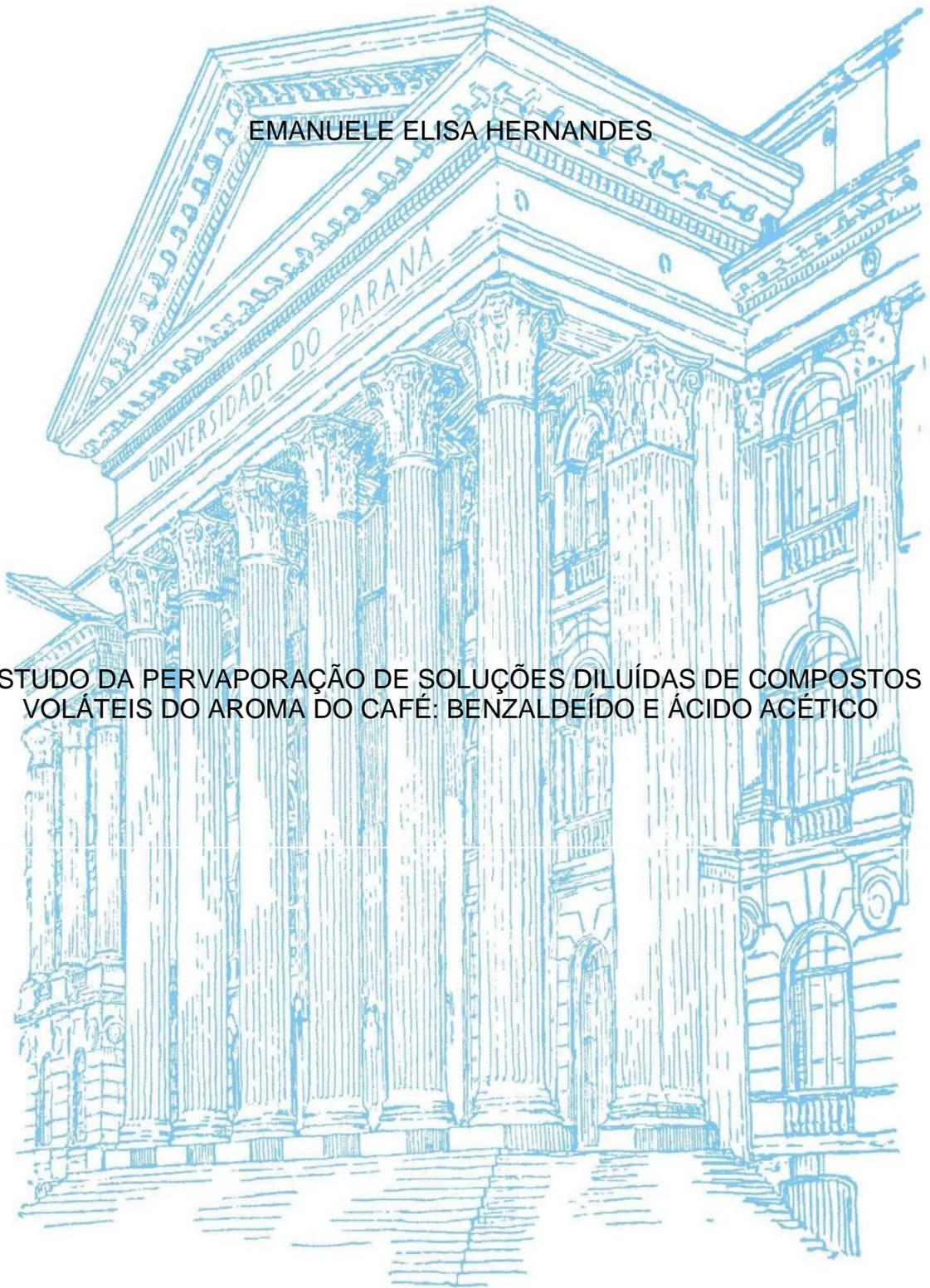


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EMANUELE ELISA HERNANDES

ESTUDO DA PERVAPORAÇÃO DE SOLUÇÕES DILUÍDAS DE COMPOSTOS
VOLÁTEIS DO AROMA DO CAFÉ: BENZALDEÍDO E ÁCIDO ACÉTICO



CURITIBA
2015

EMANUELE ELISA HERNANDES

ESTUDO DA PERVAPORAÇÃO DE SOLUÇÕES DILUÍDAS DE COMPOSTOS
VOLÁTEIS DO AROMA DO CAFÉ: BENZALDEÍDO E ÁCIDO ACÉTICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Agnes de Paula Scheer

CURITIBA
2015

H557e

Hernandes, Emanuele Elisa

Estudo da pervaporação de soluções diluídas de compostos voláteis do aroma do café : benzaldeído e ácido acético/ Emanuele Elisa Hernandez. – Curitiba, 2015.

95 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, 2015.

Orientador: Agnes de Paula Scheer .

Bibliografia: p. 87-95.

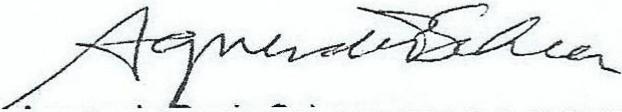
1. Separação de membranas. 2. Café - Produção. 3. Compostos orgânicos voláteis. 4. Compostos aromáticos. 5. Ácido acético. I. Universidade Federal do Paraná. II.Scheer, Agnes de Paula. III. Título.

CDD: 633.73

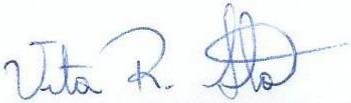
EMANUELE ELISA HERNANDES

**ESTUDO DA PERVAPORAÇÃO DE SOLUÇÕES DILUÍDAS DE
COMPOSTOS VOLÁTEIS DO AROMA DE CAFÉ: BENZALDEÍDO
E ÁCIDO ACÉTICO**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:


Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. AGNÊS DE PAULA SCHEER
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof. Dr. MARCELINO LUIZ GIMENES
Centro de Tecnologia, UEM


Prof. Dr. VITOR RENAN DA SILVA
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 11 de setembro de 2015.

À Deus.
À minha família.
Aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

À Deus, em primeiro lugar, por me abençoar em todos os momentos de minha vida e me conceder mais esta vitória.

À minha avó Arilda, responsável por minha formação, pelo amor incondicional e por tudo o que fez e faz por mim. Ao meu esposo, Hermano, por sempre me apoiar e dar força nos momentos difíceis. À minha família, pelo carinho que sempre me oferecem.

À Prof.^a Dr.^a Agnes de Paula Scheer, pela orientação, dedicação e ajuda durante a realização deste trabalho.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos pela oportunidade de realização deste trabalho.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pelo apoio e disponibilização de equipamentos necessários para a execução deste estudo.

Às amigas Larize, Ana Paula e Thaísa pelo suporte, ajuda e bons momentos.

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

MUITO OBRIGADA

RESUMO

O café é uma das bebidas mais populares do mundo. Um dos atributos determinantes para a aceitação deste produto é o aroma, que é formado por uma mistura de compostos voláteis de várias classes químicas. Sua composição depende de fatores pré e pós-colheita, bem como do processamento ao qual o grão é submetido. Porém, nem todos os componentes do aroma impressionam o sentido do olfato. Alguns contribuem de maneira positiva (como o benzaldeído) e outros apresentam impacto negativo (como o ácido acético). Desta maneira, o estudo sistemático dos compostos presentes no aroma do café se faz necessário, assim como sua recuperação e reincorporação durante o processamento. A pervaporação é um processo de separação por membranas que vem sendo estudado na recuperação de aromas de frutas e sucos de frutas, e se torna atrativo também para o café devido a vantagens como utilização de temperaturas amenas, se tornando uma alternativa aos processos tradicionais de recuperação de aromas. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar as condições operacionais na pervaporação de dois compostos voláteis do café, o benzaldeído (BZ) e ácido acético (AA), utilizando membrana polimérica de PDMS densa. A avaliação do processo foi feita em termos de fluxo de permeado e fator de enriquecimento. Primeiramente três temperaturas (20, 30 e 40°C) foram estudadas a três pressões (270, 530 e 800 Pa) para soluções binárias de BZ-água e AA-água a 40 mg L⁻¹ cada uma. Os resultados indicaram que o fluxo de permeado aumentou com a temperatura, segundo uma relação de Arrhenius. Para ambos os compostos, o fator de enriquecimento foi maior a baixas pressões. A temperatura de 40°C e pressão de 800 Pa foram as condições escolhidas para prosseguir com os experimentos pois nestas condições obtiveram-se maiores fluxo individual (1,21 10⁻³ kg m⁻² h⁻¹) e fator de enriquecimento (27) para o BZ. Para avaliar o efeito da concentração, soluções binárias dos compostos a 20, 40 e 60 mg L⁻¹ foram utilizadas como alimentação. O aumento da concentração levou a um aumento dos fluxos individuais dos compostos, mas não afetou a seletividade dos compostos. Por fim, soluções ternárias BZ-AA-água foram preparadas a diferentes concentrações (20, 40 e 60 mg L⁻¹ de cada composto). A presença de outra molécula afetou negativamente a permeação dos compostos, pois houve uma diminuição dos fluxos individuais e dos fatores de enriquecimento do BZ e do AA na solução ternária quando comparados com os resultados obtidos nas soluções binárias.

Palavras-chave: Pervaporação, café, compostos voláteis, benzaldeído, ácido acético.

ABSTRACT

Coffee is one of the most popular beverages in the world. One of the critical attributes for the acceptance of this product is aroma, which is formed by a mixture of volatile compounds from several chemical classes. Its composition depends on factors pre and post-harvest as well as processing to which the grain is subjected. However, not all the aroma components impress the sense of smell. Some contribute in a positive way (such as benzaldehyde) and others have a negative impact (as acetic acid). In this way, the systematic study of the compounds present in the aroma of coffee is needed, as well as their recovery and reintegration during processing. Pervaporation is a membrane separation processes has been studied in the recovery aroma compounds from fruits and fruit juices, and becomes attractive also for the coffee due to advantages such as the use of moderate temperatures, becoming an alternative to traditional recovery processes aromas. In this context, the aim of this study was to evaluate the operating conditions in pervaporation of two volatile coffee compounds, benzaldehyde (BZ) and acetic acid (AA), using a polymeric PDMS dense membrane. Process evaluation was made in terms of permeate flux and enrichment factor. First three temperatures (20, 30 and 40° C) were studied at three pressures (270, 530 and 800 Pa) for binary solutions BZ-water and AA-water 40 mg L⁻¹ each. The results indicated that the permeate flux increased with temperature according to an Arrhenius relationship. For both compounds, the enrichment factor was higher at lower pressures. The temperature of 40° C and 800 Pa pressure were the conditions chosen for further experiments since with these conditions gave larger individual flow (1.21 10⁻³ kg m⁻² h⁻¹) and enrichment factor (27) for the BZ. To evaluate the effect of concentration, binary solutions of 20, 40 and 60 mg L⁻¹ were used as feed. The increase in concentration led to an increase in individual flux of the compounds, but did not affect the selectivity of the compounds. Finally, ternary solutions BZ-AA-water were prepared at different concentrations (20, 40 and 60 mg L⁻¹ for each compound). The presence of another molecule adversely affect the permeation of the compounds, since there was a reduction of the individual flux and BZ and AA enrichment factors in the ternary solution when compared with the results obtained for binary solutions.

Keywords: Pervaporation, coffee, volatile compounds, benzaldehyde, acetic acid.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ETAPAS DO PROCESSAMENTO DE CAFÉ TORRADO, TORRADO E MOÍDO E SOLÚVEL.	20
FIGURA 2 – NOMENCLATURA DAS CORRENTES ENVOLVIDAS NOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	30
FIGURA 3 – CLASSIFICAÇÃO DAS MEMBRANAS QUANTO À MORFOLOGIA.	32
FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS DIFERENTES TIPOS DE MORFOLOGIA DE MEMBRANAS.	33
FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO DA POLARIZAÇÃO POR CONCENTRAÇÃO. A: alimentação; CL: camada limite; M: membrana; P: permeado; J: fluxo; c_i' e c_i'' : concentração da espécie i na superfície da membrana; δ : espessura da camada limite.....	36
FIGURA 6 – PROCESSOS DE OPERAÇÃO UTILIZADOS NA PERVAPORAÇÃO PARA CRIAR FORÇA MOTRIZ: (A) APLICAÇÃO DE VÁCUO E (B) USO DE GÁS DE ARRASTE.....	38
FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO DE SORÇÃO-DIFUSÃO NO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO.....	39
FIGURA 8 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA UNIDADE DE PERVAPORAÇÃO. ..	53
FIGURA 9 – UNIDADE DE PERVAPORAÇÃO.....	55
FIGURA 10 – ESPECTROS OBTIDOS COM SOLUÇÕES DE BENZALDEÍDO 5 mg L ⁻¹ PURA E NA PRESENÇA DE 2 E 10 mg L ⁻¹ DE ÁCIDO ACÉTICO.64	
FIGURA 11 – CURVA ANALÍTICA PARA A QUANTIFICAÇÃO DE BENZALDEÍDO POR ESPECTROFOTOMETRIA.	65
FIGURA 12 – CURVA ANALÍTICA PARA A QUANTIFICAÇÃO DO ÁCIDO ACÉTICO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA.....	67
FIGURA 13 – EFEITO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO SOBRE O FLUXO DE ÁGUA A DIFERENTES PRESSÕES.	68
FIGURA 14 – LINEARIZAÇÃO DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS PARA A PERVAPORAÇÃO DE ÁGUA.	69
FIGURA 15 – EFEITO DA PRESSÃO DO PERMEADO SOBRE O FLUXO DE ÁGUA.....	70

FIGURA 16 – EFEITO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO SOBRE OS FLUXOS INDIVIDUAIS DE BENZALDEÍDO (a) E ÁCIDO ACÉTICO (b) A DIFERENTES PRESSÕES.	72
FIGURA 17 – EFEITO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO SOBRE OS FLUXOS INDIVIDUAIS DE BENZALDEÍDO (a) E DE ÁCIDO ACÉTICO (b) PELO AJUSTE LINEAR DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS A DIFERENTES PRESSÕES.....	74
FIGURA 18 – EFEITO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO NO FATOR DE ENRIQUECIMENTO DE SOLUÇÕES BINÁRIAS DE BENZALDEÍDO (a) E ÁCIDO ACÉTICO (b) A DIFERENTES PRESSÕES.	76
FIGURA 19 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO SOBRE O FLUXO TOTAL DAS SOLUÇÕES BINÁRIAS.....	79
FIGURA 20 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO SOBRE O FLUXO INDIVIDUAL DE BENZALDEÍDO E ÁCIDO ACÉTICO.	79
FIGURA 21 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO SOBRE O FATOR DE ENRIQUECIMENTO DO BENZALDEÍDO E ÁCIDO ACÉTICO (T = 40°C; P = 270 Pa).....	80

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CLASSES QUÍMICAS DE COMPOSTOS ENCONTRADOS NO CAFÉ TORRADO.....	23
TABELA 2 – CONCENTRAÇÕES DE ALGUNS COMPOSTOS DE IMPACTO AROMÁTICO DO CAFÉ.....	24
TABELA 3 – PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS COMERCIAIS.	31
TABELA 4 – MATERIAIS UTILIZADOS NA CONFECÇÃO DE MEMBRANAS.....	34
TABELA 5 – ESTRUTURA QUÍMICA E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BENZALDEÍDO E ÁCIDO ACÉTICO.	51
TABELA 6 – CONCENTRAÇÕES DAS SOLUÇÕES UTILIZADAS NO ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DA ALIMENTAÇÃO.	52
TABELA 7 – CONDIÇÕES DAS VARIÁVEIS DE OPERAÇÃO INVESTIGADAS PARA O PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO.	54
TABELA 8 – RESULTADOS DA REPETITIVIDADE DA CURVA ANALÍTICA DO BENZALDEÍDO.....	66
TABELA 9 – ENERGIAS DE ATIVAÇÃO APARENTE (kJ mol^{-1}) E COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO CALCULADOS A PARTIR DA LINEARIZAÇÃO DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS.	74
TABELA 10 – COMPARAÇÃO DOS FLUXOS TOTAIS E INDIVIDUAIS ($\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$) E DOS FATORES DE ENRIQUECIMENTO DO BENZALDEÍDO E DO ÁCIDO ACÉTICO NAS SOLUÇÕES BINÁRIAS (BZ-ÁGUA E AA-ÁGUA) E TERNÁRIAS (BZ-AA-ÁGUA) A 40°C E 270 Pa.....	82

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABIC	Associação Brasileira da Indústria de Café
ANVISA	Agencia Nacional de Vigilância Sanitária
CA	Acetato de celulose
CLAE	Cromatografia Liquida de Alta Eficiencia
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
PAN	Poliacrilonitrila
PC	Polycarbonato
PDMS	polidimetil siloxano
PDMSDMMAS	Macromonômero de PDMS dimetil metacrilato
PEBA	Copolímero de poliéter e poliamida
PEI	Poli (éter imida)
PET	Polietileno tereftalato
POMS	Poli (octil metil siloxano)
PSM	Processos de separação por membrana
PVDF	Poli (fluoreto de vinilideno)
A_m	área da membrana [m^2]
C_i	concentração componente i [kg/m^3]
C_{i0}	concentração componente i na interface alimentação/membrana [kg/m^3]
C_{il}	concentração componente i na interface membrana/permeado [kg/m^3]
$C_{i,bulk}$	concentração componente i no seio da alimentação [kg/m^3]
D_i	coeficiente de difusão [m^2/s]
E_a	energia de ativação de permeação [kJ/mol]
J	fluxo de permeação [Kg/m^2h]
J_i	fluxo de permeação específico do componente i [mol/m^2h]
J_o	fator pré-exponencial [mol/m^2h]
l	espessura da membrana [m]
m_p	massa de permeado [kg]

P	pressão do permeado [Pa]
P_i	permeabilidade do componente i [kg m/m ² hPa]
p_{i0}	pressão parcial do componente i na alimentação [Pa]
p_{ii}	pressão parcial do componente i no permeado [Pa]
ppm	partes por milhão
R	constante universal dos gases [kJ/mol K]
S_{i0}	coeficiente de sorção
t	tempo [h]
T	temperatura absoluta [K]
x_i	fração molar do componente i mais permeável na alimentação
x_j	fração molar do componente i menos permeável na alimentação
y_i	fração molar do componente i mais permeável no permeado
y_j	fração molar do componente i menos permeável no permeado

Símbolos gregos

α	seletividade
β	fator de enriquecimento
μ	potencial químico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 OBJETIVOS.....	16
1.1.1 Objetivo geral.....	16
1.1.2 Objetivos específicos.....	17
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	18
2.1 CAFÉ.....	18
2.1.1 Processamento do café.....	19
2.1.2 Compostos voláteis do aroma do café.....	22
2.1.3 Recuperação de compostos do aroma do café.....	27
2.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	29
2.2.1 Morfologia e classificação das membranas.....	32
2.2.2 Formação de incrustações e polarização por concentração.....	35
2.3 PERVAPORAÇÃO.....	36
2.3.1 Fundamentos do processo de pervaporação.....	37
2.3.2 Transporte de massa através da membrana.....	41
2.3.3 Variáveis operacionais que afetam o processo.....	43
2.3.4 Aplicações da Pervaporação.....	46
2.4 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	49
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1 MATERIAIS.....	51
3.2 UNIDADE DE PERVAPORAÇÃO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	53
3.2.1 Condicionamento da membrana.....	53
3.2.2 Ensaios de pervaporação.....	54
3.3 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO.....	56
3.4 METODOLOGIA ANALÍTICA.....	58
3.4.1 Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	58
3.4.2 Cromatografia em Fase Líquida de Alta Eficiência.....	58
3.4.3 Validação dos métodos analíticos.....	59
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
4.1 METODOLOGIA ANALÍTICA.....	63
4.1.1 Quantificação do benzaldeído por espectrofotometria na região do UV-Vis...63	63

4.1.2	Quantificação de ácido acético por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	66
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA	67
4.3	ENSAIOS DE PERVAPORAÇÃO COM SOLUÇÃO BINÁRIA DE ÁGUA-BENZALDEÍDO E SOLUÇÃO BINÁRIA DE ÁGUA-ÁCIDO ACÉTICO	71
4.3.1	Efeito da temperatura de alimentação e pressão do permeado	71
4.3.2	Efeito da concentração de alimentação	78
4.4	ENSAIOS DE PERVAPORAÇÃO COM SOLUÇÃO TERNÁRIA DE BENZALDEÍDO, ÁCIDO ACÉTICO E ÁGUA	81
5	CONCLUSÕES.....	85
	REFERÊNCIAS.....	87

1 INTRODUÇÃO

A bebida café, uma das mais populares do mundo, é obtida pela infusão de sementes torradas e moídas do cafeeiro, e seu consumo tem crescido diariamente. O Brasil é o principal produtor de café e o segundo maior consumidor da bebida. O café é um dos produtos agrícolas que mais gera riqueza no mundo, se tornando de grande importância econômica, principalmente para países em desenvolvimento.

O processo de produção do café é de fundamental importância para a obtenção de um produto de qualidade, sendo a torrefação sua principal etapa. Nesta fase, o grão verde é submetido a altas temperaturas, resultando em transformações físicas e químicas na composição do grão, com a formação de compostos que são responsáveis pelo aroma e sabor característicos do café. O café torrado resultante desta etapa é moído e pode ser utilizado para a obtenção do café solúvel.

A contribuição de cada composto para o aroma final é dependente da concentração e do limite de percepção sensorial, de forma que algumas dessas substâncias podem contribuir positiva ou negativamente para os atributos sensoriais do produto. Atualmente já foram identificados aproximadamente mais de mil compostos voláteis nesse produto que estão presentes em concentrações muito baixas, tipicamente em níveis de ppm (partes por milhão) em fontes naturais (AMSTALDEN, LEITE e MENEZES, 2001; RAISI e AROUJALIAN, 2011).

A extração é outra etapa envolvida no processamento do café solúvel, que geralmente é feita por evaporação térmica. Nesta etapa ocorrem perdas de compostos voláteis relevantes para a composição do aroma, levando à obtenção de um produto de qualidade inferior que desagrade alguns consumidores. Para contornar este problema, a reincorporação dos compostos voláteis recuperados durante o processo de produção do café solúvel é uma alternativa que pode ser utilizada para elevar a percepção aromática e o valor agregado do produto.

A recuperação dos compostos do aroma é normalmente realizada com processos térmicos como a destilação, o que pode levar a alterações indesejáveis na composição do aroma e envolve altos custos energéticos. Desta forma, novas tecnologias devem ser estudadas para substituir os processos tradicionais de concentração de aromas, visando à recuperação dos aromas do café sem resultar

na degradação dos mesmos. Com isso, a reincorporação dos compostos do aroma recuperados aumentará o valor agregado deste produto.

Uma alternativa promissora para este fim é a pervaporação, um processo de separação por membranas que tem se mostrado atrativo devido a algumas vantagens, principalmente a alta seletividade e possibilidade de operação em temperaturas moderadas. Sua aplicação tem sido estudada na recuperação de aromas de suco de frutas e bebidas, remoção de compostos orgânicos voláteis da água e tratamento de efluentes industriais. Para o café, alguns trabalhos de pervaporação foram encontrados na literatura, onde os autores sugeriram a investigação do processo de pervaporação com soluções sintéticas multicomponentes de aromas característicos do café.

Este estudo deve ser realizado visando rendimento e seletividade dos aromas envolvidos, uma vez que nem todos os compostos voláteis presentes no café conferem aroma agradável ao consumidor e apresentam pouca participação no aroma final do produto. Portanto, faz-se necessário a determinação das condições de operação do sistema como temperatura e pressão para o desenvolvimento de um processo industrial de recuperação de aromas do café utilizando pervaporação.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar a pervaporação de soluções diluídas de dois compostos voláteis do aroma do café, benzaldeído e ácido acético. O benzaldeído apresenta um impacto positivo, enquanto que o ácido acético é um composto indesejável no aroma final do produto. As condições de temperatura e concentração da alimentação, e pressão do permeado foram investigadas com vista a obter uma maior recuperação do benzaldeído.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo estudar o processo de pervaporação de dois compostos voláteis comumente presentes no aroma do café (benzaldeído e ácido acético) em soluções aquosas.

1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar a membrana utilizando água pura na alimentação;
- Estudar os efeitos da temperatura de alimentação e pressão do permeado no fluxo total e no fator de enriquecimento dos compostos selecionados utilizando soluções binárias de benzaldeído e ácido acético;
- Avaliar o efeito da concentração de alimentação de soluções binárias dos compostos nos parâmetros de fluxo e seletividade, em temperatura e pressão fixas.
- Avaliar o processo de pervaporação de uma mistura contendo ambos os componentes;
- Calcular a permeabilidade da membrana para cada composto analisado;
- Validar as metodologias de espectrofotometria na região do ultravioleta e por cromatografia líquida de alta eficiência para quantificação do benzaldeído e ácido acético, respectivamente.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CAFÉ

O cafeeiro é uma planta originária do continente africano, das regiões altas da Etiópia, que produz a semente utilizada para a preparação da bebida café. A Arábia foi a responsável pela propagação da cultura do café (ABIC, 2015). No Brasil, o café chegou em 1727, e devido às nossas condições climáticas, seu cultivo se espalhou rapidamente, com produção voltada para o mercado doméstico. O consumo na forma de café solúvel se iniciou antes de 1900 na Inglaterra e Estados Unidos, e em 1903 o químico Satori Kato, de Chicago, recebeu a patente nacional pelo processo de produção do pó de café solúvel.

A importância do café se deve à sua infusão preparada com os grãos torrados e moídos que é apreciada por seu sabor e aroma característicos, o que a transforma em uma das bebidas mais populares do mundo (DE MARIA, MOREIRA E TRUGO, 1999; CHEONG *et al.*, 2013). O café é considerado um dos produtos agrícolas que mais geram riquezas no mundo, pois seu mercado envolve muitas regiões produtoras, indústrias que processam o grão, fornecedores de insumos, mão-de-obra na produção e processamento, consumidores internos e externos e empresas exportadoras, gerando um grande número de empregos e se tornando fundamental no desenvolvimento e fortalecimento de nossa economia (ZUIM, 2010; EUGÊNIO, 2011).

Atualmente o Brasil é o maior produtor mundial de café, sendo responsável por 30% do mercado internacional, volume equivalente à soma da produção dos outros seis maiores países produtores. É também o segundo mercado consumidor, atrás somente dos Estados Unidos (ABIC, 2015).

O consumo interno de café no Brasil vem aumentando com o passar dos anos. Em 2013 foi registrada uma retração de 1,23% neste consumo, totalizando 20,08 milhões de sacas, contra 20,33 milhões de sacas em 2012 (sacas de 60 Kg). Porém houve uma recuperação no consumo de +1,24%, atingindo 20,33 milhões de sacas nos meses compreendidos entre Novembro/2013 e Outubro/2014. O consumo

per capita em 2014 resultou em 4,89 kg café torrado/habitante·ano em comparação com os 4,87 kg café torrado/habitante·ano em 2013.

De acordo com o levantamento realizado pela Companhia Nacional de Abastecimento (Conab) em junho de 2015, a estimativa é de que o país deverá colher um volume de 44,28 milhões de sacas de 60 kg de café beneficiado, sendo que os principais estados produtores são Minas Gerais, Espírito Santo e São Paulo (CONAB, 2015).

O cafeeiro pertence à família *Rubiaceae*, gênero *Coffea*. Dentre mais de 100 espécies de café existentes, *Coffea arabica* (arábica) e *Coffea canephora* (conilon ou robusta) respondem por quase todo o café produzido e comercializado no mundo (OLIVEIRA, 2007; ZUIM, 2010). Assim, como acontece com a produção mundial, o café arábica corresponde a mais de 70% da produção brasileira (CONAB, 2015).

As espécies arábica e robusta diferem consideravelmente em preço, qualidade e aceitação dos consumidores. Os cafés de melhor qualidade, com aroma intenso e sabores variados e refinados, são produzidos a partir da espécie arábica, que possui qualidade superior (ZUIM, 2010; CHEONG *et al.*, 2013). Já cafés robusta, cuja bebida é considerada neutra, são muito usados nas misturas ou *blends* e na indústria de café solúvel, sendo favorecido pelo preço mais reduzido e pela maior concentração de sólidos solúveis, o que representa um maior rendimento industrial (FERNANDES *et al.*, 2003; BASSOLI, 2006).

2.1.1 Processamento do café

A bebida café possui um aroma bastante agradável que atrai o consumidor. A composição do aroma depende, além das espécies e variedades dos grãos utilizados na mistura, do processamento ao qual o grão é submetido. O processo de obtenção do café torrado é determinante na qualidade e conseqüentemente, no aroma do produto final.

As etapas iniciais de processamento do café incluem a colheita, lavagem, despulpamento, degomagem, secagem, beneficiamento e armazenamento. Assim, se obtém o café verde, que será enviado às indústrias para produção de café torrado

e/ou moído ou solúvel. Um diagrama de blocos das etapas de transformação do café verde em café torrado é apresentado na Figura 1.

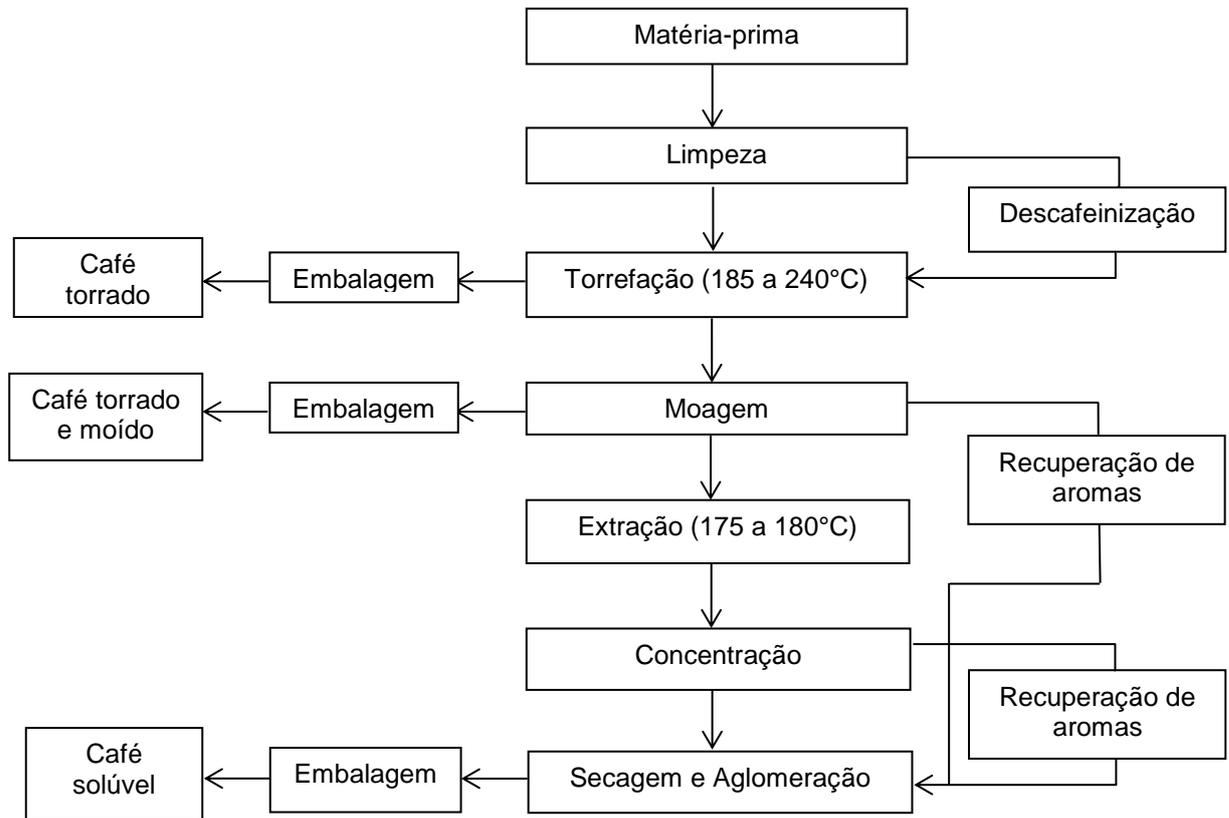


FIGURA 1 – ETAPAS DO PROCESSAMENTO DE CAFÉ TORRADO, TORRADO E MOÍDO E SOLÚVEL.

Fonte: Adaptado de VARNAM e SUTHERLAND (1994).

A torrefação é um passo importante no processamento do café, que irá transformar os grãos crus em grãos torrados. Esta etapa envolve basicamente operação de secagem, reações de pirólise e resfriamento. Durante este processo, ocorrem alterações físicas e químicas, que provocam modificações na forma, cor e tamanho (BUFFO e CARDELI-FREIRE, 2004; BASSOLI, 2006; ESQUIVEL e JIMÉNEZ, 2012).

As reações que ocorrem durante a torrefação desempenham um papel importantíssimo na qualidade sensorial do produto final, pois, a partir de compostos primários, são formados por volta de 1000 diferentes componentes que irão conferir

aroma, sabor e cor peculiar. Reações de Maillard, degradação de Strecker, degradação de ácidos clorogênicos, proteínas e polissacarídeos, e pirólises são algumas dessas reações (BANGGENSTOSS *et al.*, 2008; EUGÊNIO, 2011).

Os diferentes graus de torra (clara, média e escura) irão influenciar nas variações quantitativas e qualitativas dos componentes químicos. Assim, temperatura e tempo de torra são variáveis a serem determinadas com base no grau de torrefação desejado, do torrador, da variedade e umidade do café, e do mercado consumidor (EUGÊNIO, 2011). No estudo sobre o impacto do grau de torrefação, moagem e preparo da bebida café arábica de três países diferentes, Bhumiratana, Adhikari e Chambers IV (2011) concluíram que os perfis de aroma gerados foram mais influenciados pelas etapas de preparação e graus de torra do que pelas variedades dos cafés.

Os grãos torrados podem ser embalados e comercializados, ou então submetidos à moagem para obtenção do café torrado e moído. A moagem permite a rápida extração do material solúvel com água quente. O tamanho da partícula do café moído pode variar conforme o método de extração e tem influência de forma indireta sobre o aroma da bebida.

Analisando a Figura 1 podemos observar que no processamento do café ocorrem etapas de recuperação de aromas, que podem ser reincorporados no processo para obtenção de um produto com conteúdo maior de compostos responsáveis pelo aroma e sabor, e conseqüentemente, de qualidade superior. Devido ao seu aroma agradável, estes compostos também podem ser concentrados e utilizados como aromatizantes ou no desenvolvimento de novos produtos, como bombons, biscoitos, sobremesas e bebidas (ASSIS, 2006).

Diversos processos têm sido aplicados para a recuperação de aromas de vários alimentos. Karlsson & Tragardh (1997) avaliaram algumas técnicas utilizadas para a separação de aromas, que são: separação líquido-vapor por destilação e evaporação, separação líquido-vapor por condensação parcial, separação por injeção de gás, extração supercrítica, adsorção e a pervaporação. Eles concluíram que a pervaporação é a técnica mais promissora, principalmente nas áreas onde a adsorção e a extração supercrítica são limitadas por problemas práticos, como o uso de solventes apropriados.

2.1.2 Compostos voláteis do aroma do café

Um atributo importante que define a aceitabilidade dos consumidores em relação aos produtos derivados do café é o aroma. Em termos fisiológicos, o aroma é a sensação que se percebe por meio das células receptoras olfativas (olfato) quando estimuladas por substâncias voláteis que passam pela boca. Assim, o aroma é percebido pelo olfato e pelo paladar (gosto). O aroma é responsável por 70 a 75% da resposta global do sabor, ficando a porcentagem remanescente para o gosto, reforçando ainda mais a importância dos aromas (BASSOLI, 2006). O aroma é resultado da combinação de diferentes substâncias voláteis, que contribuem de forma conjunta na sua percepção, em um processo dinâmico de uma série de ocorrências. A maioria dos aromas naturais resulta de misturas de compostos químicos, biologicamente ativos, apresentando estruturas complexas de vários grupos funcionais, encontrados em diferentes concentrações (GÓMEZ, LAENCINA e MARTINEZ, 1994).

O grão do café verde contém uma gama de compostos diferentes, dentre os quais alcaloides como a cafeína, minerais, ácidos clorogênicos, ácidos alifáticos, lipídeos, carboidratos e aminoácidos. Durante o processo de torrefação esses compostos dão origem a outros diversos, que são responsáveis pelo sabor e aroma do café.

As reações que envolvem a formação do aroma do café são complexas e causadas principalmente devido a degradação do açúcar, proteínas, polissacarídeos durante as reações de Strecker e Maillard. Embora os mecanismos dessas complexas transformações ainda não estejam completamente elucidados, essas reações são indispensáveis para a formação do aroma e do sabor característicos da bebida de café (DE MARIA, MOREIRA e TRUGO, 1999; MORAIS, NASCIMENTO e ROCHA, 2003).

O estudo sistemático da composição do aroma do café foi iniciado em 1926, por Reichstein e Staudinger. A introdução da cromatografia em fase gasosa em 1956 e a utilização de espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear na década de 60 contribuíram significativamente, de forma que houve um grande avanço na identificação dos compostos voláteis do café torrado. A partir da década de 80, o interesse maior passou a ser a determinação do potencial odorífero dos

componentes voláteis, o que conduziu à identificação daqueles que teriam maior impacto na constituição do aroma característico do café (CZERNY, MAYER e GROSCH, 1999; MOON e SHIBAMOTO, 2009) e ao estudo do processo de geração destes compostos a partir de seus precursores (DE MARIA, MOREIRA e TRUGO, 1999).

Muitos grupos funcionais já foram identificados no aroma do café, como aldeídos, cetonas, ésteres, mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, tiofenos e tiazóis, sendo que mais de 1000 compostos voláteis foram reportados como constituintes do aroma do café (MOON e SHIBAMOTO, 2009; BUFFO e CARDELLI-FREIRE, 2004). A Tabela 1 apresenta o número de compostos voláteis das principais classes identificadas na composição do café torrado.

TABELA 1 – CLASSES QUÍMICAS DE COMPOSTOS ENCONTRADOS NO CAFÉ TORRADO.

Classe química	Número de compostos
Hidrocarbonetos	72 ³
Ácidos carboxílicos	22 ²
Fenóis	40 ²
Aldeídos	29 ²
Cetonas	68 ²
Compostos sulfurados*	65 ²
Furanos	112 ³
Pirazinas	81 ³
Pirróis	60 ¹
Piridinas	12 ¹
Oxazóis	29 ¹
Tióis	27 ¹
Tiofenos	31 ¹
Alcoois	18 ²

* com exceção dos heterocíclicos.

Fonte: ¹DE MARIA, MOREIRA e TRUGO (1999); ²MOREIRA, TRUGO e DE MARIA (2000); ³MONROY (2005).

Nem todos os compostos voláteis impressionam o sentido do olfato, pois a sensação ou qualidade do odor depende dos grupamentos químicos presentes na estrutura da molécula e da concentração em que o composto se apresenta em dada situação. Alguns compostos, mesmo apresentando alta concentração ou baixo limite

de percepção sensorial, acabam tendo pouca participação no aroma final do produto (BASSOLI, 2006).

Segundo Rowe (2000), para que um componente seja considerado de impacto (*key component*), ele deve apresentar baixo limite de detecção e caráter impactante, que, dependendo do contexto, pode ser desejável ou não. De acordo com Semmelroch e Grosch (1996), não existe um único composto de impacto e sim o conjunto de diferentes compostos que confere um aroma revelador da qualidade da matéria-prima, do grau de torrefação e da forma de extração da bebida. Para o café, a quantidade de compostos de impacto aromático varia de 15 a 40 (MAYER, CZERNY e GROSCH, 2000; GROSCH, 2001; SANZ *et al.*, 2002). A Tabela 2 apresenta a concentração e a descrição sensorial de alguns destes compostos em diferentes tipos de amostras de café.

TABELA 2 – CONCENTRAÇÕES DE ALGUNS COMPOSTOS DE IMPACTO AROMÁTICO DO CAFÉ.

Composto do aroma	Amostra	Concentração	Descrição sensorial
2-furfuriltiol	Extrato de grãos torrados de quatro variedades de café arábica asiáticos	2,80-5,08 mg/Kg ⁵	Café torrado, café fresco
	Grãos de café arábica de torra média	1,68 mg/Kg ³	
	Bebida de café arábica de torra média	19,1 µg/kg ²	
	Bebida de café robusta de torra média	39 µg/kg ²	
Guaiacol	Extrato de grãos torrados de quatro variedades de café arábica asiáticos	9,20 – 17,97 mg/Kg ⁵	Fenólico, condimento
	Grãos de café arábica de torra média	3,04 mg/Kg ³	
	Bebida de café arábica de torra média	170 µg/kg ²	
	Bebida de café robusta de torra média	1230 µg/kg ²	
4-vinil-guaiacol	Bebida de café arábica	1,0 mg/L de bebida ¹	Condimento
	Extrato de grãos torrados de quatro variedades de café arábica asiáticos	31,64-55,48 mg/Kg ⁵	
	Grãos de café arábica de torra média	55,2 mg/Kg ³	
	Bebida de café arábica de torra média	1640 µg/kg ²	
4-etil-guaiacol	Bebida de café arábica	0,06 mg/L de bebida ¹	Condimento
	Bebida de café robusta	0,4 mg/L de bebida ¹	
	Extrato de grãos torrados de quatro variedades de café arábica asiáticos	13,29-24,80 mg/Kg ⁵	
	Grãos de café arábica de torra média	1,42 mg/Kg ³	
2-metil-pirazina	Bebida de café arábica de torra média	51 µg/kg ²	Pipoca
	Extrato de grãos torrados de quatro variedades de café arábica asiáticos	13,25 – 29,0 mg/Kg ⁵	
2,5-dimetil-pirazina	Extrato de grãos torrados de quatro variedades de café arábica asiáticos	4,55 – 11,73 mg/Kg ⁵	Nozes

(continua)

TABELA 3 – CONCENTRAÇÕES DE ALGUNS COMPOSTOS DE IMPACTO AROMÁTICO DO CAFÉ.

(conclusão)

Composto do aroma	Amostra	Concentração	Descrição sensorial
2,3-pentanodiona	Bebida de café arábica	1,3 mg/L de bebida ¹	Amanteigado
	Bebida de café robusta	0,7 mg/L de bebida ¹	
	Extrato de grãos torrados de quatro variedades de café arábica asiáticos	3,54 – 7,99 mg/Kg ⁵	
	Grãos de café arábica de torra média	34 mg/kg ³	
2,3-butanodiona	Bebida de café arábica	1,7 mg/L de bebida ¹	Amanteigado
	Bebida de café robusta	1,3 mg/L de bebida ¹	
	Grãos de café arábica de torra média	48,4 mg/kg ³	
	Bebida de café arábica de torra média	2750 µg/kg ²	
	Bebida de café robusta de torra média	2400 µg/kg ²	
γ-butirolactona	Extrato de grãos torrados de quatro variedades de café arábica asiáticos	30,53-65,82 mg/kg ⁵	Caramelo, doce
β-damascenona	Bebida de café robusta	0,03 mg/L de bebida ¹	Mel, frutal
	Grãos crus de café arábica da Colômbia	0,8 µg/kg ⁴	
	Grãos de café arábica de torra média	0,222 mg/kg ³	
	Bebida de café arábica de torra média	1,3 µg/kg ²	
	Bebida de café robusta de torra média	1,5 µg/kg ²	
2-nonenal	Grãos crus de café arábica da Colômbia	9 µg/kg ⁴	
2,3,5 – trimetil-pirazina	Extrato de grãos torrados de quatro variedades de café arábica asiáticos	3,83-6,29 mg/Kg ⁵	Torrado

Fonte: ¹BLANK, SEN E GROSCH (1991); ²SEMMELROCH e GROSCH (1996); ³CZERNY, MAYER e GROSCH (1999); ⁴SCHIEDIG, CZERNY e SCHIEBERLE (2007); ⁵CHEONG *et al.* (2013).

Os aldeídos são resultantes de reações de auto oxidação de lipídios, degradação de Strecker e reação de Maillard, sendo encontrados em grande quantidade no café torrado fresco. Durante a estocagem são perdidos devido a volatilização e as reações de oxidação. Possuem características sensoriais bem diversificadas; por exemplo, o metanal, o etanal e o piruvaldeído apresentam aromas acres e pungentes, sendo indesejáveis em altas concentrações. Por outro lado, os aldeídos de cadeia longa normalmente apresentam um aroma agradável e suave de frutas e flores (DE MARIA, MOREIRA e TRUGO, 1999). Dentre os aldeídos identificados no aroma do café está o benzaldeído, que apresenta aroma de amêndoas amargas. Uma concentração de 278,33 ppb de benzaldeído foi encontrada em um extrato proveniente da indústria de café solúvel (WESCHENFELDER *et al.*, 2015).

Os ácidos carboxílicos estão presentes em grande quantidade na fração volátil do café torrado, dos quais o ácido acético, o ácido fórmico e o ácido propanóico são os principais. O ácido acético (3 g Kg⁻¹ de café torrado) e o ácido

fórmico (1 g Kg^{-1}) estão relacionados a um odor penetrante e irritante, sendo que o primeiro é mais comumente associado ao odor de vinagre. (MOREIRA, TRUGO e DE MARIA, 2000). Em um estudo sobre a composição volátil de quatro variedades de cafés arábica asiáticos, Cheong *et al.* (2013) encontraram a concentração de ácido acético na faixa de 17,21 a 40,47 mg L^{-1} em suas amostras. Bassoli (2007) encontrou uma concentração de 287,5 a 442,3 mg Kg^{-1} em amostras de pó de café solúvel, e 71,9 a 1545,2 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ na bebida de café solúvel. Não foram encontrados na literatura dados referentes à concentração de ácido acético nas correntes do processo industrial de café.

Compostos voláteis contendo enxofre também são conhecidos por serem grandes responsáveis pelo aroma do café torrado. Normalmente estão presentes em pequenas quantidades (menos de 0,01% da quantidade total de voláteis), mas desempenham um papel crucial no frescor do café torrado (MOON e SHIBAMOTO, 2009). Entre esses compostos, o 2-furfuriltiol é um composto volátil importante (CHEONG *et al.*, 2013).

Pirazinas e furanonas são muitas vezes conhecidos por sua forte associação com o café, sendo compostos importantes para a composição do aroma. Outro membro do grupo de odorantes potentes são os derivados de fenólicos voláteis; entre eles, guaiacol, 4-etil-guaiacol e 4-vinil-guaiacol foram identificados (CHEONG *et al.*, 2013).

Em um estudo sobre o impacto aromático dos componentes voláteis do café, Bassoli (2006) realizou uma abordagem analítica e sensorial com sete amostras de café solúvel. Dentre os compostos quantificados, ácido acético (287,5 - 442,3 mg kg^{-1}), furfural (70,3 - 437,9 mg kg^{-1}) e hidróxi-metil-furfural (14,4 - 183 mg kg^{-1}) apresentaram as maiores concentrações. Em análises de olfatometria, propôs doze classes, intitulados grupos olfatométricos, de descritores empregados na resposta sensorial dos compostos. A 2,3-butanodiona, 2,3-pentanodiona, piridina, alquil pirazinas, ácido acético, metional, furfural, entre outros, tiveram a maior percepção dentre 88 compostos voláteis de odor relevantes analisados. O benzaldeído foi enquadrado em dois grupos olfatométricos: II (floral) e V (queimado, torrado, cereal), possuindo impacto positivo na qualidade em ambos os grupos. O ácido acético foi enquadrado no grupo olfatométrico X (químico, etérico, solvente) com impacto negativo para a bebida.

Com base nos estudos realizados com o aroma do café, percebe-se que alguns fatores como variedade do café, grau de torra, composição e concentração dos constituintes do aroma parecem influenciar no perfil aromático e efeito na resposta sensorial de cada componente. Além disso, durante o processamento do café torrado e solúvel, ocorrem perdas de aromas importantes para a composição do aroma ou formação de alguns compostos indesejáveis, que exercerão impacto negativo no sabor e aroma do café.

Para minimizar estes efeitos e possíveis respostas diferentes, é necessário atuar na avaliação sistemática dos componentes voláteis que afetam a bebida café, para que alternativas como a recuperação e reincorporação dos compostos importantes para o aroma seja atrativa e eficaz na obtenção de produtos com maior percepção aromática e valor agregado.

2.1.3 Recuperação de compostos do aroma do café

Como visto anteriormente, o aroma é um fator de grande importância na aceitabilidade do café pelos consumidores, e que pode ser degradado durante o seu processamento. Desta forma, diversos processos têm sido investigados e aplicados para a recuperação dos compostos do aroma deste produto.

Em seu estudo sobre a adsorção de uma solução aquosa de benzaldeído em coluna de leito fixo, utilizando carvão ativado proveniente de cascas de coco, Canteli *et al.* (2014) avaliaram as condições operacionais concentração de entrada, vazão de alimentação, profundidade do leito e diâmetro interno. Os resultados demonstraram uma elevada taxa de recuperação do aroma em sistema contínuo. Já no estudo do processo de adsorção em batelada do benzaldeído e do ácido acético, utilizando também carvão ativado de coco como adsorvente, Zuim *et al.* (2011) obtiveram o equilíbrio cinético para o benzaldeído em 6 horas com remoção superior a 99%, enquanto que para o ácido acético foi de 10 horas com remoção máxima de 42%. Demonstraram que o benzaldeído tem maior afinidade com o adsorvente utilizado do que o ácido acético, com adsorção maior do que 2000 vezes para o benzaldeído na mistura binária nas temperaturas utilizadas (293, 303 e 313 K).

O processo de adsorção supercrítica de etilacetato e furfural foi estudado por Lucas *et al.* (2004). Os dados obtidos mostraram que com o aumento da temperatura, a quantidade adsorvida em carbono ativado com CO₂ supercrítico diminui, e que o adsorvente não foi seletivo, pois adsorveu os dois compostos. Lucas e Cocero (2006) utilizaram a extração supercrítica para desenvolver um método em dois passos a fim de separar o aroma desejável (acetato de etila) do indesejável (furfural) do café. Verificaram que baixas pressões (12Mpa), baixas temperaturas (308 K) e baixas taxas de fluxo de CO₂ (3 kg h⁻¹) foram as melhores condições operacionais para retenção do acetato de etila e remoção do furfural.

Pan *et al.* (2013) investigaram o potencial da utilização de membranas de nanofiltração para concentrar um extrato de café. Concluíram que as membranas são capazes de se concentrar o extrato de café até certo nível e apresentam potencial para substituir parcialmente o processo de evaporação.

A moagem úmida dos grãos de café como alternativa ao processo convencional foi estudada por Baggenstoss *et al.* (2010). Os autores demonstraram que com a moagem úmida a frio houve diminuição da perda de compostos do aroma. Como esta técnica é limitada a processos envolvendo uma fase de extração após a moagem, propuseram um processo em dois passos envolvendo um passo de moagem com água fria e um passo de extração com água quente em um sistema fechado.

Bassoli (2006) apresentou um trabalho no sentido de identificar os principais componentes do aroma do café solúvel e seu impacto sensorial, disponibilizando dados que permitam o desenvolvimento focado de alternativas tecnológicas para melhoria do produto. Weschenfelder *et al.* (2015) desenvolveram um processo de pervaporação para recuperação de aromas provenientes de uma solução industrial do café solúvel. As condições operacionais vazão, temperatura e pressão de permeado foram investigadas em regime permanente e transiente.

Os trabalhos citados demonstram que há um grande interesse na recuperação dos aromas do café visando a diminuição dos custos energéticos e aumento da aceitabilidade e valor agregado de produtos como café solúvel e outros contendo aroma de café. Algumas técnicas vêm sendo estudadas, sendo que a pervaporação tem se mostrado uma alternativa promissora na recuperação de aromas, devido a algumas vantagens que serão abordadas nos próximos tópicos.

2.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Processos de separação são de longa data conhecidos e empregados pelas indústrias de diversos setores, pois são operações essenciais para a maioria delas. Há uma diversidade de processos existentes e a escolha da unidade de separação deve ser feita de modo que contribua para o melhor desempenho e lucratividade da indústria. Para competir com os processos denominados clássicos, como destilação, absorção, centrifugação, filtração, entre outros, a partir de 1970 surge uma nova classe de processos que utilizam membranas sintéticas como barreiras seletivas. Essas membranas sintéticas surgiram como uma tentativa de se imitar as membranas naturais, em particular quanto as suas características únicas de seletividade e permeabilidade, já que os processos de separação com membranas conhecidos ofereciam baixos fluxos permeados resultantes das características das membranas disponíveis (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

O desenvolvimento dos processos de separação por membranas e suas aplicações industriais são considerados relativamente recentes, principalmente levando-se em conta que fenômenos envolvendo membranas vêm sendo estudados há mais de um século. Na realidade, o primeiro registro do qual se tem notícia sobre um estudo relativo a fenômenos que ocorrem com membranas data de 1748 e se deve a um francês de nome Nollet. Em sua experiência, Nollet emerge em água pura um copo cheio de um destilado de vinho (considerado uma simples mistura de água e etanol), vedado com uma membrana (bexiga) de origem animal. Após certo tempo ele observou que a bexiga se estufou, chegando mesmo a romper, em alguns casos (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

No século XIX e em parte do século XX as membranas não tinham aplicações comerciais e industriais, mas eram usadas como ferramentas de laboratório para desenvolver teorias físico-químicas (BAKER, 2004). No final da década de 1950 o interesse sobre o assunto aumentou consideravelmente devido a melhorias na seletividade e redução da resistência ao transporte das espécies permeantes, tornando os processos de separação por membranas mais competitivos do que os processos de separação tradicionais.

Os processos de separação por membranas (PSM) podem ser aplicados a diversas áreas, como purificação, concentração ou fracionamento de misturas líquidas, e ganharam um lugar importante nos processos de separação. De acordo com Baker (2004), a propriedade chave que é explorada nesses processos é a

capacidade de controlar a taxa de permeação de uma espécie química através de uma membrana. Além disso, os PSM oferecem algumas vantagens que são inerentes a esta tecnologia, dentre as quais:

- economia de energia: em sua grande maioria, promovem a separação sem que ocorra mudança de fase. Neste sentido são processos energeticamente favoráveis;
- seletividade: em algumas aplicações estes processos se apresentam como a única alternativa técnica de separação;
- separação de compostos termolábeis: como os PSM são operados à temperatura ambiente, podem ser aplicados no fracionamento de misturas envolvendo substâncias termossensíveis;
- simplicidade de operação e escalonamento: os PSM apresentam a vantagem de serem extremamente simples do ponto de vista operacional e em termos de escalonamento. Além disso, a operação dos equipamentos com membranas é simples e podem ser combinados com outros processos de separação convencionais (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

A Figura 2 apresenta a nomenclatura das correntes envolvidas nos processos de separação por membranas. O processo de permeação ocorre através do contato de uma solução, denominada de alimentação, com a superfície da membrana a determinadas condições de operação. A fração que atravessa a membrana é chamada de permeado, e a fração retida pela membrana é chamada de concentrado ou retido.

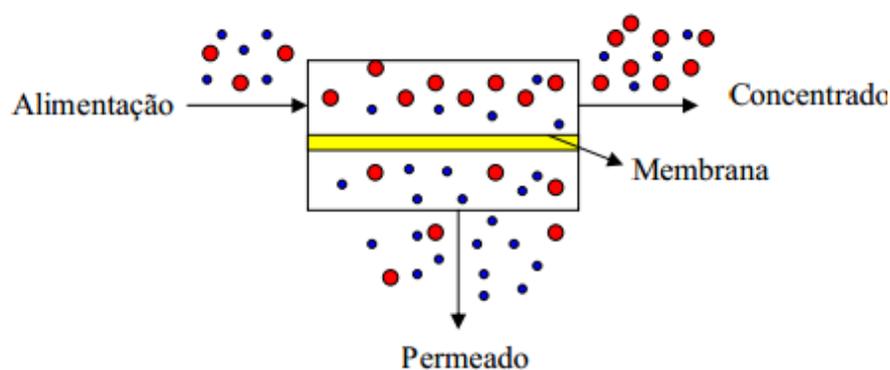


FIGURA 2 – NOMENCLATURA DAS CORRENTES ENVOLVIDAS NOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.

O transporte de uma espécie através da membrana somente ocorre se houver uma força motriz agindo sobre a mesma. As forças motrizes mais comumente utilizadas para promover processos de separação por membranas são gradiente de potencial químico e/ou gradiente de campo elétrico. No caso da pervaporação, o gradiente de potencial químico que se estabelece entre a corrente de alimentação e a corrente de permeado é utilizado como força motriz, sendo que este gradiente pode ser expresso em termos de gradiente de pressão parcial e de concentração (HABERT, BORES e NOBREGA, 2006).

Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz aplicada, pode-se diferenciar os processos de separação com as membranas existentes. A Tabela 3 apresenta alguns dos PSM comerciais e suas principais características.

TABELA 4 – PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS COMERCIAIS.

Processo	Força motriz	Material retido	Material permeado	Aplicações
Microfiltração	ΔP	Material em suspensão, bactérias. Massa molar > 500 kDa	Água e sólidos dissolvidos	Clarificação de vinhos e cervejas;
Ultrafiltração	ΔP	Colóides, macromoléculas. Massa molar > 5000 Da	Água (solvente), sais solúveis de baixa massa molar	Fracionamento e concentração de proteínas; Recuperação de pigmentos; Recuperação de óleos;
Nanofiltração	ΔP	Moléculas de massa molar média. 500 < MM < 2000 Da	Água, sais e moléculas de baixa massa molar	Purificação de enzimas; Biorreatores a membrana
Osmose Inversa	ΔP	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (solvente)	Dessalinização de águas; Concentração de sucos de frutas; Desmineralização de águas
Pervaporação	Pressão de vapor	Líquido não permeável	Líquido mais permeável	Desidratação de álcoois; Recuperação de aromas de frutas.

Fonte: Adaptado de HABERT, BORGES e NOBREGA (2006).

2.2.1 Morfologia e classificação das membranas

Membrana pode ser definida como uma barreira semipermeável e seletiva, que permite a passagem de um ou mais componentes da corrente de alimentação, devido à ação de uma força motriz.

A classificação das membranas pode ser feita em função da sua morfologia, como mostra a Figura 3. Nas membranas densas, o mecanismo de transporte das moléculas envolve sorção e difusão através do material da membrana, devido à ausência de poros. Por outro lado, nas membranas porosas o transporte é dito convectivo e ocorre em uma fase fluida contínua, que preenche os poros das membranas.

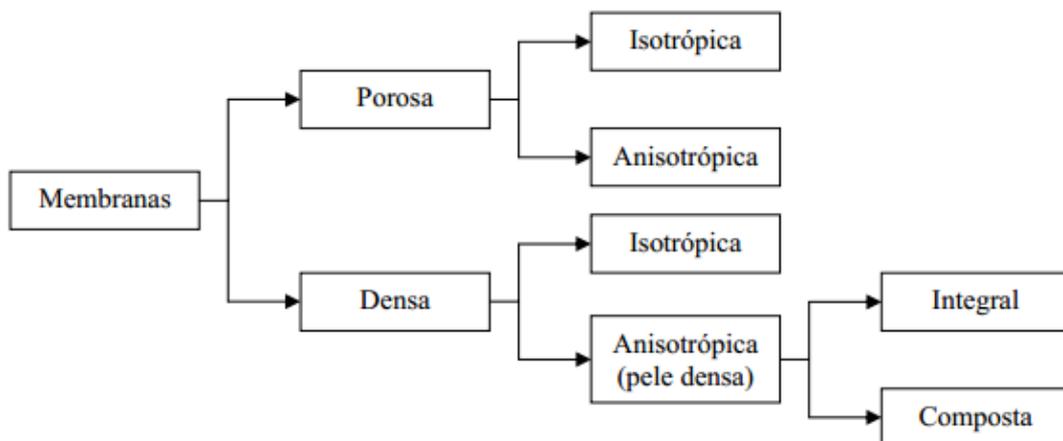


FIGURA 3 – CLASSIFICAÇÃO DAS MEMBRANAS QUANTO À MORFOLOGIA.
Fonte: Adaptado de HABERT, BORGES e NÓBREGA, 2006.

As membranas densas e porosas são classificadas, ainda, em outros dois grupos: isotrópicas, que possuem características morfológicas constantes ao longo da espessura, e anisotrópicas, que tem morfologia variável ao longo da espessura. A classificação das membranas também deve distinguir o material que constitui as diferentes regiões na seção transversal da membrana, ou seja, o filme superficial e a parte porosa. Sendo o mesmo material a membrana é dita integral, caso contrário denomina-se composta (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). Essas

características podem ser visualizadas de maneira simplificada na Figura 4, que apresenta as características morfológicas mais comuns para membranas.

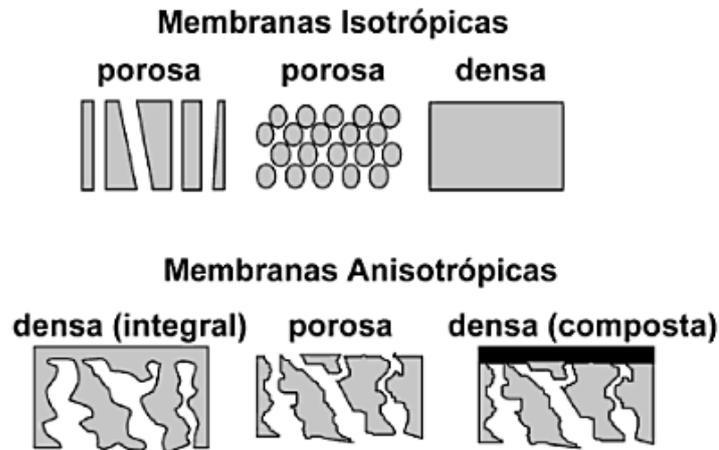


FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS DIFERENTES TIPOS DE MORFOLOGIA DE MEMBRANAS.

Fonte: HABERT, BORGES E NOBREGA (2006).

Inicialmente, as membranas sintéticas eram aplicadas como barreiras, de poros bem definidos, pelas quais se obtinha a separação dos contaminantes em função do seu tamanho físico. Posteriormente, pesquisas tendo como finalidade a dessalinização da água do mar levaram à utilização de membranas não porosas, em que o efeito da separação é baseado nas propriedades físicas e/ou químicas da solução e não apenas no tamanho físico dos contaminantes (MALDONADO, 1991¹ *apud* ASSIS, 2006).

Segundo Assis (2006), “no processo de pervaporação utiliza-se membranas isotrópicas densas ou membranas anisotrópicas com pele densa, integrais ou compostas”.

O tipo de membrana utilizada no processo de pervaporação determina a seletividade e, conseqüentemente, a aplicação. Existem duas categorias de membranas, que resulta em dois tipos diferentes de aplicações. Dessa forma, pode ocorrer a remoção preferencial da água, como no caso de membranas constituídas

¹ MALDONADO, J. Membranas e processos de separação. Instituto Nacional de Tecnologia. 1991.

por polímeros hidrofílicos, ou a permeação preferencial da substância orgânica, quando o material utilizado para confecção da membrana é hidrofóbico.

Vários são os materiais utilizados na confecção das membranas. Para a remoção de compostos orgânicos voláteis de soluções aquosas, o poli(dimetilsiloxano) (PDMS) é o principal polímero utilizado (PENG, VANE e LIU, 2003; PEREIRA *et al.*, 2006). Alguns exemplos de materiais utilizados na fabricação de membranas de pervaporação são apresentados na Tabela 4.

TABELA 5 – MATERIAIS UTILIZADOS NA CONFECÇÃO DE MEMBRANAS.

Polímero	Estrutura
Polidimetilsiloxano (PDMS)	$(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-)_n$
Copolímero de acrilonitrila-butadieno (NBR)	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-)_n$
Polivinilmetilsiloxano (PVMS)	$(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$
Estireno-butadieno	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-)_n$
Poliolefina (PO)	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$
Poliocetenâmero	$(-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-)_n$
Polibisfenoxifosfazeno (BPOP)	$(-\text{N}=\text{P}((-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)_2)-)_n$
Copolímero poliéter-b-poliâmidas (PEBA)	$(-\text{C}(=\text{O})-\text{PA}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}-\text{PE}-\text{O}-)_n$
Poliuretano (PU)	$(-\text{CONHR}'\text{NHCOOR}-)_n$

Fonte: Adaptado DE PENG, VANE e LIU (2003).

O desempenho da membrana está intrinsecamente relacionado ao material que a constitui e à sua morfologia. Para membranas densas, as características físico-químicas do polímero utilizado e das substâncias a serem separadas, bem como a espessura do filme polimérico, são parâmetros importantes. Como o mecanismo de transporte da espécie química através de membranas densas é descrito pelo mecanismo de sorção-difusão, a permeabilidade é um parâmetro importante que determinará a eficiência de separação. Desta forma, a escolha da membrana mais adequada e das melhores condições experimentais serão aspectos determinantes para a obtenção de boas taxas de permeação e alto valor de separação.

2.2.2 Formação de incrustações e polarização por concentração

A formação de incrustação ou *fouling* é um fenômeno inerente aos PSM que confere uma resistência adicional à difusão, podendo até ser irreversível, portanto, deve ser controlada e minimizada. A formação de incrustações é ocasionada pela interação entre os componentes da alimentação e a membrana, levando a perda da eficiência e mudança na difusão do permeante. Neste caso, o fluxo permeado não pode ser recuperado apenas pela manipulação das condições de operação, entretanto uma limpeza química pode alcançar recuperação total ou parcial.

No processo da pervaporação, a formação de incrustações geralmente não é significativa, principalmente devido ao baixo fluxo de permeado. Desta forma, a pervaporação é mais convenientemente utilizada para a remoção de componentes presentes em baixas concentrações (ALMEIDA, 2007).

A polarização por concentração também é um fenômeno característico dos PSM que influencia no fluxo de permeado. Durante o período inicial da separação, pode ocorrer a formação de um perfil de concentração perpendicular à superfície da membrana, decorrente da permeação preferencial dos componentes, onde a concentração do permeante preferencial próximo à superfície diminui, e a concentração do permeante retido aumenta. Este gradiente de concentração provoca uma resistência adicional à transferência de massa, levando à diminuição do fluxo permeado. A região onde ocorre formação do gradiente de concentração é denominada camada limite (FENG e HUANG, 1997; RAMOS, 2012).

O efeito da polarização por concentração é pequeno quando comparado com as outras resistências à transferência de massa, e tem sido assumido como insignificante para a maioria das membranas utilizadas na pervaporação, devido aos baixos fluxos geralmente obtidos nesse processo. Porém, polarização por concentração é mais significativa quando o componente que permeia preferencialmente através de uma membrana está presente na alimentação em concentrações mais baixas (FENG e HUANG, 1997; PERIOTO, 2007).

Uma representação da polarização por concentração é mostrada na Figura 5.

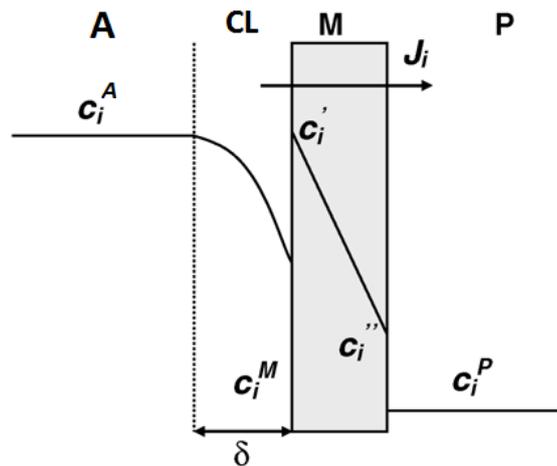


FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO DA POLARIZAÇÃO POR CONCENTRAÇÃO. A: alimentação; CL: camada limite; M: membrana; P: permeado; J_i : fluxo; c_i' e c_i'' : concentração da espécie i na superfície da membrana; δ : espessura da camada limite.

Fonte: Adaptado de PEREIRA *et al.* (2006).

O aumento da temperatura e da vazão de alimentação podem ser utilizados para diminuir a espessura da camada limite e, portanto, diminuir a resistência oferecida pelo fenômeno de polarização por concentração, sendo que em certos casos este pode até ser desconsiderado no estudo da transferência de massa através da membrana.

2.3 PERVAPORAÇÃO

A pervaporação é um dos processos de separação por membranas no qual ocorre uma mudança de fase durante a permeação. A corrente de alimentação (fase líquida) é colocada em contato com uma membrana e, após a separação, obtém-se a corrente do permeado na fase gasosa.

O termo pervaporação foi utilizado pela primeira vez por Kober, em 1917, quando observou a evaporação de um líquido contido em um saco de nitrato de celulose firmemente fechado. Em seus experimentos, Kober demonstrou que esta técnica poderia ser utilizada para separar e concentrar misturas líquidas de difícil separação.

Na década de 1950, Heisler foi o primeiro a publicar um trabalho quantitativo de pervaporação envolvendo membranas de celulose para a desidratação de etanol. Estudos de síntese de membranas e aplicação da pervaporação foram desenvolvidos por Binning e James em 1958 visando às separações de líquidos orgânicos pertinentes à indústria petroquímica, acentuando os princípios e o potencial da tecnologia da pervaporação (FENG e HUANG, 1997; RAMOS, 2012).

Embora o trabalho de pesquisa tenha sido desenvolvido durante vários anos e muitas patentes obtidas, o fluxo de permeação era muito baixo para ser economicamente viável (PENG, VANE e LIU, 2003). A partir da década de 70, devido ao impacto da crise de energia, houve um substancial progresso na pesquisa com membranas e suas aplicações industriais, tornando-se economicamente viável a implementação de sistemas de pervaporação. A melhoria das propriedades das membranas, o desenvolvimento de novos polímeros e o crescente interesse nos processos com custo de energia baixo contribuíram para o desenvolvimento comercial da pervaporação (ASSIS, 2006; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

A comercialização de membranas de pervaporação para desidratação do etanol teve início na década de 1980, e, no Brasil, a primeira planta para desidratação do etanol foi instalada pela companhia alemã GFT em 1982.

Hoje em dia, a pervaporação é uma das técnicas promissoras de separação com membrana, o que é comprovado pelo grande número de trabalhos que têm sido publicado ao redor do mundo. Estes trabalhos reportam, em grande parte, à desidratação de misturas aquosas, à separação de substâncias orgânicas de soluções aquosas e à separação de misturas orgânicas (SVANG-ARIYASKUL, 2005).

2.3.1 Fundamentos do processo de pervaporação

A força motriz da transferência de massa através da membrana é gerada pelo gradiente de potencial químico entre as fases alimentação e permeado que, na pervaporação, é representado em termos de diferença de concentração ou de pressão parcial. A aplicação de vácuo no lado do permeado (Figura 6a) é o processo mais utilizado na pervaporação para criar e intensificar esta força motriz, de forma a

manter a pressão parcial dos componentes menor que suas correspondentes pressões parciais de equilíbrio no lado da alimentação. A permeação também pode ser alcançada através da passagem de gás inerte no lado do permeado de forma transversal ao fluxo (Figura 6b), ou através do aumento de temperatura da alimentação.

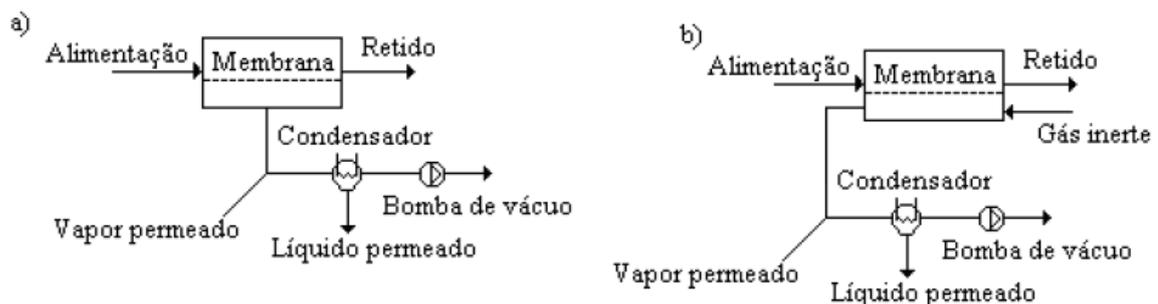


FIGURA 6 – PROCESSOS DE OPERAÇÃO UTILIZADOS NA PERVAPORAÇÃO PARA CRIAR FORÇA MOTRIZ: (A) APLICAÇÃO DE VÁCUO E (B) USO DE GÁS DE ARRASTE.
Fonte: ASSIS (2006).

Os fluxos permeados no processo de pervaporação são relativamente baixos (de 0,1 a 5 kg m⁻² h⁻¹) tornando-o mais atrativo quando a solução de alimentação possui pequenas quantidades do componente a ser removido da fase líquida (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). Portanto, sua aplicação é recomendada quando há necessidade de separar soluções com concentrações baixas do componente a ser permeado, e quando a membrana apresenta alta afinidade pelo permeante.

A separação seletiva de líquidos por pervaporação é um resultado de sorção seletiva e de difusão de um componente através de uma membrana densa. A Figura 7 representa o modelo sorção-difusão que, de acordo com Feng e Huang (1997), é o principal mecanismo de transporte de massa na pervaporação, consistindo em três passos consecutivos:

- sorção do permeante da alimentação na membrana;
- difusão do permeante dentro da membrana;
- dessorção do permeante na fase vapor no lado do permeado.

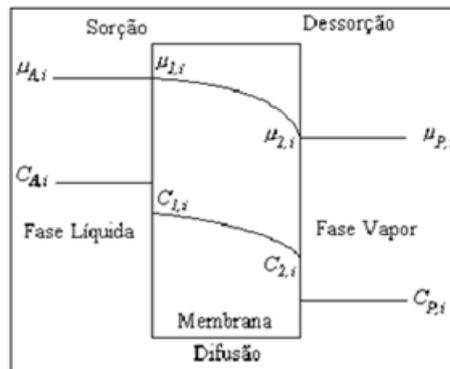


FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO DE SORÇÃO-DIFUSÃO NO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO.

Fonte: HABERT, BORGES e NÓBREGA (2006).

A etapa de sorção é uma etapa termodinâmica que ocorre na superfície da membrana e está intimamente relacionada à afinidade entre penetrante e polímero. Nesta etapa, devem ser considerados alguns parâmetros como solubilidade, que representa uma medida de “afinidade” do componente pelo material polimérico que constitui a membrana.

A etapa de difusão é uma etapa cinética e refere-se à mobilidade dos componentes no interior da matriz polimérica. Este mecanismo considera parâmetros como coeficiente de partição e coeficiente de difusão, além do gradiente de concentração (potencial químico) nas superfícies da membrana. O tamanho, forma, massa molecular do soluto, e a disponibilidade de volume livre do polímero em grande parte governam o coeficiente de difusão.

A terceira e última etapa corresponde a dessorção dos componentes na forma de vapor; nesta etapa as moléculas que chegam à “jusante” da membrana deparam-se com uma pressão mais baixa que sua pressão de vapor e por isso vaporizam (RAMOS, 2012). Devido à baixa pressão no lado do permeado, a etapa de dessorção é normalmente a mais rápida e não contribui tanto para a resistência global de transferência de massa, sendo, portanto, negligenciada. Assim, o fluxo através da membrana será determinado pela contribuição das etapas de sorção e difusão (PEREIRA *et al.*, 2006).

A avaliação do processo de pervaporação pode ser feita utilizando dois parâmetros que expressam a qualidade do permeado: o fluxo permeado e a seletividade.

O fluxo permeado, que expressa de forma quantitativa o rendimento da operação, é calculado pela razão entre a massa permeada através da membrana (m_p) e o produto da área de permeação (A_m) com o tempo de operação (t), conforme mostra a Equação 2.1:

$$J = \frac{m_p}{A_m \cdot t} \quad (2.1)$$

A seletividade é a medida da eficiência de separação da membrana e é regulada pela interação entre o material polimérico da membrana e os componentes da mistura a ser separada. Pode ser expressa pelo fator de separação (α) ou pelo fator de enriquecimento (β).

O fator de separação, calculado pela Equação 2.2, indica a permeação preferencial do processo para o componente i comparado com o componente j . É obtido pela razão das concentrações de cada componente no permeado (C^P) e na alimentação (C^F). Neste caso, o componente i permeia preferencialmente pela membrana.

$$\alpha_{i/j} = \frac{C_i^P / C_j^P}{C_i^F / C_j^F} \quad (2.2)$$

O fator de enriquecimento (Equação 2.3) é uma alternativa para expressar as características de separação. É definido como a razão entre a concentração do componente i no permeado e a concentração do componente i na alimentação.

$$\beta_i = \frac{C_i^P}{C_i^F} \quad (2.3)$$

Uma seletividade unitária significa inexistência de separação; à medida que α aumenta, a membrana se torna cada vez mais eficiente em separar os componentes i e j , uma vez que, por definição, o valor de α não pode ser menor que um. O fator de enriquecimento indica a capacidade de concentração da membrana em relação ao componente i . O termo β é mais convenientemente utilizado quando se trata de soluções de alimentação muito diluídas. (FENG e HUANG, 1997).

Nos processos de pervaporação, é desejável que se utilize uma membrana que combine as características de alta permeação com boa seletividade. Assim, é essencial selecionar a membrana mais apropriada, bem como as melhores condições experimentais para a obtenção de boas taxas de permeação e alto valor de separação.

2.3.2 Transporte de massa através da membrana

O modelo de sorção-difusão se tornou a explicação fenomenológica mais aceita para o transporte de massa através de membranas densas na pervaporação. Como mencionado, o transporte de permeantes através da membrana ocorre devido à existência do gradiente de potencial químico, onde os componentes são transferidos para o lado de menor potencial. Este gradiente resulta da diferença de pressão parcial dos componentes entre os lados da membrana. Então, o fluxo do componente i através da membrana, J_i , pode ser descrito pela primeira lei de Fick conforme a seguinte equação:

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (2.4)$$

Onde C_i é a concentração do componente i , D_i é o coeficiente de difusão e x é a posição na membrana, medida a partir do lado da alimentação. Na pervaporação de misturas diluídas, a permeação através de uma membrana densa pode ser satisfatoriamente descrita pela lei de Fick (KARLSSON, LOUREIRO e TRAGARDH,

1995; BORJESSON, KARLSSON e TRAGARDH, 1996). Integrando a Equação 2.4 ao longo da membrana e considerando o coeficiente de difusão constante (KARLSSON e TRAGARDH, 1993) tem-se:

$$J_i = \frac{D_i(C_{i_0} - C_{i_l})}{l} \quad (2.5)$$

Em que C_{i_0} e C_{i_l} são as concentrações do componente i na interface alimentação/membrana e na interface membrana/permeado, respectivamente, e l é a espessura da membrana.

Os termos de concentração podem ser escritos em função de termos contendo pressões parciais. Desta forma, a concentração do componente i na interface alimentação/membrana pode ser escrita como:

$$C_{i_0} = S_i \cdot p_{i_0} \quad (2.6)$$

E a concentração do componente i na interface membrana/permeado:

$$C_{i_l} = S_i \cdot p_{i_l} \quad (2.7)$$

Onde S_i é definido como coeficiente de sorção e p_{i_0} e p_{i_l} são as pressões parciais de i na alimentação e no permeado, respectivamente. A combinação das Equações 2.6 e 2.7 com a expressão da primeira lei de Fick fornece:

$$J_i = \frac{D_i S_i (p_{i_0} - p_{i_l})}{l} \quad (2.8)$$

O produto $D_i S_i$ é definido como permeabilidade, P_i , do componente i na membrana, resultando na expressão:

$$J_i = \frac{P_i (p_{i_0} - p_{i_l})}{l} \quad (2.9)$$

Esta equação é muito empregada para descrever a permeação de gases em membranas.

2.3.3 Variáveis operacionais que afetam o processo

A eficiência de separação por pervaporação é determinada pelas propriedades da substância a ser recuperada e da membrana, bem como de variáveis de operação tais como a temperatura de alimentação, pressão de permeado e a concentração de alimentação. Compreender os efeitos destas variáveis operacionais é de fundamental importância para a obtenção de uma separação efetiva. Uma mudança em um parâmetro, por vezes, resulta em uma mudança na eficiência de separação através de vários mecanismos ao mesmo tempo (PENG, VANE e LIU, 2003).

a) Concentração da alimentação

A variação da concentração de alimentação afeta diretamente a sorção de uma membrana (MOON e SHIBAMOTO, 2006). Baseado no modelo de sorção-difusão, o movimento de um permeante através de uma membrana é iniciado com a sorção para a superfície da membrana, seguido pela difusão e dessorção. Na etapa de sorção, a quantidade de permeante captado na membrana é afetada pela concentração da alimentação. Geralmente o aumento da concentração do permeante na solução de alimentação causa um aumento no fluxo do componente permeado, de forma que esta relação é linear (SHE e HWANG, 2004). Entretanto,

este comportamento linear é estabelecido quando a solubilidade do soluto na membrana pode ser considerada ideal e os efeitos de inchamento não são intensos.

Em sistemas multicomponentes, há a possibilidade do fluxo de um componente ser afetado pela permeação de outro componente. Este fenômeno, chamado de acoplamento de fluxos, está relacionado com a concentração da alimentação. Neste caso, um permeante de baixa difusividade é arrastado através da membrana por um permeante de maior difusividade, o que resulta em fluxos do permeante mais lento maiores do que o esperado. O oposto também pode acontecer, ou seja, a redução da difusão do permeante mais rápido por um mais lento. Desta forma, a dependência linear entre o fluxo permeado e a concentração de um componente pode não ser observada (ISCI, SAHIN e SUMNU, 2006; PEREIRA *et al.*, 2006).

Ischi, Sahim e Sumnu (2006) estudaram a recuperação de compostos do aroma de morango através da pervaporação utilizando soluções aquosas binárias de metilbutirato (MTB) etilbutirato (ETB). Verificaram que houve um aumento do fluxo parcial destes compostos quando a concentração da alimentação foi aumentada de 50 para 150 ppm, porém o fluxo total permaneceu constante. Uma mistura ternária (MTB-ETB-água) também foi avaliada a fim de se comparar os fluxos obtidos com as misturas binárias destes dois compostos. Neste caso, o fluxo de ETB permaneceu praticamente constante, e o fluxo de MTB diminuiu quase à metade. Dessa forma, concluíram que o fenômeno de acoplamento de fluxo pode ou não influenciar a permeação de alguns compostos. Pereira *et al.*, (2006) comprovaram que o fluxo permeado aumenta com a concentração de orgânico na alimentação. No entanto, o fluxo de água não foi influenciado.

b) Pressão do permeado

Uma vez que a força motriz para a permeação na pervaporação é alcançada através da aplicação de vácuo no lado do permeado, o desempenho do processo será afetado quando este parâmetro for alterado. Para maximizar a força motriz, comumente é usada uma pressão constante sobre o lado da alimentação e uma baixa pressão (vácuo) sobre o lado do permeado.

De acordo com Peng, Vane e Liu (2003), o aumento da pressão resulta em diminuição do fluxo total. No entanto, a resposta relativa do fluxo de cada um dos

compostos será diferente, resultando em mudanças no fator de separação. A faixa de pressões de vácuo exploradas para a separação de compostos orgânicos voláteis a partir da solução aquosa diluída é de cerca de zero a 10000 Pa.

Segundo Martínez, Sanz e Beltrán (2011), de maneira geral componentes que são menos voláteis são mais sensíveis a mudanças na pressão de permeado que componentes com maior volatilidade devido a sua baixa força motriz. Os autores observaram que para compostos de baixa volatilidade como 1-octen-3-ol e benzaldeído, o fator de enriquecimento diminuiu com o aumento da pressão. Entretanto, para outros compostos como 1-penten-3-ol, hexanal e 2,3-pentanodiona se mostraram menos sensíveis às mudanças na pressão de permeado.

c) Temperatura

A temperatura afeta todos os passos do modelo de sorção-difusão utilizado para explicar o transporte de massa através da membrana na pervaporação. Uma alteração ocorre na interação entre os componentes da membrana, assim como na mobilidade destes na matriz polimérica, de forma que se observa um aumento do fluxo total em função do aumento da temperatura. A faixa de temperatura geralmente investigada na literatura é de 20 a 70°C (PENG, VANE e LIU, 2003).

A seletividade também é dependente da temperatura e, na maioria dos casos, é observada uma pequena diminuição da seletividade com o aumento da temperatura. Porém, esta observação depende das mudanças relativas do fluxo de permeado e do fluxo da água. Em seu estudo sobre separação de dicloroetano da água, Yeom, Kim e Rhim (1999) observaram que um aumento da temperatura de 30 para 45°C levou ao aumento do fluxo tanto do composto orgânico quanto da água, com redução do fator de separação. No entanto, em experimentos semelhantes com clorometano (mais hidrofóbico que o dicloroetano), o fluxo de permeado apresentou um aumento de cerca de 33% na mesma faixa de temperatura estudada, mas o fluxo de água diminuiu de 5 a 15%. Assim, o efeito sobre o fator de separação do clorometano foi positivo.

Considera-se que o fluxo permeado aumenta exponencialmente, seguindo uma variação tipo Arrhenius, de acordo com a Equação 2.10:

$$J_i = J_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.10)$$

Onde J_i representa o fluxo de espécie i , J_0 é uma constante pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta.

A Equação 2.10 tem sido muito utilizada na pervaporação para estimar a energia de ativação de permeação. Este parâmetro pode ser considerado para caracterizar a dependência geral que o fluxo de permeado tem sobre a temperatura. Quando o valor de E_a é alto, o fluxo será mais susceptível a mudanças na temperatura (FENG e HUANG, 1997; ISCI, SAHIN e SUMNU, 2006).

d) Vazão de alimentação

A vazão de alimentação é um fator crítico para a eficiência da pervaporação quando a resistência total ao transporte de massa dos componentes é controlada pela resistência da camada limite líquida. Isto pode ocorrer quando a resistência da membrana é pequena quando comparada à resistência total ao transporte, o que normalmente ocorre com membranas de pequena espessura. Nesta circunstância, um aumento na velocidade da alimentação irá aumentar a taxa de transferência de massa da solução para a superfície da membrana, e conseqüentemente a taxa total de transferência de massa irá aumentar (PENG, VANE e LIU, 2003).

2.3.4 Aplicações da Pervaporação

A pervaporação é um processo bastante aplicado e pesquisado na desidratação de solventes orgânicos, remoção de compostos orgânicos de soluções aquosas e separação de misturas orgânicas anidras. A pervaporação tem sido comercialmente empregada para duas aplicações: a desidratação de álcoois e outros solventes, e remoção de pequenas quantidades de compostos orgânicos de águas contaminadas (PERIOTO, 2007). Outros grandes potenciais para o uso da

pervaporação são a recuperação de aromas, a desalcoolização da cerveja na indústria de alimentos (LEE, KALVANI e MATSON, 1991; KARLSSON e TRÄGÅRDH, 1993) e a recuperação de produtos de culturas de fermentação para a otimização de processos de bioconversão (GROOT *et al.*, 1991).

Várias pesquisas têm sido realizadas com a pervaporação, com aplicações em diferentes áreas. O Quadro 1 mostra alguns destes trabalhos publicados nos últimos anos, bem como a membrana e a solução de alimentação utilizada em cada estudo. A maioria destes trabalhos é baseada em misturas de alimentação binárias orgânico-água, porém os sistemas reais frequentemente envolvem misturas multicomponentes. A maior diferença entre sistemas binários e multicomponentes é a existência potencial do fenômeno de acoplamento (RAISI e AROUJALIAN, 2011).

QUADRO 1 – TRABALHOS PUBLICADOS SOBRE PERVAPORAÇÃO EM DIFERENTES ÁREAS.

Aplicação	Alimentação	Membranas	Referência
Recuperação de compostos do aroma	Soluções binárias de antranilato de metila-água (aroma do suco de uva) e ternárias de antranilato de metila-etanol-água.	- Copolímero bloco de PDMS-PC; - PEBA; - Pervap 1070 (membrana composta de PDMS e PAN);	RAJAGOLAPAN e CHERYAN (1995).
	Soluções binárias e ternárias de etil butanoato e etil hexanoato (aromas dos sucos de abacaxi e banana).	- POMS; - PDMS;	SAMPRANPIBOON <i>et al.</i> (2000).
	Soluções binárias de 10 compostos do aroma (acetato de etila, butanoato de etila, etil-2-butanoato de metila, isobutanol, acetato isoamílico, n-butanol, álcool isoamílico, trans-2-hexenal, acetato de hexilo e n-hexanol).	- Pervap 1060 (membrana composta de PDMS e PAN); - Pervap 1070; - Membrana composta de POMS-PEI.	LIPNIZKI, OLSSON e TRÄGÅRDH (2002).
	Soluções aquosas binárias de butirato de etila, benzaldeído e trans-2-hexenal.	- Membrana composta de PDMS – PVDF.	SHE e HWANG (2004).
	Soluções aquosas binárias e ternárias de butirato de metila e butirato de etila e solução modelo de aromas de morango (butirato de metila, butirato de etila, butirato de butila, caproato de metila, caproato de etila e linalol).	- Pervap 1070.	ISCI, SAHIN, e SUMNU (2006).
	Soluções aquosas binárias de n-butanol, n-hexanol, isopentil acetato e butirato de etila.	- Membrana composta de POMS-PEI.	TRIFUNOVIC, LIPNISKI e TRÄGÅRDH (2006).

(continua)

(continua)

QUADRO 2 – TRABALHOS PUBLICADOS SOBRE PERVAPORAÇÃO EM DIFERENTES ÁREAS.

(conclusão)

Aplicação	Alimentação	Membranas	Referência
Recuperação de compostos do aroma	Suco de laranja.	- Membrana composta de PDMS-PVDF-PP	AROJJALIAN e RAISI (2007)
	Solução multicomponente de compostos de aroma lácteos (ácido acético, ácido butanoico, ácido hexanoico, ácido octanoico, butanoato de etila, hexanoato de etila, octanoato de etila, 2-heptanona e 2-nonanona).	- PDMS; - POMS.	OVERINGTON <i>et al.</i> (2008).
	Soluções aquosas binárias e ternárias de compostos do aroma de romã (3 – metilbutanal, acetato de isopentila, n-hexanol e α -ionona).	- Membrana composta de PDMS-PVDF-PP e POMS-PVDF-PP.	RAISI e AROJJALIAN (2011).
	Extrato aquoso de café solúvel.	- Membrana composta de PDMS-PET.	WESCHENFELDER <i>et al.</i> (2015).
Produção de bebidas sem álcool	Soluções aquosas contendo etanol e seis compostos do aroma de bebidas alcoólicas (acetato de etila, metanol, n-propanol, isso-butanol, n-butanol e álcool isoamílico).	-Membrana composta de PDMS-CA.	TAN <i>et al.</i> (2005).
	Vinho meio-doce.	- PERVAP.Sulzer 1060.	TAKÁCS, VATAI e KORÁNY (2007).
	Vinho tinto.	- Membrana composta de POMS-PEI.	CATARINO e MENDES (2011).
Remoção de componentes orgânicos voláteis da água	Soluções aquosas binárias de 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno e tetracloroetileno.	- Membranas de silicone.	VANE, ALVAREZ e GIROUX (1999).
	Soluções aquosas de tolueno, benzeno e clorofórmio.	- Membrana de PDMSDMMMA (macro monômero de poli(dimetil siloxano) dimetilmetacrilato) reticuladas.	OHSHIMA <i>et al.</i> (2005).
Separação de misturas orgânico-orgânico	Soluções aquosas binárias de éter metil-terc-butílico e acetato de etila.	- Membranas cerâmicas com mesoporos e nanoporos.	KUJAWA, CERNEAUX e KUJAWSKI (2015).
	Misturas binárias de metanol com tolueno, éter metil terc-butílico e acetonitrila.	- Membranas compostas de polipirrol.	ZHOU, PERSIN e SARRAZIN (1996).
Tratamento de efluentes industriais	Mistura de metanol e benzeno.	- PAN; - Membranas de PAN modificadas com copolímeros diferentes.	MANDAL e PANGARKAR (2003).
	Efluente com traços de estireno, proveniente de uma indústria de elastômero sintético.	- Membrana plana de PVMS; - Membrana de fibras ocas de PDMS.	ALMEIDA (2007).

Uma extensa revisão sobre o uso da pervaporação na recuperação de aromas usando membranas hidrofóbicas em modelos de soluções aquosas, com grupos como alcoóis, lactonas, ésteres, aldeídos, cetonas, compostos sulfurados, pirazinas e hidrocarbonetos pode ser encontrada em Baudot e Marin (1997) e uma revisão sobre a recuperação específica de compostos aromáticos utilizando a pervaporação envolvendo sucos de frutas pode ser encontrada em Pereira *et al.* (2006).

2.4 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O aroma do café é formado por diversos compostos voláteis de várias classes químicas, que lhe conferem o sabor e aroma característicos que agradam aos consumidores. Porém, durante o seu processamento, ocorrem perdas destas substâncias importantes devido aos processos que são atualmente utilizados. Além disso, pode ocorrer a formação de compostos indesejáveis. Desta forma, é necessário investigar os compostos que são realmente importantes e exercem impacto positivo no aroma final do café, bem como a sua recuperação e reincorporação durante o processamento a fim de se obter um produto com maior percepção aromática e valor agregado.

Os processos convencionais de recuperação de aromas envolvem o uso de altas temperaturas ou de solventes. Em alguns casos, o uso da temperatura causa evaporação de componentes essenciais para a formação dos aromas que são altamente voláteis, ou pode promover mudanças químicas irreversíveis. Já o uso de solventes apresenta certo limite em suas aplicações devido à toxicidade e possibilidade de contaminação do alimento. Como alternativa, um dos processos de separação que tem sido estudado é a pervaporação, que apresenta um grande potencial na recuperação de compostos do aroma ou a sua concentração; isto se reflete no grande volume de pesquisa que tem sido feita nesta área.

Como muitos dos componentes constituintes dos aromas são de natureza hidrofóbica, o uso da pervaporação com membranas hidrofóbicas torna-se uma alternativa bastante atrativa para o processo de recuperação e enriquecimento de aromas tendo em vista que aromas naturais possuem um alto valor na indústria de

produtos aditivos. As principais vantagens da pervaporação para este fim sobre os processos convencionais de recuperação são a seletividade, baixo consumo de energia, temperaturas operacionais moderadas e nenhuma exigência de aditivos químicos.

Foram encontrados poucos trabalhos na literatura envolvendo a pervaporação dos aromas do café. Nestes trabalhos, tanto soluções sintéticas de um ou mais componentes quanto soluções reais multicomponentes foram utilizadas para separar os componentes voláteis e verificar o desempenho do processo de pervaporação. Dentro deste contexto, a necessidade de avaliar sistematicamente os componentes que afetam a bebida café foi a motivação para a realização do presente trabalho, a fim de contribuir com dados sobre pervaporação de compostos do aroma do café.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

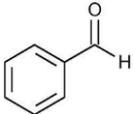
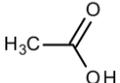
Neste trabalho verificou-se a influencia da temperatura e da concentração na alimentação, e a pressão do permeado no processo de pervaporação de soluções diluídas de compostos voláteis presentes no aroma do café. A seguir serão descritos os materiais empregados e as metodologias utilizadas para realizar este estudo.

3.1 MATERIAIS

Foram realizados ensaios de pervaporação utilizando soluções aquosas diluídas de compostos voláteis do aroma de café para os ensaios de pervaporação. Os compostos escolhidos para a realização deste estudo foram o benzaldeído (CAS 100-52-7) e o ácido acético (CAS 64-19-7), ambos fornecidos pela empresa *Sigma-Aldrich*, com grau de pureza $\geq 99\%$. Estes compostos são de alto impacto na composição do aroma do café, de modo que o benzaldeído confere características positivas para o aroma final do café, enquanto o ácido acético é indesejável no aroma final do produto.

A Tabela 5 apresenta a estrutura molecular e algumas propriedades dos compostos que foram utilizados na solução de alimentação.

TABELA 6 – ESTRUTURA QUÍMICA E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BENZALDEÍDO E ÁCIDO ACÉTICO.

Composto	Estrutura química	Massa molar (g mol ⁻¹)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade (g mL ⁻¹) a 20°C	Solubilidade em água
Benzaldeído		106,12	179	1,044	0,3 g mL ⁻¹ de água a 25°C
Ácido acético		60,05	118	1,049	Infinitamente solúvel

Todas as soluções foram preparadas com água desmineralizada com grau de pureza Milli-Q®.

Primeiramente foram preparadas soluções binárias de benzaldeído-água (BZ-água) e ácido acético-água (AA-água) a 40 mg L⁻¹ cada uma (massa de orgânico por volume de solução). Estas soluções foram inicialmente utilizadas no estudo da influência da temperatura da alimentação e pressão de permeação, a fim de se obter máximos e mínimos fluxos individuais e fator de enriquecimento para o benzaldeído e ácido acético, respectivamente.

Então, o efeito da concentração de alimentação sobre os fluxos individuais e sobre o fator de enriquecimento foi avaliado utilizando soluções binárias BZ-água e AA-água a 20 mg L⁻¹ e a 60 mg L⁻¹, sendo que os ensaios foram conduzidos na pressão e temperatura determinados anteriormente.

Para complementar o estudo sobre a concentração de alimentação e verificar a existência ou não do fenômeno de acoplamento de fluxo, foram realizados ensaios de pervaporação com soluções ternárias de benzaldeído-ácido acético-água (BZ-AA-água), com concentrações de 20 mg L⁻¹, 40 mg L⁻¹ e 60 mg L⁻¹ de cada composto orgânico, como resumido na Tabela 6.

TABELA 7 – CONCENTRAÇÕES DAS SOLUÇÕES UTILIZADAS NO ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DA ALIMENTAÇÃO.

Solução	Concentração de Benzaldeído (mg L ⁻¹)	Concentração de Ácido Acético (mg L ⁻¹)	Concentração de orgânico na solução final (mg L ⁻¹)
1	20	20	40
2	40	40	80
3	60	60	120

A membrana utilizada em todos os ensaios de pervaporação foi do tipo hidrofóbica polimérica, com camada funcional de poli(dimetil siloxano) (PDMS) e material de suporte de polietileno tereftalato (PET), com uma espessura de 3 µm e área efetiva de permeação de 50 cm². Esta membrana foi fornecida pela empresa Pervatech BV (Holanda). A membrana de PDMS apresenta maior permeabilidade e fluxo total de componentes de aroma de café e aroma de frutas quando comparada com outros tipos de membranas (ASSIS, 2006; PEREIRA *et al.* 2006).

3.2 UNIDADE DE PERVAPORAÇÃO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os ensaios foram realizados na unidade de pervaporação disponível no Laboratório de Emulsões (EMULTEC - Usinas B) da Universidade Federal do Paraná.

A unidade consiste de uma célula de permeação do tipo placa e quadro de aço inox 316, um tanque de alimentação encamisado de 4L de capacidade acoplado a um banho ultratermostático (Quimis, Brasil) com precisão de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$, uma bomba de duplo diafragma de deslocamento positivo (Bomax, Brasil) com controle de vazão que conduz a alimentação até o módulo de pervaporação, uma bomba de vácuo (Edwards, modelo RV12, Reino Unido), um vacuômetro digital (Modelo VDR-920, Instrutherm, Brasil) e um *cold trap* (modelo Corning, EUA) imerso em nitrogênio líquido (-196°C). A Figura 8 apresenta de forma esquemática a unidade de pervaporação.

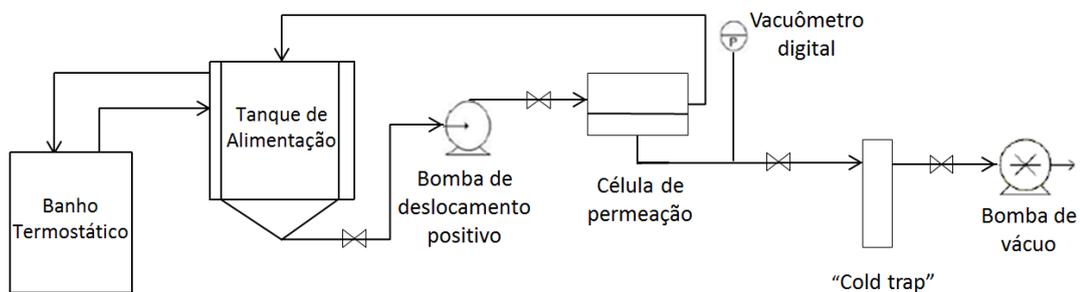


FIGURA 8 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA UNIDADE DE PERVAPORAÇÃO.

3.2.1 Condicionamento da membrana

Antes de iniciar os ensaios de pervaporação com a solução aquosa de interesse, foi realizado o condicionamento da membrana. Para isto, um volume de 1,0 L de água Milli-Q foi recirculado pela unidade experimental por 10 horas. As seguintes condições de operação foram utilizadas: temperatura de alimentação de 30°C , pressão de 530 Pa e vazão de alimentação de $3,0 \text{ L min}^{-1}$. Foi assumido que

em um tempo de 10 horas a membrana seria entumecida e o estado estacionário seria alcançado.

O condicionamento das membranas é uma fase obrigatória do procedimento e serve para remover possíveis compostos provenientes do processo de fabricação e para hidratação das membranas. Após esta etapa, os ensaios de pervaporação com água e com as soluções aquosas de interesse foram realizados.

3.2.2 Ensaios de pervaporação

Ensaios utilizando água Milli-Q como solução de alimentação foram inicialmente realizados para avaliação do comportamento da membrana, onde o fluxo de água foi o parâmetro usado para analisar a necessidade de troca do disco da membrana. As condições de temperatura e pressão foram as mesmas utilizadas para as soluções diluídas de benzaldeído e ácido acético, que estão resumidas na Tabela 7.

TABELA 8 – CONDIÇÕES DAS VARIÁVEIS DE OPERAÇÃO INVESTIGADAS PARA O PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO.

Parâmetro	Condições de operação
Temperatura de alimentação (°C)	20, 30 e 40
Pressão do permeado (Pa)	270, 530 e 800

No início de cada dia, a unidade de pervaporação era ambientada com 500 mL da solução de alimentação durante 1,0 hora, na temperatura a ser utilizada no primeiro ensaio daquele dia.

Para realizar os ensaios de pervaporação, um volume de 3,5 L de solução era preparado no momento de sua utilização, e colocado no tanque de alimentação. O banho termostático era ligado e a vazão de alimentação era controlada pela bomba de diafragma.

O início da pervaporação se deu com o acionamento da bomba de vácuo. Um vacuômetro digital acoplado na saída do módulo de pervaporação foi utilizado para

controle do vácuo, regulado com o auxílio de uma válvula agulha. Antes do início de cada ensaio, a solução de alimentação recirculava pelo sistema durante 2 horas para estabilizar o fluxo através da membrana e atingir o estado estacionário. Após este tempo, o *cold trap* era trocado e iniciava-se o processo propriamente dito.

A corrente do retentado foi redirecionada para o tanque de alimentação, permitindo uma alimentação contínua. Devido ao grande volume da solução utilizado no tanque de alimentação comparado com a pequena quantidade de permeado recuperada, a concentração da alimentação foi assumida como constante ao longo de toda a operação. O permeado foi condensado no *cold trap* imerso em nitrogênio líquido, recolhido em um frasco previamente pesado em balança analítica e submetido à análises para quantificação. A vazão de alimentação foi mantida constante em $3,0 \text{ L min}^{-1}$. Esta vazão foi assumida como suficiente para evitar o fenômeno de concentração por polarização na faixa de concentração utilizada neste trabalho.

As amostras foram coletadas em triplicata em um intervalo de tempo de 1,0 hora, de forma a obter uma quantidade de permeado suficiente para realizar as análises. A massa de permeado coletado foi determinada em balança analítica. As amostras foram armazenadas em frascos de vidro âmbar identificados e congeladas em *freezer* a -18°C até o momento das análises.

A Figura 9 mostra uma foto da unidade de pervaporação que foi utilizada.



FIGURA 9 – UNIDADE DE PERVAPORAÇÃO.

O desempenho da membrana foi monitorado regularmente com a realização de ensaios de pervaporação com água Milli-Q a 30°C e 530 Pa. O disco da membrana seria trocado se o fluxo de água diminuísse de 20 a 30% do fluxo de água inicial.

3.3 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO

O fluxo permeado (J), o fator de separação (α) e o fator de enriquecimento (β) do processo foram calculados através das Equações 2.1, 2.2 e 2.3, respectivamente. Os fluxos individuais (J_i) de cada composto foram calculados conforme a Equação 3.1:

$$J_i = x_i \cdot J \quad (3.1)$$

Onde x_i é a fração mássica do componente i no permeado. A fração mássica do componente i foi calculada pela razão entre a massa do componente e a massa de permeado coletado. O fluxo total foi medido em triplicata, de acordo com as condições experimentais e a média das três medidas foi reportada como o fluxo de cada condição experimental. Sempre que os erros experimentais são reportados ao longo do trabalho (barra de erros), se referem à média aritmética, com um intervalo de confiança de 95%, calculados da triplicata de amostra.

Como o vácuo aplicado no lado do permeado é alto, pode-se assumir que todas as partículas do soluto que difundem através da membrana são removidas instantaneamente no lado do permeado. Assim, a concentração na interface membrana/permeado pode ser considerada como zero (ISCI, SAHIN, e SUMNU, 2006). Desta forma, a Equação 2.5 toma a seguinte forma:

$$J_i = \frac{D_i(C_{i_0})}{l} \quad (3.2)$$

Assumindo um equilíbrio na sorção do soluto i entre o seio da alimentação e a superfície da membrana, o coeficiente de sorção, S_i , pode ser escrito como (ISCI, SAHIN, e SUMNU, 2006):

$$S_i = \frac{C_{i_0}}{C_{i_{bulk}}} \quad (3.3)$$

Onde $C_{i_{bulk}}$ é a concentração do componente i no seio da alimentação. Substituindo a Equação 3.3 na Equação 3.2, obtém-se a seguinte expressão:

$$J_i = \frac{D_i S_i (C_{i_{bulk}})}{l} = \frac{P_i (C_{i_{bulk}})}{l} \quad (3.4)$$

Como visto na seção 2.3.2, o termo P_i é a permeabilidade da membrana, que será calculada individualmente para cada componente da alimentação através do gráfico J_i versus concentração de i , utilizando a Equação 3.4.

Para a avaliação do efeito global da temperatura sobre a permeação, a energia de ativação (E_a) foi calculada. Aplicando-se o logaritmo neperiano na equação 2.10, obtém-se:

$$\ln J_i = \ln J_0 - \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (3.5)$$

Assim, através do coeficiente angular do gráfico do \ln do fluxo permeado do componente i obtido em várias temperaturas de processo contra o inverso das temperaturas correspondentes ($\ln J_i$ versus $1/T$), obteve-se o valor da energia de ativação de permeação.

3.4 METODOLOGIA ANALÍTICA

Para a quantificação do benzaldeído tanto na pervaporação das soluções binárias BZ-água quanto nas soluções ternárias BZ-AA-água foi utilizada a metodologia espectrofotométrica na região do ultravioleta-visível. O ácido acético foi quantificado utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência. A seguir os métodos utilizados serão descritos.

3.4.1 Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A espectrofotometria na região do UV-Vis é uma técnica simples, de fácil operação e interpretação dos resultados, que foi escolhida para a quantificação do benzaldeído na corrente do permeado. O espectro de absorção do benzaldeído e as leituras de absorbância das amostras foram obtidas em espectrofotômetro Varian Cary 50, utilizando-se cubetas de quartzo com 1 cm de percurso óptico com aproximadamente 3,5 mL de amostra.

Soluções padrão de benzaldeído foram preparadas em água Milli-Q por meio de diluições sucessivas a partir de uma solução estoque de $2,0 \text{ g L}^{-1}$ para construção da curva analítica. Esta foi elaborada através da média aritmética simples das absorbâncias obtidas de 6 padrões na faixa de $2,0$ a $7,0 \text{ mg L}^{-1}$ em triplicata.

3.4.2 Cromatografia em Fase Líquida de Alta Eficiência

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foi empregada na quantificação do ácido acético no permeado resultante dos ensaios de pervaporação das soluções binárias de AA-água e da solução ternária de BZ-AA-água, baseando-se na metodologia empregada por ZUIM *et al.* (2011).

Foi utilizado o cromatógrafo em fase líquida Agilent 1200 series, com detector de arranjo de diodos, amostrador automático, bomba quaternária e sistema degaseificador.

A leitura foi realizada a 204 nm ($\lambda_{\text{máximo}}$) e empregou-se a coluna Zorbax Eclipse XDB-C18 (4,6 x 150 mm, 5 μm) com coluna guarda de mesmo material. A fase móvel foi constituída de 10 % de metanol e 90 % de uma solução aquosa contendo 0,1 % de H_3PO_4 (solução 85 %, PA, F. Maia) e 1 % de metanol. Utilizou-se calibração externa, modo de eluição isocrático, vazão de 1 mL min^{-1} , injeção de 5 μL e tempo de análise de 5 min.

Os padrões para a quantificação de ácido acético foram preparados em água Milli-Q por diluições sucessivas a partir de uma solução estoque de concentração de 2,0 g L^{-1} . A curva analítica foi obtida com 6 padrões em uma faixa de 20 a 70 mg L^{-1} , sendo que os padrões foram injetados em triplicata, aceitando-se um coeficiente de variação menor que 5 %. As curvas analíticas foram construídas com as médias aritméticas simples das áreas dos picos obtidos.

3.4.3 Validação dos métodos analíticos

A validação é uma ferramenta utilizada para garantir que um método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, por meio de estudos experimentais, garantindo a confiabilidade dos resultados obtidos.

A validação da metodologia analítica foi realizada segundo parâmetros estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), conforme preconizado na Resolução RE nº 899, de 29/5/2003, e pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), de acordo com as normas DOQ-CGCRE-008. Avaliou-se especificidade, linearidade, precisão, limite de quantificação e limite de detecção (ANVISA, 2003; INMETRO, 2010).

3.4.3.1 Especificidade

Especificidade analítica é a capacidade que um método possui de detectar apenas o analito de interesse em presença de outras substâncias, como impurezas e componentes da matriz. Um método é considerado específico e seletivo quando o analito de interesse é determinado mesmo na presença de outros componentes na matriz (ANVISA, 2003).

A metodologia de espectrofotometria na região do UV-Vis foi avaliada segundo a especificidade com relação ao benzaldeído, para verificar se poderia ser utilizada na quantificação deste composto no permeado obtido dos ensaios de pervaporação das soluções ternárias BZ-AA-água.

A análise da especificidade do método foi realizada com solução de benzaldeído (analito de interesse) adicionado de ácido acético (interferente). Foram preparadas soluções de benzaldeído a $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ pura e na presença de 2,0 e $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de ácido acético. Estas soluções foram submetidas à varredura na faixa de 200 a 800 nm do UV-Visível, a fim de comparar os espectros obtidos e a absorbância máxima das amostras.

3.4.3.2 Linearidade

A linearidade é conceituada como a capacidade de um método analítico em obter resultados diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo específico. O coeficiente de correlação (R) é um parâmetro que permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais. Para que uma curva seja considerada linear, ela deve apresentar coeficiente de correlação maior que 0,99 (ANVISA, 2003; RIBANI *et al.*, 2004).

A curva analítica foi obtida por meio de regressão linear. Procedeu-se à avaliação da linearidade pela análise do coeficiente de correlação da curva analítica.

3.4.3.3 Precisão

Precisão é o termo utilizado para representar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas (RIBANI *et al.*, 2004). As duas formas mais comuns de expressá-la são por meio da repetitividade e a reprodutibilidade, sendo usualmente expressa como desvio padrão.

A precisão foi avaliada a partir da repetitividade dos resultados utilizando a curva analítica. A precisão do método foi expressa em termos de desvio padrão relativo, que é também chamado de coeficiente de variação (*CV*), calculado através da Equação 3.6:

$$CV = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad (3.6)$$

Onde *DP* é o desvio padrão e *CMD* a concentração média determinada.

3.4.3.4 Limites de detecção e de quantificação

Limite de detecção (*LD*) é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas. Limite de quantificação (*LQ*) é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas (ANVISA, 2003).

Para a determinação do *LD* e *LQ* utilizou-se o método baseado em parâmetros da curva analítica (RIBANI *et al.*, 2004), calculados a partir da Equação 3.7 e Equação 3.8, respectivamente.

$$LD = 3,3 \frac{s}{S} \quad (3.7)$$

$$LQ = 3.LD \quad (3.8)$$

Onde s é a estimativa do desvio padrão da resposta, neste caso da equação da linha de regressão, e S é o coeficiente angular da curva analítica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo será apresentada primeiramente a validação dos métodos analíticos utilizados. Então, os dados referentes à permeação da água e das soluções diluídas de compostos do aroma do café serão discutidos em termos da influência da temperatura, pressão e concentração sobre os parâmetros de fluxo e seletividade do processo de pervaporação.

4.1 METODOLOGIA ANALÍTICA

4.1.1 Quantificação do benzaldeído por espectrofotometria na região do UV-Vis

Primeiramente obteve-se o espectro de absorção de uma solução de concentração 5 mg L^{-1} de benzaldeído (BZ), que apresentou máxima absorbância no comprimento de onda de 249 nanômetros (nm), o qual foi utilizado para realizar a leitura das absorbâncias nas soluções contendo benzaldeído neste trabalho. Esta metodologia foi empregada e validada por Canteli (2012), que também obteve um pico de maior absorbância no comprimento de onda de 249 nm em seu estudo sobre adsorção de benzaldeído em carvão ativado.

A validação da metodologia analítica foi realizada de acordo com os parâmetros listados abaixo.

4.1.1.1 Especificidade

A especificidade do método espectrofotométrico com relação ao benzaldeído foi avaliada. Para isso, os espectros de varredura obtidos de soluções de benzaldeído a 5 mg L^{-1} contendo 2 e 10 mg L^{-1} de ácido acético (AA) foram

comparados com o espectro obtido de solução de benzaldeído 5 mg L^{-1} . Estes estão apresentados na Figura 10:

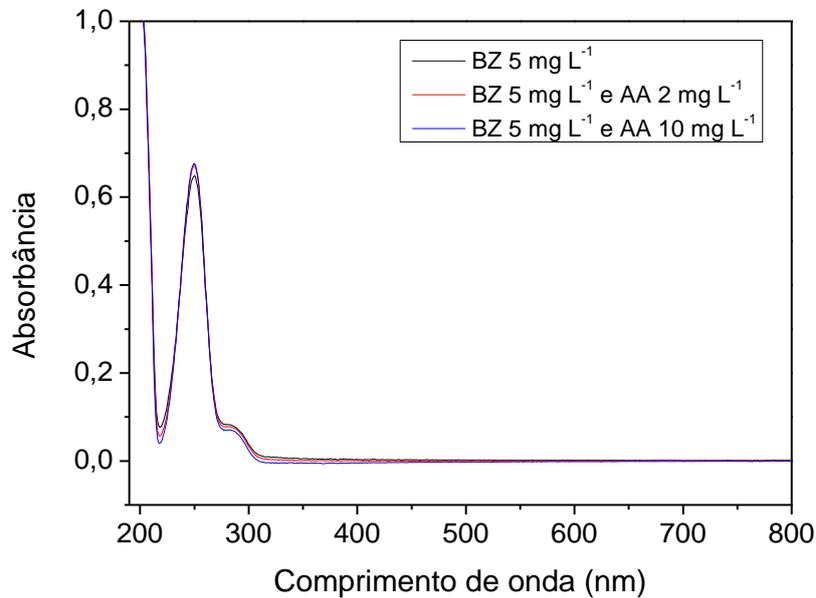


FIGURA 10 – ESPECTROS OBTIDOS COM SOLUÇÕES DE BENZALDEÍDO 5 mg L^{-1} PURA E NA PRESENÇA DE 2 E 10 mg L^{-1} DE ÁCIDO ACÉTICO.

Analisando a Figura 10, podemos observar que todos os espectros obtidos apresentam picos de absorção máxima em 249 nm. Desta forma, confirmamos que neste comprimento de onda é possível quantificar especificamente o padrão de benzaldeído, mesmo na presença de ácido acético. Assim, esta metodologia pode ser aplicada na quantificação do permeado obtido quando se utilizaram soluções ternárias BZ-AA-água como alimentação.

4.1.1.2 Curva analítica e linearidade

Os padrões preparados para a construção da curva analítica foram lidos no espectrofotômetro no comprimento de onda de 249 nm. Foi aplicada a regressão linear na curva de calibração obtida através da média aritmética de três determinações para cada concentração na faixa de 2 mg L^{-1} a 7 mg L^{-1} de benzaldeído. A curva analítica está apresentada na Figura 11.

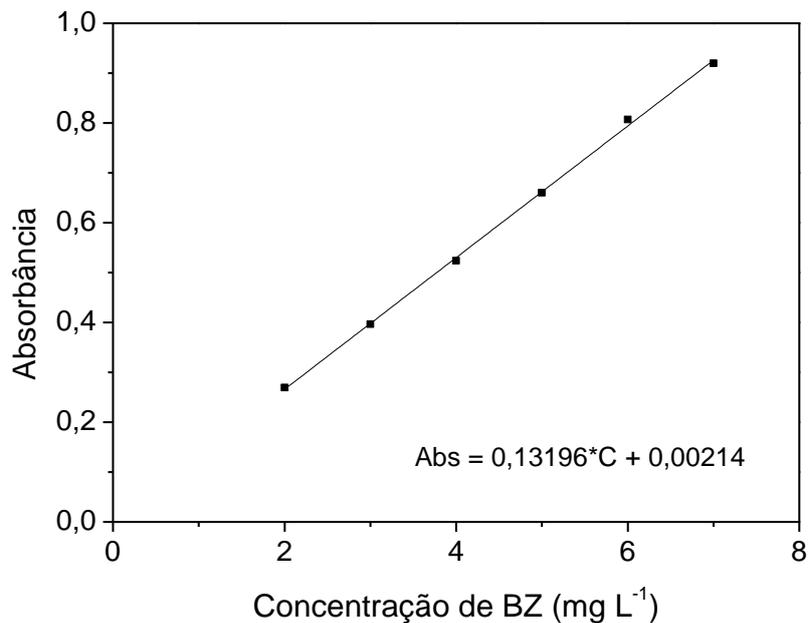


FIGURA 11 – CURVA ANALÍTICA PARA A QUANTIFICAÇÃO DE BENZALDEÍDO POR ESPECTROFOTOMETRIA.

A partir da curva analítica, obteve-se a equação da reta, que foi utilizada para a determinação das concentrações dos permeados após os experimentos de pervaporação.

A linearidade do método foi avaliada pela análise do coeficiente de correlação da curva analítica que foi de 0,9989. Desta forma, a curva analítica foi considerada linear, atendendo as exigências da ANVISA, que estabelece o critério mínimo aceitável do coeficiente de correlação de 0,99.

4.1.1.3 Precisão

Os resultados alusivos à repetitividade foram expressos em valores de coeficiente de variação (CV), utilizando a Equação 3.6. A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos no cálculo da precisão.

TABELA 9 – RESULTADOS DA REPETITIVIDADE DA CURVA ANALÍTICA DO BENZALDEÍDO.

Concentração de BZ (mg L ⁻¹)	Absorbância média*	Desvio Padrão	CV (%)
2	0,2694	0,0089	3,3047
3	0,3964	0,0017	0,4163
4	0,5235	0,0019	0,3644
5	0,6603	0,0067	1,0115
6	0,8069	0,0066	0,8127
7	0,9195	0,0026	0,2877

*Valores médios determinados em triplicata.

No estudo da precisão, obteve-se um CV na faixa de 0,29 a 3,31% que contempla o limite máximo aceito de 5,0%, conforme recomendação da RE 899, de 29/05/2003 (ANVISA, 2003).

O método espectrofotométrico avaliado mostrou-se simples e rápido nas determinações sugeridas. Da validação analítica foi possível verificar que o método apresenta especificidade, além de oferecer elevada confiabilidade dos resultados. Esta metodologia foi então empregada para quantificação do benzaldeído nos permeados resultantes do processo de pervaporação por ser uma alternativa barata, rápida, de fácil utilização e interpretação de resultados.

4.1.2 Quantificação de ácido acético por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A quantificação do ácido acético nas amostras de permeado foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), seguindo a metodologia proposta no trabalho de ZUIM *et al.* (2011).

A curva analítica obtida para a quantificação do ácido acético está apresentada na Figura 12.

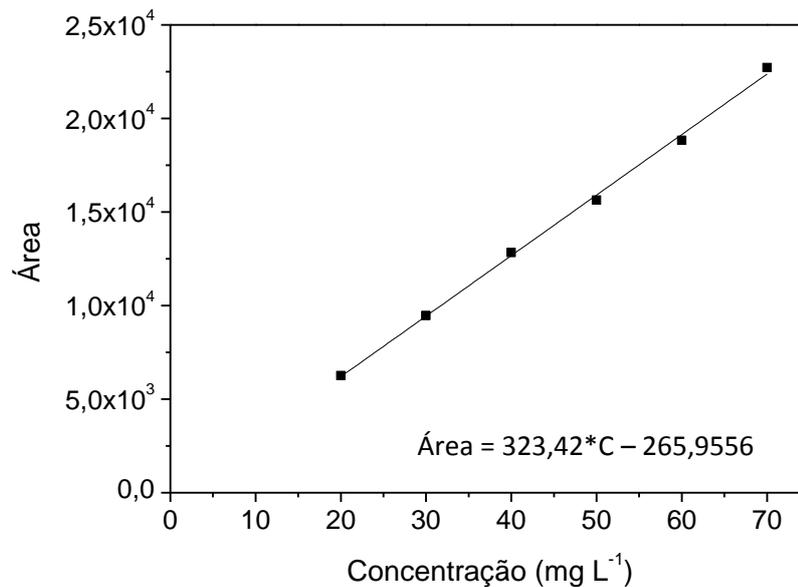


FIGURA 12 – CURVA ANALÍTICA PARA A QUANTIFICAÇÃO DO ÁCIDO ACÉTICO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA.

A partir da curva analítica foram obtidos a equação da reta e o coeficiente de correlação, estimado em 0,9984. Desta forma, a curva foi considerada linear pois atende às exigências da ANVISA.

Os limites de detecção e de quantificação foram calculados a partir das Equações 3.7 e 3.8, que apresentaram os valores de 3,33 mg L⁻¹ e 9,98 mg L⁻¹ respectivamente.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA

Ensaio de pervaporação utilizando água Milli-Q como alimentação foram inicialmente realizados a fim de caracterizar a membrana e usar os dados de fluxo de água como base para verificar a estabilidade da membrana durante o processo e comparar com os fluxos das soluções diluídas dos compostos voláteis do café. A temperatura da alimentação e pressão do permeado foram variadas na faixa de 20 a 40°C e de 270 a 800 Pa, respectivamente, a uma vazão de 3,0 L min⁻¹.

A Figura 13 mostra o gráfico de fluxo de água *versus* temperatura de alimentação a diferentes pressões.

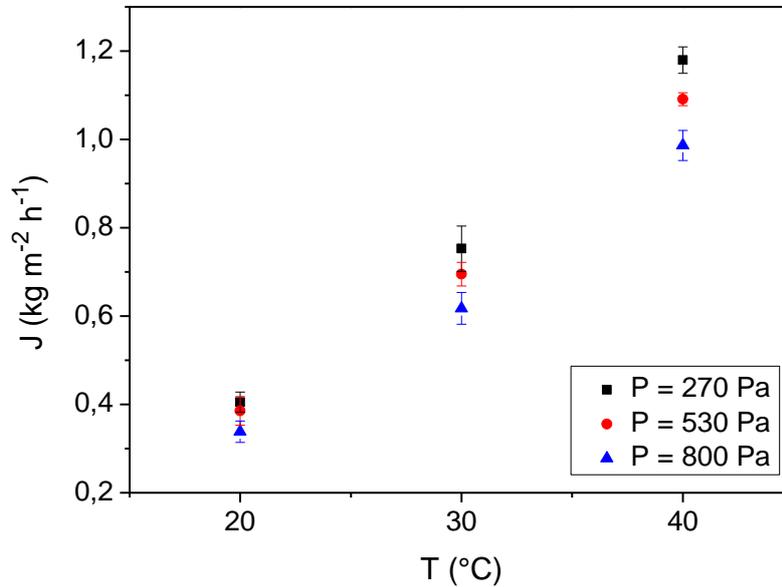


FIGURA 13 – EFEITO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO SOBRE O FLUXO DE ÁGUA A DIFERENTES PRESSÕES.

Através da Figura 13 é possível observar que ocorreu um aumento no fluxo de água com o aumento da temperatura, em todas as pressões de operação. Para a pressão de 270 Pa, os fluxos de água aumentaram de 0,405 a 1,180 kg m⁻² h⁻¹; na pressão de 530 Pa, o aumento foi de 0,385 a 1,091 kg m⁻² h⁻¹ e na pressão de 800 Pa, de 0,338 a 0,987 kg m⁻² h⁻¹ na faixa de temperatura estudada.

A linearização da equação de Arrhenius (Equação 2.10) foi realizada, e um gráfico do logaritmo do fluxo de água pelo inverso da temperatura foi plotado, como mostrado na Figura 14.

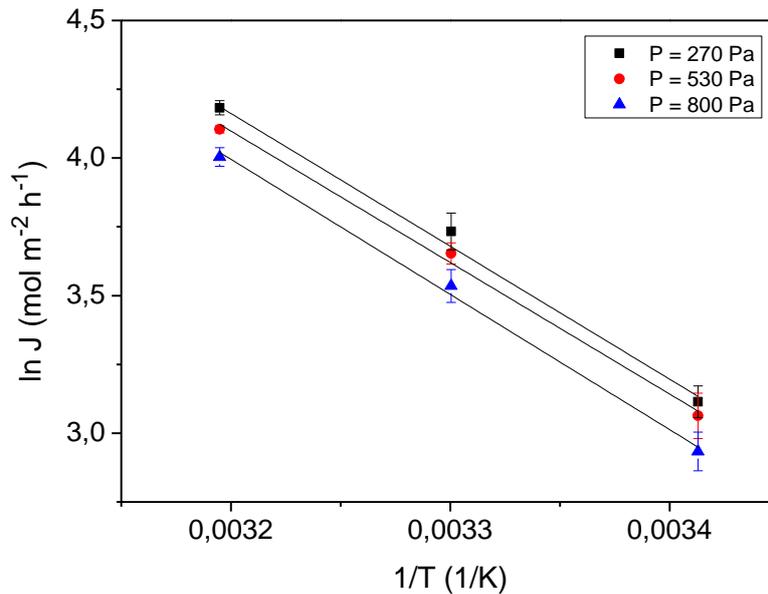


FIGURA 14 – LINEARIZAÇÃO DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS PARA A PERVAPORAÇÃO DE ÁGUA.

Os coeficientes de correlação da Figura 14 obtidos variaram de 0,9933 a 0,9945 para as pressões avaliadas, demonstrando que a influencia da temperatura sobre o fluxo total de água obedeceu ao modelo de Arrhenius, de acordo com a Equação 2.10.

A energia de ativação aparente para a permeação da água foi calculada utilizando a Equação 3.5, através dos coeficientes angulares das equações obtidas da Figura 14. Este parâmetro caracteriza o efeito global que a temperatura exerce no processo de permeação. Um alto valor de energia de ativação aparente indica um comportamento mais sensível a mudanças de temperatura (PENG, VANE E LIU, 2003; MARTÍNEZ, SANZ E BELTRÁN, 2013). Neste estudo, o valor da energia de ativação aparente da água variou entre 39,75 e 40,85 kJ mol⁻¹. Estes resultados são semelhantes aos apontados na pervaporação de água em membranas de PDMS. Em seu estudo sobre concentração por pervaporação de uma solução modelo diluída de compostos voláteis do caranguejo, Martínez, Sanz e Beltrán (2013) obtiveram uma energia de ativação aparente da água de 43,1 kJ mol⁻¹. O trabalho desenvolvido por Weschenfelder *et al.* (2015) apresentou uma energia de ativação aparente da água estimada em 40,92 kJ mol⁻¹ através da regressão não-linear.

Além da temperatura, a pressão é outro parâmetro importante que afeta a performance do processo de pervaporação. O efeito da pressão sobre o fluxo de água está demonstrado na Figura 15.

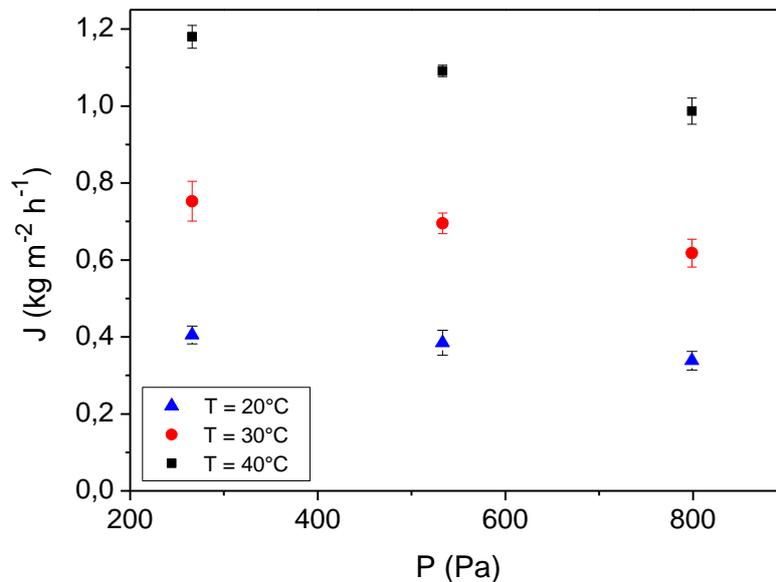


FIGURA 15 – EFEITO DA PRESSÃO DO PERMEADO SOBRE O FLUXO DE ÁGUA.

Como esperado, o fluxo variou com a pressão do permeado. De acordo com a Equação 2.9, um aumento na pressão do permeado irá diminuir o fluxo de permeação, como consequência da diminuição do gradiente de pressão parcial. Devido a este comportamento, conclui-se que o fluxo de água através da membrana seguiu o modelo de sorção-difusão usado para explicar a transferência de massa das moléculas através da membrana na pervaporação.

Após os ensaios utilizando as soluções binárias de benzaldeído e ácido acético, totalizando 18 corridas de pervaporação, o desempenho da membrana foi avaliado. O fluxo de água a 30°C e 530 Pa foi de 0,67 Kg m⁻² h⁻¹, 3,6% menor que o fluxo de água inicial nesta condição. Portanto, não houve a necessidade de troca de membrana ao final destes experimentos. Não foi realizado ensaio de pervaporação com água ao final deste estudo.

4.3 ENSAIOS DE PERVAPORAÇÃO COM SOLUÇÃO BINÁRIA DE ÁGUA-BENZALDEÍDO E SOLUÇÃO BINÁRIA DE ÁGUA-ÁCIDO ACÉTICO

Soluções de benzaldeído (BZ) a 40 mg L^{-1} e de ácido acético (AA) a 40 mg L^{-1} foram utilizadas para verificar a influência da temperatura e pressão sobre o processo de pervaporação destes compostos voláteis. Em todos os experimentos, uma vazão de $3,0 \text{ L min}^{-1}$ foi utilizada, já que o fenômeno de concentração por polarização pode ser desprezado neste módulo de pervaporação, como reportado por Weschenfelder *et al.* (2015). Os autores estudaram o efeito da vazão sobre a pervaporação de um extrato de café proveniente do processo de produção do café solúvel, no módulo de pervaporação utilizado neste trabalho. Após variar a vazão em uma faixa de $1,0$ a $3,0 \text{ L min}^{-1}$, verificaram que os fluxos dos compostos orgânicos e de água não foram afetados por este parâmetro, e não foi observada relativa significância na resistência à transferência de massa pela camada limite.

4.3.1 Efeito da temperatura de alimentação e pressão do permeado

A temperatura é um parâmetro importante no estudo de pervaporação, pois afeta todos os passos do modelo de sorção-difusão utilizado para explicar o transporte de massa através da membrana (PENG, VANE e LIU 2003). A importância do efeito que a pressão exerce sobre o fluxo e o fator de enriquecimento se deve ao fato deste parâmetro ser a força motriz para que o processo de pervaporação ocorra.

O efeito da temperatura sobre os fluxos individuais de benzaldeído e ácido acético a diferentes pressões pode ser visualizado na Figura 16a e 16b respectivamente:

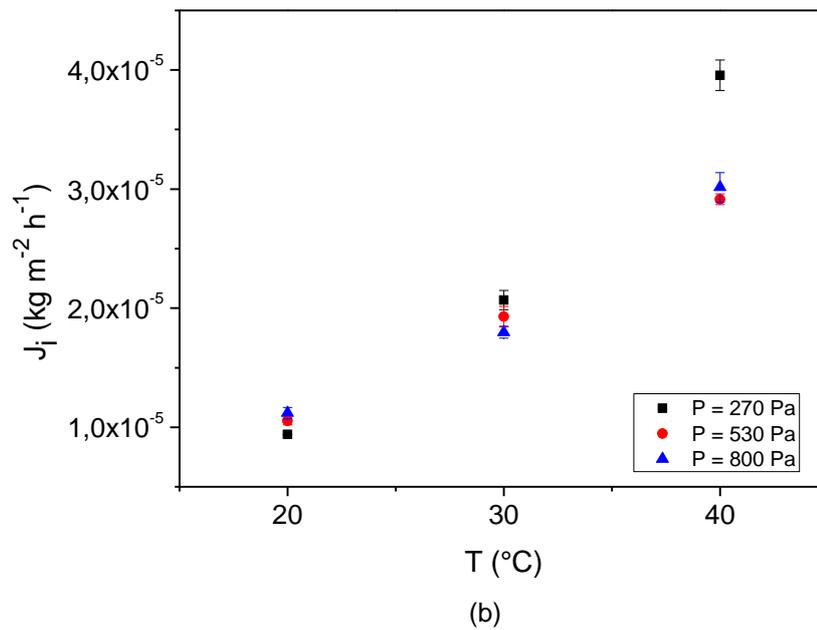
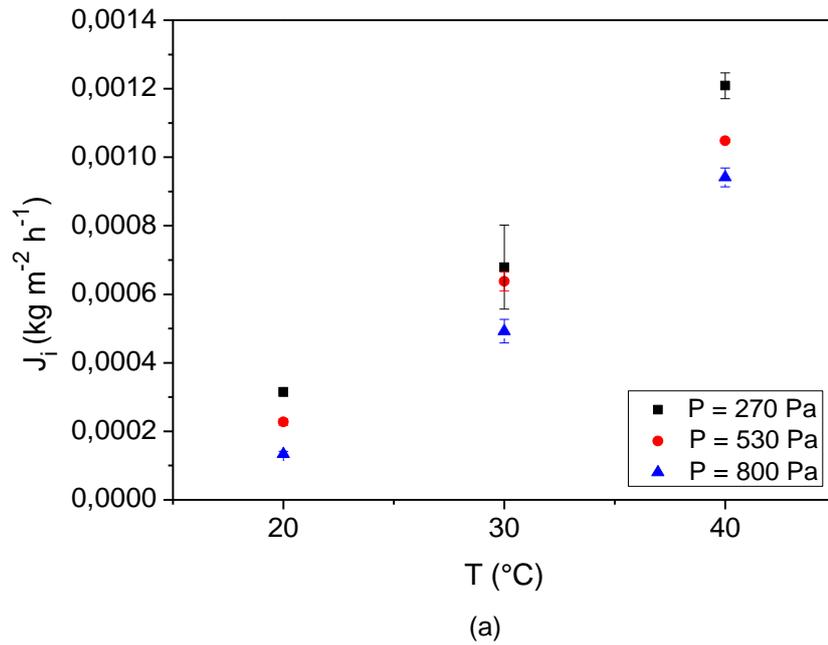


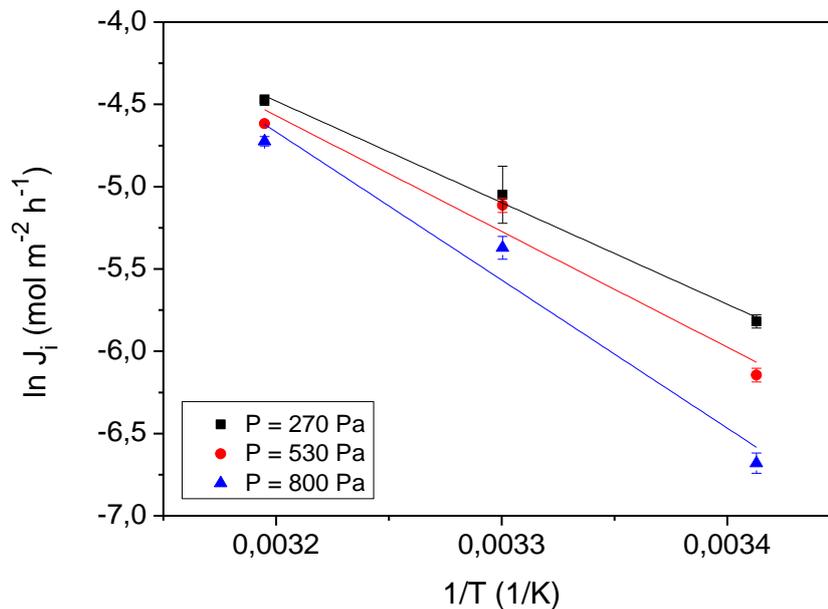
FIGURA 16 – EFEITO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO SOBRE OS FLUXOS INDIVIDUAIS DE BENZALDEÍDO (a) E ÁCIDO ACÉTICO (b) A DIFERENTES PRESSÕES.

Verifica-se que ocorreu um aumento do fluxo individual das soluções de BZ e AA com o aumento da temperatura de alimentação, como geralmente encontrado durante a pervaporação (SHE e HUANG, 2006; AROUJALIAN e RAISI, 2007; MARTINEZ, SANZ e BELTRAN, 2011). Este comportamento é esperado já que o

aumento da temperatura aumenta a força motriz para a permeação devido ao aumento da pressão de vapor do componente. De acordo com a Equação 2.8, o fluxo permeado é diretamente proporcional à pressão de vapor do componente no lado da alimentação. Além disso, a mobilidade das cadeias poliméricas é afetada pela temperatura, de modo que em temperaturas mais elevadas o volume molar livre da membrana torna-se maior. Com isto, a difusão das moléculas por esses espaços livres aumenta, levando ao aumento do fluxo de permeação (SAMPRANPIBOON, *et al.*, 2000; GARCÍA *et al.*, 2009).

Através da Figura 6 também é possível observar que o fluxo do AA foi menor do que o fluxo do BZ em todas as condições de operação. Isto ocorre devido à baixa hidrofobicidade do ácido acético, indicando que este composto apresenta baixa sorção em membranas hidrofóbicas (OVERINGTON *et al.*, 2008).

A relação linear entre o logaritmo do fluxo individual dos compostos e o inverso da temperatura pode ser observada na Figura 17.



(a)

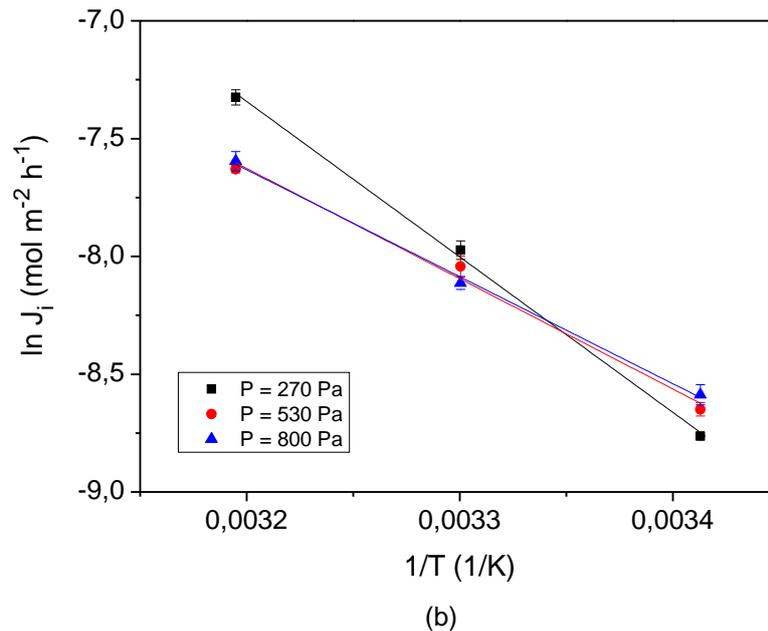


FIGURA 17 – EFEITO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO SOBRE OS FLUXOS INDIVIDUAIS DE BENZALDEÍDO (a) E DE ÁCIDO ACÉTICO (b) PELO AJUSTE LINEAR DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS A DIFERENTES PRESSÕES.

Os coeficientes de determinação (R^2) da linearização da equação de Arrhenius e as energias de ativação aparentes (E_a) calculadas a partir dos coeficientes angulares das retas ajustadas da Figura 17 estão resumidos na Tabela 9. Os dados referentes à pervaporação utilizando água como solução de alimentação também são apresentados.

TABELA 10 – ENERGIAS DE ATIVAÇÃO APARENTE (kJ mol^{-1}) E COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO CALCULADOS A PARTIR DA LINEARIZAÇÃO DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS.

Pressão do permeado (Pa)	Fluxo de água		Fluxo de BZ		Fluxo de AA	
	E_a	R^2	E_a	R^2	E_a	R^2
270	40,16	0,995	51,33	0,992	54,87	0,997
530	39,74	0,993	58,46	0,935	38,93	0,984
800	40,85	0,994	74,82	0,940	37,76	0,996

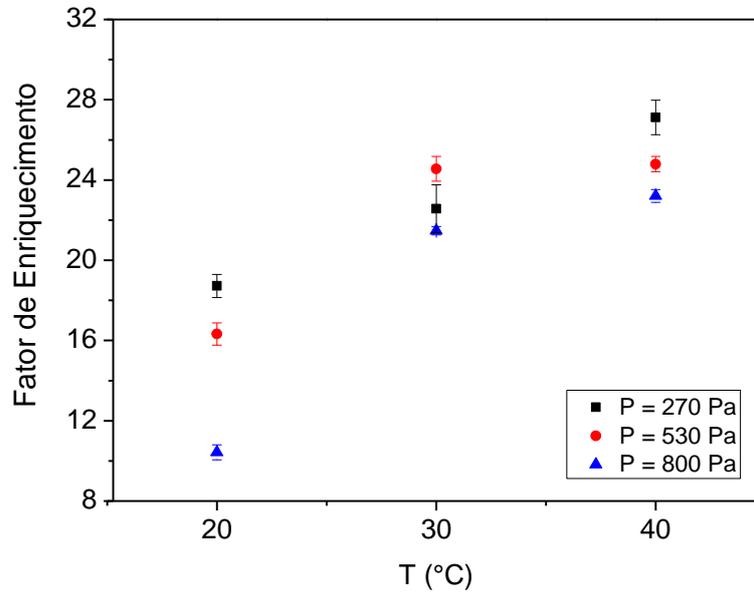
De acordo com a Tabela 9, o coeficiente de determinação foi de pelo menos 0,935, indicando que a dependência do fluxo individual dos compostos com a temperatura segue uma relação do tipo Arrhenius.

As energias de ativação aparente para a permeação (E_a) da água e dos compostos do aroma variaram com a pressão. Comportamento semelhante foi obtido por Aroujalian e Raisi (2007), em seu estudo sobre a recuperação de compostos voláteis do aroma do suco de laranja por pervaporação. No presente estudo, os valores de E_a dos compostos foram maiores que as da água, exceto para o AA nos ensaios realizados a 530 e 800 Pa (Tabela 9). Para este composto, não se pode generalizar que a permeação de água através da membrana é menos dependente da temperatura, o que pode ser assumido para a pervaporação de soluções binárias de BZ. Também pode-se concluir que o BZ é mais sensível a mudanças na temperatura do que o AA, devido ao seu alto valor de energia de ativação, mostrando um aumento mais expressivo no fluxo individual com o aumento da temperatura (Figura 16).

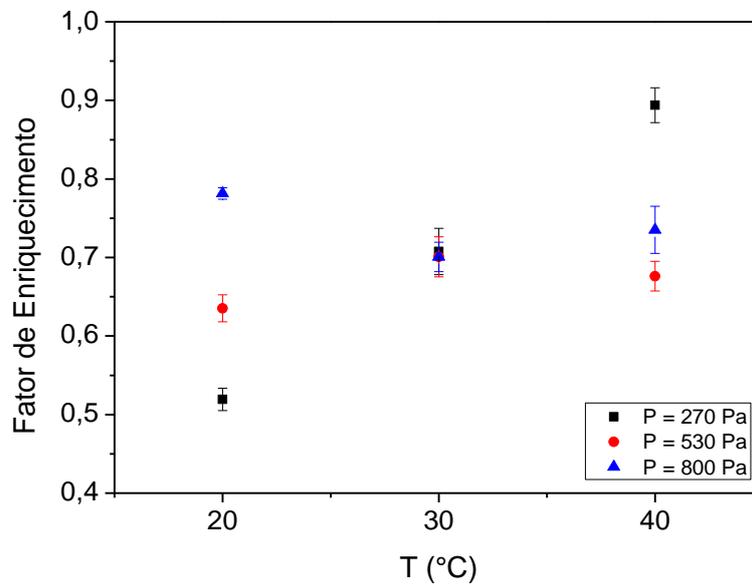
Diferentes valores de E_a foram encontrados para o BZ na literatura. Martinez, Sanz e Beltrán (2013) estudaram a pervaporação de uma mistura sintética formada por oito compostos do aroma de caranguejo em membrana de PDMS em uma faixa de temperatura de 26 a 40°C. Estimaram um valor de 37,5 kJ mol⁻¹ para a E_a do BZ. Este resultado é semelhante ao encontrado por Weschenfelder *et al.* (2015) que apontaram um valor de 34,31 kJ mol⁻¹. Em ambos os trabalhos, a E_a do BZ foi menor do que a E_a encontrada para a pervaporação da água. Já em Martinez, Sanz e Beltrán (2011), o valor reportado foi de 49,47 kJ mol⁻¹, maior que a E_a da água (46,65 kJ mol⁻¹). Neste caso, os ensaios foram realizados em um intervalo de temperatura de 26 a 35,7°C e a 300 Pa. Nestes trabalhos compostos com distintas classes químicas foram estudados, levando a crer que soluções que envolvem diversos compostos orgânicos, mesmo em baixas concentrações, podem promover mudanças no comportamento termodinâmico da solução de alimentação com a membrana de pervaporação estudada.

O aumento do fluxo individual do BZ com a diminuição da pressão observado na Figura 16a também pode ser explicado em termos de energia de ativação aparente. Uma vez que a E_a foi menor a pressões menores (270 Pa), a permeação deste composto através da membrana é facilitado, resultando em fluxos individuais maiores. A mesma tendência não foi observada no fluxo do ácido acético. A E_a do AA foi menor que a da água nas pressões de 530 Pa e 800 Pa, justificando o aumento no fluxo individual com o aumento da pressão observado na temperatura de 20°C (Figura 16b).

O efeito da temperatura de alimentação sobre o fator de enriquecimento do BZ e do AA nas soluções binárias pode ser visto na Figura 18:



(a)



(b)

FIGURA 18 – EFEITO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO NO FATOR DE ENRIQUECIMENTO DE SOLUÇÕES BINÁRIAS DE BENZALDEÍDO (a) E ÁCIDO ACÉTICO (b) A DIFERENTES PRESSÕES.

De um modo geral, o fator de enriquecimento do BZ aumentou com o aumento temperatura da alimentação. Como discutido anteriormente, o fluxo individual de BZ é mais sensível ao aumento de temperatura, levando a um aumento no fator de enriquecimento quando a temperatura aumentou de 20 a 30 °C (Figura 18a). Por outro lado, ao mesmo tempo em que o fluxo individual aumenta o fluxo de água também aumenta na mesma proporção a temperaturas maiores (de 30 a 40°C), devido à facilidade que moléculas de água encontram em permear pelos volumes livres da membrana causados pela maior temperatura do polímero. Desta forma, observou-se que o fator de enriquecimento do BZ apresentou uma tendência a permanecer constante neste intervalo de temperatura, nas pressões de 530 e 800 Pa. Para a pressão de 270 Pa, foi observado um comportamento linear entre o fator de enriquecimento do BZ e a temperatura de alimentação, devido à menor energia de ativação que o composto apresenta nesta pressão (Tabela 9).

Mesmo sendo considerado um composto orgânico hidrofílico, o benzaldeído apresenta altos fatores de enriquecimento, como reportado na literatura, devido à presença do anel benzênico, o que aumenta a sua hidrofobicidade e, conseqüentemente, sua solubilidade nas membranas de pervaporação (BAUDOT e MARIN, 1997; MARTINEZ, SANZ e BELTRÁN, 2011; MARTINEZ, SANZ e BELTRÁN, 2013).

A variação do fator de enriquecimento do AA causada pelo aumento da temperatura pode ser observada na Figura 18b. À pressão de 270 e 530 Pa houve um comportamento similar à variação do fator de enriquecimento do BZ. Apesar da E_a do AA ter sido maior em 270 Pa, este valor foi maior que a E_a da água, levando a um maior aumento no fluxo individual, como discutido anteriormente, e a um aumento no fator de enriquecimento. Já na pressão de 800 Pa, houve uma diminuição no fator de enriquecimento do AA quando a temperatura foi aumentada de 20 a 30°C, permanecendo constante com o acréscimo de 10 °C na temperatura, explicado pelo menor valor de E_a do AA do que da água. Fatores de enriquecimento menores que 1,0 para o ácido acético em membranas de PDMS também foram encontrados por Overington *et al.* (2008).

As diferenças nos fatores de enriquecimento como apresentadas na Figura 18 são comuns e reportadas na literatura em estudos de pervaporação de soluções diluídas, onde compostos de várias classes químicas compõem a alimentação

(AROUJALIAN e RAISI, 2007; TRIFUNOVIC, LIPNISKI e TRAGARDH, 2006; WESCHENFELDER *et. al.*, 2015).

Os compostos estudados neste trabalho conferem características distintas no aroma final do café. O benzaldeído apresenta aroma de amêndoas amargas, proporcionando um aroma agradável ao produto. Já o ácido acético está relacionado a um odor penetrante e irritante, sendo comumente associado ao odor de vinagre, exercendo um impacto negativo na composição do aroma. Desta forma, a presença do benzaldeído é desejável, e a do ácido acético é indesejável no aroma final do café.

Estas considerações devem ser levadas em conta quando o objetivo é realizar um procedimento para a recuperação de compostos que serão reincorporados durante o processamento do café ou em outros produtos que apresentem o aroma de café. Portanto, o estudo conduzido até aqui foi realizado com o intuito de estabelecer melhores condições para a recuperação do benzaldeído e rejeição do ácido acético no permeado obtido da pervaporação das soluções binárias destes dois compostos.

Os maiores fluxos individuais e seletividades para ambos os compostos foram obtidos a 40°C e 270 Pa. O benzaldeído também apresentou bons resultados a 40°C e 30°C, a 530 Pa, para o fator de enriquecimento, porém teve seu fluxo diminuído à metade quando esta redução de temperatura foi aplicada. Já para o ácido acético, menores fator de enriquecimento e fluxo individual foram obtidos em 20°C e 800 Pa. Porém, estas condições também forneceram resultado semelhante para o benzaldeído, razão pela qual foram descartadas.

Complementando estas observações com o fato de que a membrana se mostrou muito mais seletiva ao benzaldeído e os fatores de enriquecimento do ácido acético foram menores que 1,0 em todas as condições estudadas, a temperatura de 40°C e pressão de 270 Pa foram escolhidas para conduzir os ensaios seguintes.

4.3.2 Efeito da concentração de alimentação

Uma mudança na composição influencia diretamente o fenômeno de sorção na interface alimentação-membrana. Esta parte do estudo foi conduzida com as

soluções binárias de BZ-água e AA-água a 20, 40 e 60 mg L⁻¹, a uma temperatura de 40°C e pressão do permeado de 270 Pa. As Figuras 19 e 20 mostram o efeito da concentração de alimentação sobre o fluxo total e fluxo de orgânico, respectivamente.

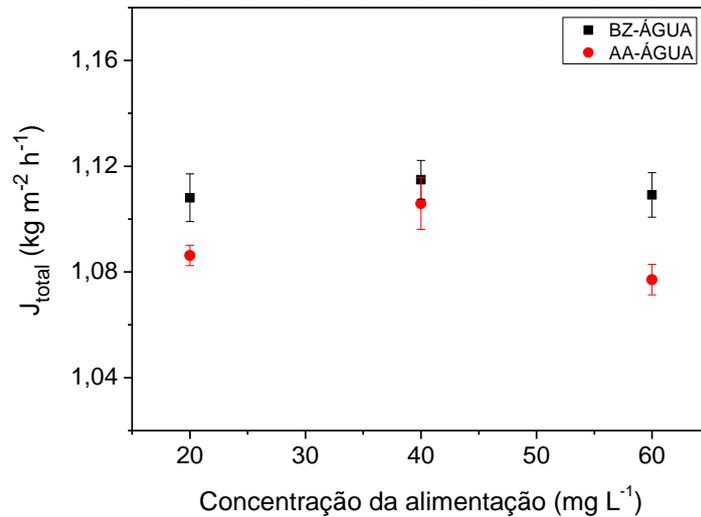


FIGURA 19 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO SOBRE O FLUXO TOTAL DAS SOLUÇÕES BINÁRIAS.

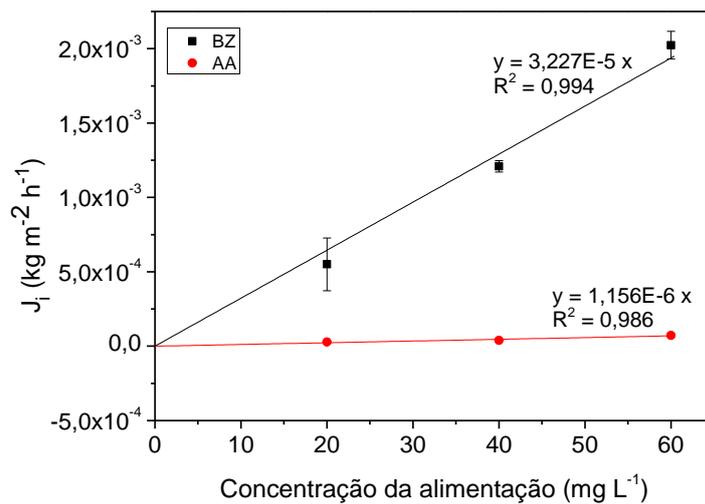


FIGURA 20 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO SOBRE O FLUXO INDIVIDUAL DE BENZALDEÍDO E ÁCIDO ACÉTICO.

É possível observar através da Figura 19 que o fluxo total das soluções de BZ-água permanece relativamente constante com o aumento da concentração de

BZ na alimentação, enquanto que o fluxo total das soluções de AA-água sofreu um pequeno aumento quando se aumentou a concentração de AA de 20 para 40 mg L⁻¹, e diminuiu quando a concentração da alimentação se elevou para 60 mg L⁻¹. Porém, essa variação não foi tão significativa, pois ocorreu no intervalo de $1,08 \pm 0,01$ a $1,11 \pm 0,01$ kg m⁻² h⁻¹. Desta forma, pode-se assumir que, devido à alta diluição na concentração da alimentação, o fluxo total não foi influenciado pelas mudanças na concentração da alimentação, permanecendo praticamente constante e próximo ao fluxo obtido neste trabalho quando se utilizou água como solução de alimentação na temperatura de 40°C e pressão de 270 Pa ($1,18 \pm 0,03$ kg m⁻² h⁻¹).

Já a partir da Figura 20, pode-se assumir que houve uma dependência linear aceitável dos fluxos individuais de BZ e AA com a concentração de alimentação, de maneira que o aumento do fluxo de BZ foi maior do que o fluxo de AA. Este comportamento linear indica que uma permeabilidade constante pode ser assumida na faixa de concentração estudada, de acordo com a Equação 3.4. Esta relação linear também permite assumir que o inchamento da membrana pode ser negligenciável (PENG, VANE e LIU, 2003).

A Figura 21 mostra como o efeito da concentração de alimentação sobre o fator de enriquecimento dos compostos voláteis.

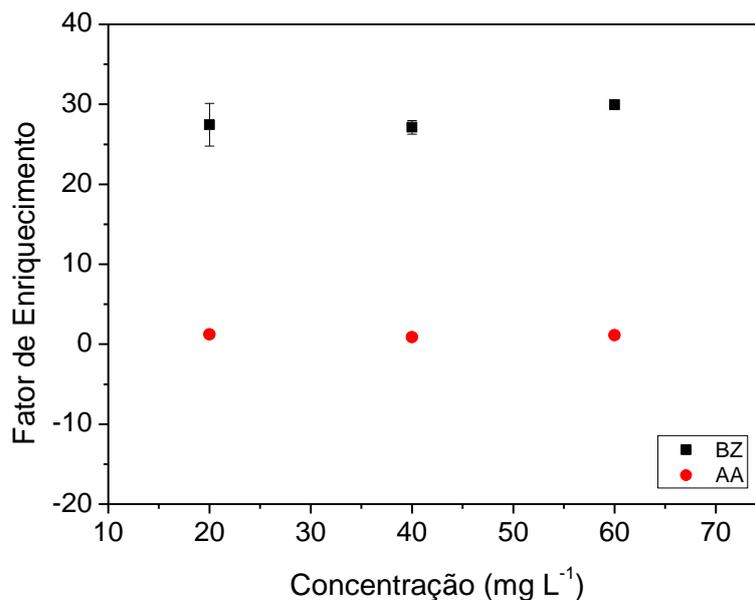


FIGURA 21 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO SOBRE O FATOR DE ENRIQUECIMENTO DO BENZALDEÍDO E ÁCIDO ACÉTICO (T = 40°C; P = 270 Pa).

O fator de enriquecimento do BZ e do AA permaneceram praticamente constantes quando se aumentou a concentração destes compostos na alimentação. Dentre os compostos estudados, a membrana de PDMS apresentou maior seletividade ao BZ do que ao AA (Figura 21), devido à sua maior afinidade com o polímero. Mesmo tendo esta alta afinidade, não ocorreu o inchamento da membrana, pois o aumento da permeação de moléculas de água não foi o suficiente para promover a diminuição do fator de separação do BZ com o aumento da concentração do composto na alimentação. De acordo com Martinez, Sanz e Beltrán (2013), se o coeficiente de atividade dos compostos em sistemas diluídos for assumido como constante, e o inchaço da membrana ser considerado negligenciável, então o fator de enriquecimento não será afetado pela concentração de alimentação.

A permeabilidade dos compostos orgânicos na membrana foi calculada a partir dos coeficientes angulares da Figura 20, utilizando a Equação 3.4. As permeabilidades foram estimadas em $9,68 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e $3,47 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para o BZ e para o AA, respectivamente. A permeabilidade da membrana depende das propriedades do composto permeante, como a estrutura química, tamanho molecular, hidrofobicidade, coeficiente de atividade e a pressão de vapor de equilíbrio e também a interação entre os permeantes e o material da membrana (RAISI, AROUJALIAN e KAGHAZCHI, 2008).

4.4 ENSAIOS DE PERVAPORAÇÃO COM SOLUÇÃO TERNÁRIA DE BENZALDEÍDO, ÁCIDO ACÉTICO E ÁGUA

Foram realizados ensaios utilizando soluções ternárias de BZ-AA-água em diferentes concentrações a fim de verificar como a presença de outra molécula iria afetar o fluxo dos compostos orgânicos estudados. As soluções utilizadas como alimentação continham 20, 40 e 60 mg L^{-1} de cada composto orgânico. Os ensaios foram efetuados a 40°C e 270 Pa.

Um comparativo entre os fluxos totais (J), individuais (J_i) e fatores de enriquecimento (β) dos compostos orgânicos na pervaporação das soluções binárias e ternárias está apresentado na Tabela 10:

TABELA 11 – COMPARAÇÃO DOS FLUXOS TOTAIS E INDIVIDUAIS ($\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$) E DOS FATORES DE ENRIQUECIMENTO DO BENZALDEÍDO E DO ÁCIDO ACÉTICO NAS SOLUÇÕES BINÁRIAS (BZ-ÁGUA E AA-ÁGUA) E TERNÁRIAS (BZ-AA-ÁGUA) A 40°C E 270 Pa.

	Soluções a 20 mg L ⁻¹			
	Benzaldeído		Ácido acético	
	Binária	Ternária	Binária	Ternária
J_{total}	1,11 ± 9,0E-3	1,08 ± 8,7E-3	1,09 ± 3,8E-3	1,08 ± 8,7E-3
J_i	6,08E-04 ± 5,5E-05	4,96E-04 ± 4,3E-06	2,69E-05 ± 2,0E-06	2,19E-05 ± 1,7E-06
β	27,44 ± 2,65	22,98 ± 0,38	1,24 ± 0,09	1,01 ± 0,09
	Soluções a 40 mg L ⁻¹			
	Benzaldeído		Ácido acético	
	Binária	Ternária	Binária	Ternária
J_{total}	1,12 ± 7,3E-3	1,05 ± 1,3E-2	1,11 ± 1,0E-2	1,05 ± 1,3E-2
J_i	1,21E-03 ± 3,8E-05	1,10E-03 ± 2,9E-05	3,95E-05 ± 1,3E-06	3,93E-05 ± 1,9E-06
β	27,12 ± 0,86	26,03 ± 0,47	0,89 ± 0,02	0,93 ± 0,03
	Soluções a 60 mg L ⁻¹			
	Benzaldeído		Ácido acético	
	Binária	Ternária	Binária	Ternária
J_{total}	1,11 ± 8,4E-3	1,07 ± 3,0E-2	1,08 ± 5,8E-3	1,07 ± 3,0E-2
J_i	1,99E-03 ± 4,5E-05	1,49E-03 ± 4,8E-05	7,25E-05 ± 6,3E-06	6,52E-05 ± 3,7E-06
β	29,93 ± 0,59	23,27 ± 0,09	1,12 ± 0,10	1,01 ± 0,06

Os fluxos totais permaneceram praticamente constantes para o intervalo de concentração estudada, obtendo-se um fluxo médio das três soluções de $1,066 \pm 0,013 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Analisando a Tabela 10, verifica-se que os fatores de enriquecimento diminuíram nas soluções ternárias em comparação com as soluções binárias em todos os experimentos, exceto para o ácido acético nas soluções a 40 mg L⁻¹, que apresentou um aumento de 4,3% neste parâmetro. A redução mais significativa ocorreu com o fator de enriquecimento do BZ na solução ternária a 60 mg L⁻¹, que passou de $29,93 \pm 0,59$ a $23,27 \pm 0,09$ (diminuição de 22,2%).

Em concentrações de alimentação menores, observou-se que a redução no fator de enriquecimento do BZ e do AA foi praticamente igual. Já na maior concentração estudada, esta redução foi mais considerável para o BZ do que para o AA.

Outro fato que pode ser reforçado na análise da Tabela 10 é que a seletividade da membrana com relação ao BZ foi 25 vezes maior em média do que com relação ao AA, tanto nas soluções binárias quanto na ternária.

Os fluxos individuais dos compostos nas soluções binárias e ternárias também devem ser analisados para verificar se o fenômeno de acoplamento de fluxo está presente na permeação das moléculas. Se não existissem interações significativas entre os dois compostos de aroma, seus fluxos de permeação deveriam ser os mesmos para os casos de pervaporação de misturas binárias envolvendo um único composto sob as mesmas condições de operação (ISCI, SAHIN e SUMNU, 2006). Porém isto não foi observado. Da mesma forma que para o fator de enriquecimento, os fluxos individuais diminuiriam quando houve a presença de outra molécula orgânica na solução de alimentação.

O BZ foi o composto que se apresentou ser mais sensível à mudanças na composição da solução de alimentação do que o AA, em todas as concentrações estudadas. A maior redução ocorreu nas soluções a 60 mg L^{-1} , onde o fluxo individual foi diminuído em 25%.

Os valores de permeabilidade calculados para os dois compostos nas soluções ternárias também ajudam a explicar este efeito negativo da presença de outras moléculas orgânicas na solução de alimentação. A permeabilidade do BZ na solução ternária foi de $7,67 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e do AA foi de $3,47 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Isto indica que a presença de outro composto orgânico na solução de alimentação pode afetar a seletividade da membrana devido a interações entre os diferentes compostos do aroma.

Os fatores de separação (α) das soluções ternárias foram calculados (Equação 2.2), onde o componente i (que permeia preferencialmente pela membrana) correspondeu ao BZ e o componente j (que não permeia preferencialmente pela membrana) correspondeu ao AA. Os valores obtidos para as soluções de 20 mg L^{-1} , 40 mg L^{-1} e 60 mg L^{-1} de cada composto foram de $22,76 \pm 1,67$, $27,88 \pm 0,93$ e $22,90 \pm 1,45$, respectivamente. Esses resultados apontam que a concentração de 40 mg L^{-1} de AA e BZ na solução ternária foi mais efetiva para a recuperação do BZ. Esta condição foi a que apresentou menores reduções no fluxo individual (9,1%) e no fator de enriquecimento (4,02%).

Outros estudos de pervaporação de misturas multicomponentes de compostos orgânicos também reportaram interações positivas e negativas entre os compostos do aroma. Isci, Sahin e Sumnu (2006) observaram que o fluxo de butirato de metila diminuiu à metade devido à presença de butirato de etila (ETB) na solução de alimentação, enquanto o fluxo de ETB permaneceu constante. Por outro lado, um

efeito positivo foi observado na permeação de 1-octen-3-ol por Martínez, Sanz e Beltrán (2011), que apresentou uma maior permeabilidade em uma mistura multicomponente comparada ao sistema binário.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, a recuperação de dois compostos voláteis do aroma do café foi estudada, através da pervaporação de soluções diluídas binária e ternária, em membrana polimérica densa de PDMS.

A unidade de pervaporação foi primeiramente caracterizada com a pervaporação de água pura, mostrando que a transferência de massa na membrana utilizada foi governada pelo modelo de sorção-difusão. O fluxo de água foi utilizado como referência para verificar a estabilidade da membrana e necessidade de troca. Todos os ensaios foram realizados com o mesmo disco de membrana, pois a diminuição do fluxo total ao longo dos experimentos não foi significativa.

Para avaliar o efeito da temperatura da alimentação sobre o fluxo individual e fator de enriquecimento, a linearização da equação de Arrhenius foi aplicada. Em todos os ensaios, os fluxos total e individual variaram linearmente com a temperatura de alimentação obedecendo ao modelo de Arrhenius. Nas condições testadas, as energias de ativação aparente do benzaldeído foram maiores que as da água, justificando o aumento nos fatores de enriquecimento com o aumento da temperatura. Já o ácido acético não seguiu esta tendência, por apresentar energias de ativação menores que as da água a 530 e 800 Pa.

Os compostos estudados neste trabalho conferem características distintas no aroma do café, de modo que o benzaldeído é desejável e o ácido acético é indesejável na composição do aroma final. Desta forma, as condições de 40°C e 270 Pa foram escolhidas para prosseguir com os experimentos, por apresentarem uma melhor recuperação do benzaldeído.

A concentração da alimentação não influenciou de maneira significativa o fluxo total das soluções dos compostos do aroma, devido à alta diluição da solução. Já os fluxos individuais aumentaram linearmente com a mudança na concentração, o que indica que a membrana não sofreu inchamento durante a permeação. Os fatores de enriquecimento permaneceram praticamente constantes com o aumento da concentração de benzaldeído e ácido acético.

Com relação à pervaporação das soluções ternárias, em todos os experimentos, os fluxos individuais e fatores de enriquecimento diminuíram quando comparados aos valores encontrados para as soluções binárias. O benzaldeído se

mostrou ser mais sensível a mudanças na composição da alimentação. Desta forma, a seletividade da membrana foi afetada devido a interações entre os compostos estudados.

A pervaporação se mostrou uma técnica promissora para a recuperação e de compostos voláteis do aroma do café, sendo que a membrana de PDMS se mostrou efetiva na recuperação do benzaldeído e rejeição do ácido acético.

REFERÊNCIAS

- ABIC. **Associação Brasileira da Indústria do Café**. Disponível em: <http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?tpl=home>. Acesso em 03/06/2015.
- ALMEIDA, K. M. **Aplicação dos processos de pervaporação e fenton para remoção de estireno e reuso de água de processo**. 118 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- AMSTALDEN, L.C.; LEITE, F.; MENEZES, H. C. Identificação e quantificação de voláteis de café através de cromatografia gasosa de alta resolução / espectrometria de massas empregando um amostrador automático de “headspace”. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, p. 123 – 128, 2001.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**. Resolução RE nº 899, de 29/05/2003.
- AROIJALIAN, A.; RAISI, A. Recovery of volatile aroma components from orange juice by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 303, p. 154-161, 2007.
- ASSIS, A. V. R. **Recuperação e avaliação dos componentes do aroma do café por pervaporação**. 66 f. Tese (*Magister Scientiae* em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- BAGGENSTOSS, J.; THOMANN, D.; PERREN, R.; ESCHER, F. Aroma recovery from roasted coffee by wet grinding. **Journal of Food Science**, v. 75, p. C697-C702, 2010.
- BAKER, R.W. **Membrane technology and applications**. 2 ed., West Sussex, John Wiley & Sons, 2004.
- BASSOLI, D. G. **Impacto aromático dos compostos voláteis do café solúvel: uma abordagem analítica e sensorial**. 238 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.

- BAUDOT, A.; MARIN, M. Pervaporation of aroma compounds: Comparison of membrane performances with vapour-liquid equilibria and engineering aspects of process improvement. **Food and Bioproducts Processing, Transactions of the Institution of Chemical Engineers**. Part C, v. 75, p. 117-142, 1997.
- BHUMIRATANA, N.; ADHIKARI, K.; CHAMBERS IV, E. Evolution of sensory aroma attributes from coffee beans to brewed coffee. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, p. 2185 – 2192, 2011.
- BLANK, I.; SEN, A.; GROSCH, W. Aroma impact compounds of arabica and robusta coffee. Qualitative and quantitative investigations. **14th International Scientific Colloquium on Coffee**, p. 117–129, São Francisco: ASIC, 1991.
- BORJESSON, J.; KARLSSON, H. O. E.; TRAGARDH, G. Pervaporation of a model apple juice aroma solution: comparison of membrane performance. **Journal of Membrane Science**, v. 119, p. 229-239, 1996.
- BUFFO, R. A.; CARDELLI-FREIRE, C. Coffee flavour: an overview. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 19, p. 99 – 104, 2004.
- CABRAL, L.M.C., BIZZO, H.R., OLIVEIRA, A., FREITAS, S.P. Volatile composition of concentrated aroma extracts of soluble coffee beverage obtained by pervaporation. In **International conference on coffee science**, p. 154, 2008.
- CANTELI, A.M.D., CARPINÉ, D., SCHEER, A.P., MAFRA, M.R., MAFRA, L.I. Fixed-bed column adsorption of the coffee aroma compound benzaldehyde from aqueous solution onto granular activated carbon from coconut husk. **LTW Food Science and Technology**. 1-8, in press., 2014.
- CARPINÉ, D., DAGOSTIN, J.L.A., DA SILVA, V.R., MAFRA, L.I., MAFRA, M.R. Adsorption of volatile aroma compound 2-phenylethanol from synthetic solution onto granular activated carbon in batch and continuous modes. **Journal of Food Engineering**. 117, p. 370-377, 2013.
- CATARINO, M.; MENDES, A. Non-alcoholic beer - A new industrial process. **Separation and Purification Technology**, v. 79, p. 342 – 351, 2001.
- CHEONG, M. W.; TONG, K. H.; ONG, J. J. M.; LIU, S. Q.; CURRAN, P.; YU, B. Volatile composition and antioxidant capacity of Arabica coffee. **Food Research International**, v. 51, p. 388 – 396, 2013.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira – Café. Safra 2015. Segundo levantamento, Junho/2015. Disponível em:

http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_06_10_09_24_57_bol_etim_cafe_junho_2015.pdf .Acesso em 15/06/2015.

CZERNY, M.; MAYER, F.; GROSCH, W. Sensory study on the character impact odorants of roasted arabica coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 2, p. 695 – 699, 1999.

DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C. Componentes voláteis do café torrado. Parte I: compostos heterocíclicos. **Química Nova**, v. 22, n. 2, p. 209-217,1999.

ESQUIVEL, P.; JIMÉNEZ, V. M. Functional properties of coffee and coffee by-products. **Food Research International**, v. 46, p. 488 – 495, 2012.

EUGÊNIO, M. H. A. **Blends de cafés arábica e conillon: avaliações físicas, químicas e sensoriais**. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

FENG, X.; HUANG, R. Y. M. Liquid separation by membrane pervaporation: A review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 4, p. 1048–1066, 1997.

FERNANDES, S. M.; PEREIRA, R. G. F. A.; PINTO, N. A. V. D.; NERY, M. C.; PÁDUA, F. R. M. Constituintes químicos e teor de extrato aquoso de cafés arábica (*Coffea arabica* L.) e conilon (*Coffea canephora* Pierre) torrados. **Ciênc. Agrotec.**, v. 27, n.5, p.1076-1081, 2003.

GARCIA, V.; DIBAN, N.; GORRI, D.; KEISKI, R.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. Separation and concentration of bilberry impact aroma compound from dilute model solution by pervaporation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, p. 973-982, 2008.

GÓMEZ, E.; LAENCINA, J.; MARTINEZ, A. Vinification effects on changes in volatile compounds of wine. **Journal of Food Science**, v. 59, n. 2, p. 406-409, 1994.

- GROOT, W. J.; DEN REYER, M. C. H.; VAN DER LANS, R. G. J. M.; LUYBEN, K. C. A. M. Integration of pervaporation and continuous butanol fermentation with immobilized cells: II: Mathematical modeling and simulations. **The Chemical Engineering Journal**, v. 46, p. B11-B19, 1991.
- GROSCH, W. Evaluation of the key odorants of food by dilution experiments, aroma models and omission. **Chemical Senses**, v. 26, p. 533 – 545, 2001.
- HABERT, A. C.; BORGES, A. P.; NOBREGA R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.
- INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientações sobre validação de métodos analíticos**, DOQCGCRE-008, 2010.
- ISCI, A.; SAHIN, S.; SUMNU, G. Recovery of strawberry aroma compounds by pervaporation. **Journal of Food Engineering**, v. 75, p. 36–42, 2006.
- KARLSSON, H.O.E., LOUREIRO, S., TRAGARDH, G. Aroma compound recovery with pervaporation – temperature effects during pervaporation of a muscat wine. **Journal of Food Engineering**, 26(2), p. 177-191, 1995.
- KARLSSON H. O. E.; TRÄGÅRDH, G. Pervaporation of dilute organic-water mixtures. A literature review on modelling studies and application to aroma compound recovery. **Journal of Membrane Science**, v. 76, p. 12-146, 1993.
- KARLSSON, H. O. E.; TRÄGÅRDH, G. Aroma recovery during beverage processing. **Journal of Food Engineering**, v. 34, p. 159–178, 1997.
- KUJAWA, J.; CERNEAUX, S.; KUJAWSKI, W. Highly hydrophobic ceramic membranes applied to the removal of volatile organic compounds in pervaporation. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 43–54, 2015;
- LEE, E. K., KALVANI, E. J.; MATSON, S. L. Process of treating alcohol beverage by vapor-arbitrated pervaporation. U.S. patent 5.013.447, 1991.
- LIPNIZKI, F.; OLSSON, J.; TRÄGÅRDH, G. Scale-up of pervaporation for the recovery of natural aroma compounds in the food industry. Part 1: simulation and performance. **Journal of Food Engineering**, v. 54, p. 183–195, 2002.

- LUCAS, S.; COCERO, M. J. Improvement of soluble coffee aroma using an integrated process of supercritical CO₂ extraction with selective removal of the pungent volatiles by adsorption on activated carbon. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 02, p. 197–203, 2006.
- LUCAS, S.; COCERO, M. J.; ZETZL, C.; BRUNNER, G. Adsorption isotherms for ethylacetate and furfural on activated carbon from supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 219, p. 171–179, 2004.
- MANDAL, S.; PANGARKAR, V. G. Development of co-polymer membranes for pervaporative separation of methanol from methanol–benzene mixture—a solubility parameter approach. **Separation and Purification Technology**, v. 30, n. 2, p. 147–168, 2003.
- MARTÍNEZ, R.; SANZ, M.T.; BELTRÁN, S. Concentration by pervaporation of representative brown crab volatile compounds from dilute model solution. **Journal of Food Engineering**, v. 105, p. 98-104, 2011.
- MARTÍNEZ, R., SANZ, M.T., BELTRÁN, S. Concentration by pervaporation of brown crab volatile compounds from dilute model solutions: Evaluation of PDMS membrane. **Journal of Membrane Science**, 428, p. 371-379, 2013.
- MAYER, F.; CZERNY, M.; GROSCH, W. Sensory study of the character impact aroma compounds of a coffee beverage. **European Food Research and Technology**, v. 211, n. 4, p. 272 – 276, 2000.
- MONROY, G. M. E. R. **Caracterización del aroma del café molido de puerto rico mediante la técnica de microextracción en fase sólida (spme) y cromatografía de gas acoplada a espectrometría de masas (gc/ms)**. 156 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidad de Puerto Rico, Puerto Rico, 2005.
- MOON, J. K.; SHIBAMOTO, T. Role of roasting conditions in the profile of volatile flavor chemicals formed from coffee beans. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 13, p. 5823 – 5831, 2009.
- MORAIS, S. A. L. de; NASCIMENTO, E. A.; ROCHA, R. S. Constituintes voláteis de cafés gourmet e mole do cerrado do triângulo mineiro em função da torra. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.23, n.2, p. 282-284, 2003.

- MOREIRA, R. F. A; TRUGO, L. C.; DE MARIA, C. A. B. Componentes voláteis do café torrado. Parte II: compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. **Química Nova**, v. 23, n. 2. São Paulo, p. 195 - 203, 2000.
- OHSHIMA, T.; KOGAMI, Y.; MIYATA, T.; URAGAMI, T. Pervaporation characteristics of cross-linked poly(dimethylsiloxane) membranes for removal of various volatile organic compounds from water. **Journal of Membrane Science**, v. 260, p. 156–163, 2005.
- OLIVEIRA, R. C. S. **Detecção de adulteração de café torrado e moído com cevada pelo perfil cromatográfico de voláteis**. 197 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- OLIVEIRA, A., CABRAL, L.M.C., BIZZO, H.R., ARRUDA, N.P., FREITAS, S.P. Identification and recovery of volatile organic compounds (VOCs) in the coffee-producing wastewater. **Journal of Water Resource and Protection**. 6, p. 375-380, 2014.
- OVERINGTON, A.; WONGA, M.; HARRISON, J.; FERREIRA, L. Concentration of dairy flavour compounds using pervaporation. **International Dairy Journal**, v. 18, p. 835–848, 2008.
- PAN, B. YAN, P., ZHU, L., LI, X. Concentration of coffee extract using nanofiltration membranes. **Desalination** 317, p. 127-131, 2013.
- PENG, M.; VANE, L. M.; LIU, S. X. Recent advances in VOCs removal from water by pervaporation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, p. 69–90, 2003.
- PEREIRA, C. C.; RIBEIRO, C. P.; NOBREGA, R.; BORGES, C. P. Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices. **Journal of Membrane Science**, v. 274, p. 1–23, 2006.
- PERIOTO, F. R. **Separação de misturas binárias por pervaporação e osmose inversa**. 168 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- RAISI, A.; AROUJALIAN, A. Aroma compound recovery by hydrophobic pervaporation: The effect of membrane thickness and coupling phenomena. **Separation and Purification Technology**, v. 82, p. 53–62, 2011.

- RAISI, A.; AROUJALIAN, A, KAGHAZCHI, T. Multicomponent pervaporation process for volatile aroma compounds recovery from pomegranate juice. **Journal of Membrane Science**, v. 332, p. 339-348, 2008.
- RAJAGOPALAN, N.; CHERYAN, M. Pervaporation of grape juice aroma. **Journal of Membrane Science**, v. 104, p. 243-250, 1995.
- RAMOS, L. O. **Membranas compostas de poliuretano para fracionamento de misturas benzeno/hexano por pervaporação**. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.
- ROWE, D. More Fizz for Your Buck: High-impact Aroma Chemicals. **Perfumer & Flavorist**, v. 25, n. 5, p. 1 – 19, 2000.
- SAMPRANPIBOON, P.; JIRARATANANON, R.; UTTAPAP, D.; FENG, X.; HUANG, R.Y.M. Separation of aroma compounds from aqueous solutions by pervaporation using polyoctylmethylsiloxane (POMS) and polydimethylsiloxane (PDMS) membranes, **Journal of Membrane Science**, v. 174, p. 55–65, 2000.
- SANZ, C.; MAEZTU, L.; ZAPELENA, M. J.; BELLO, J.; CID, C. Profiles of volatile compounds and sensory analysis of three blends of coffee: influence of different proportions of Arabica and Robusta and influence of roasting coffee with sugar. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 82, p. 840 – 847, 2002.
- SCHEIDIG, C.; CZERNY, M.; SCHIEBERLE, P. Changes in key odorants of raw coffee beans during storage under defined conditions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 5768-5775, 2007.
- SEMMELOCH, P.; GROSCH, W. Analysis of roasted coffee powders and brews by gas chromatography-olfactometry of headspace samples. **Lebensm. Wiss. Technol.**, 28, p.310-313, 1995.
- SEMMELOCH, P.; GROSCH, W. Studies on character impact odorantes of coffee brews. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 44, p. 537-543, 1996.

- SHE, M. HWANG, S. T. Concentration of dilute flavor compounds by pervaporation: permeate pressure effect and boundary layer resistance modeling. **Journal of Membrane Science**, v. 236, p. 193–202, 2004.
- SHE, M., HWANG, S.T. Recovery of key components from real flavor concentrates by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, 279 (1-2), p. 86-93, 2006.
- SVANG-ARIYASKUL, A. **Pervaporation Dehydration of Isopropanol by Using Chitosan Based Membranes**. University of Waterloo. Dept. of Chemical Engineering. University of Waterloo, 2005.
- TAKÁCS, L., VATAI, G., KORÁNY, K., 2007. Production of alcohol free wine by pervaporation. **Journal of Food Engineering**.v. 78, p. 118-125, 2007.
- TAN, S.; LEI, L.; XIAO, Z.; WU, Y.; ZHANG, Z. Pervaporation of alcoholic beverages—the coupling effects between ethanol and aroma compounds. **Journal of Membrane Science**, v. 264, p. 129 - 136, 2005.
- TRIFUNOVIĆ, O.; LIPNIZKI, F.; TRÄGÅRDH, G. The influence of process parameters on aroma recovery by hydrophobic pervaporation. **Desalination**, v. 189, p. 1–12, 2006.
- VANE, L. M.; ALVAREZ, F. R.; GIROUX, E. L. Reduction of concentration polarization in pervaporation using vibrating membrane module. **Journal of Membrane Science**, v. 153, p. 233 – 241, 1999.
- VARNAM, A. H.; SHUTHERLAND, J. P. **Beverages: technology, chemistry and microbiology**. Springer-Science+Business Media, B. V. Chapman & Hall, UK, 1994, p. 191 – 255.
- YEOM, C. K.; KIM, H. K.; RHIM, J. W. Removal of trace VOCs from water through PDMS membranes and analysis of their permeation behaviors. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 73, p. 601-611, 1999.
- WESCHENFELDER, T. A.; LANTIN, P.; VIEGAS, M. C.; CASTILHOS, F.; SCHEER, A. P. Concentration of aroma compounds from an industrial solution of soluble coffee by pervaporation process. **Journal of Food Engineering**, v. 159, p. 57-65, 2015.

ZHOU, M.; PERSIN, M.; SARRAZIN, J. Methanol removal from organic mixtures by pervaporation using polypyrrole membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 117, p. 303-309, 1996.

ZUIM, D. R. **Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel**. 154 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ZUIM, D. R.; CARPINÉ, D.; DISTLER, G. A. R.; SCHEER, A. de P.; IGARASHIMAFRA, L.; MAFRA, M. R. Adsorption on two coffee aromas from synthetic aqueous solution onto granular activated carbon derived from coconut husks. **Journal of Food Engineering**, v. 104, p. 284–292, 2011.