

UFRRJ

**INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

DISSERTAÇÃO

**Recuperação dos Componentes de Aroma do Café por
Pervaporação**

André von Randow de Assis

2006



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DE ALIMENTOS**

**RECUPERAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS COMPONENTES DO
AROMA DO CAFÉ POR PERVAPORAÇÃO**

ANDRÉ VON RANDOW DE ASSIS

Sob a Orientação de
Lourdes Maria Corrêa Cabral

e Co-orientação de
Sérgio Henriques Saraiva

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Magister Scientiae** em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Área de Concentração em Tecnologia de Membranas

Seropédica, RJ
Fevereiro de 2006

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS**

ANDRÉ VON RANDOW DE ASSIS

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, área de Concentração em Tecnologia de Membranas, como requisito parcial para obtenção do grau de **Magister Scientiae** em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 13/02/2006.

Dr.^a Lourdes Maria Corrêa Cabral – Embrapa Agroindústria de Alimentos
(Orientador)

Dr. Sérgio Henriques Saraiva – Embrapa Café
(Co-orientador)

Prof. Cristiano Piacsek Borges - COPPE/UFRJ

Dr. Humberto Ribeiro Bizzo – Embrapa Agroindústria de Alimentos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	2
2.1. Café	2
2.2. Processos de Separação com membranas	6
2.3. Pervaporação	11
2.3.1. Princípio	11
2.3.2. Parâmetros que afetam o processo	17
2.3.3. Avaliação do Processo	20
2.3.4. Aplicações	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1. Materiais	24
3.2. Preparo das amostras	24
3.3. Processo de Pervaporação	24
3.4. Métodos analíticos	26
3.4.1. Extração por SPME	26
3.5. Extração por solvente	27
3.6. Índice de Retenção	28
3.7. Análise sensorial	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1. Caracterização da membrana com água:	29
4.2. Avaliação preliminar	29
4.3. Efeito da temperatura e do tipo de membrana na pervaporação de bebida de café	35
5. CONCLUSÃO	44
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45
ANEXO I	53
ANEXO II	54

RESUMO

ASSIS, André von Randow de. **Recuperação dos componentes do aroma de café por pervaporação**, Seropédica, 2000. (Dissertação, Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos).

Atualmente, o Brasil é o maior produtor mundial de café com uma participação de 30% do mercado internacional e o segundo mercado consumidor. Um grande número de componentes voláteis são responsáveis pelo aroma do café torrado, conferindo à bebida de café um aroma bastante agradável que atrai aos consumidores. A pervaporação é um processo de separação por membranas no qual misturas líquidas são fracionadas pela vaporização parcial de seus componentes através de uma membrana densa de permeabilidade seletiva. A pervaporação apresenta como vantagens, quando comparada a processos de extração convencionais como a extração a vapor ou com solvente, a não utilização de solventes durante a extração bem como a possibilidade de operação em temperaturas mais amenas, evitando a degradação de componentes termossensíveis da matéria-prima e reduzindo custos de energia. Este processo pode ser utilizado na recuperação e concentração de componentes voláteis de aromas de bebidas. Este trabalho teve como objetivo estudar a pervaporação da bebida de café, com a obtenção de um extrato concentrado, utilizando duas membranas planas distintas, poli (dimetilsiloxano) (PDMS) e copolímero de etileno-propileno e dieno (EPDM) em 3 temperaturas (25°C, 35°C e 45°C). Para avaliar o desempenho do processo foram calculados o fluxo total permeado e o fator de enriquecimento de alguns componentes permeados. O perfil aromático da bebida de café foi obtido através de cromatografia gasosa aliada a espectrometria de massa (CG-MS), sendo utilizados dois métodos de extração (microextração em fase sólida e extração por solvente). O fluxo total permeado para a membrana de PDMS foi maior do que o da membrana de EPDM, observando-se um efeito positivo com o aumento da temperatura. Em ambas as membranas este efeito seguiu a equação de Arrhenius. A membrana de EPDM apresentou maior fator de enriquecimento do que a membrana de PDMS, sendo mais seletiva na extração dos componentes do aroma. Foi possível identificar por cromatografia 69 componentes pertencentes ao café. Os resultados experimentais revelaram que a membrana de EPDM apresentou melhor desempenho no processo de pervaporação do que a membrana de PDMS e sugerem que é possível recuperar e concentrar componentes do aroma da bebida de café por esta tecnologia de membranas.

Palavras chave: Pervaporação, aroma, membrana, café.

ABSTRACT

ASSIS, André von Randow de. **Recovery of coffee aroma compounds by pervaporation process**, Seropédica, 2000. (Thesis, Master in Food Science and Technology).

At present, Brazil is the first world coffee producer sharing 30% of the international producer market and occupies second rank of the consumer market. Pervaporation is a membrane separation process where liquid mixtures are fractionated due to partial vaporization of its components through a dense selective membrane. Pervaporation is more advantageous than traditional processes, such as solvent or vapour extractions, due to the possibility of operating without solvents and at moderate temperatures, thus avoiding the degradation of termosensible compounds and reducing energy consumption costs. This process can be used to the recovery and concentration of volatile components from beverage aroma. This work had as objective to study the pervaporation of coffee beverage in order to obtain a natural concentrated extract, using two different flat sheet membranes, polydimethylsiloxane (PDMS) and ethylene propylene diene terpoly-mer (EPDM), at three temperatures (25°C, 35°C and 45°C). Total permeate flux and the enrichment factor of some compounds were calculated for evaluating the process performance. The aromatic profile of the coffee beverage was determined by gas chromatography and mass spectrometry (GC-MS). Two extraction methods (solid phase micro extraction and solvent extraction) were used before chromatographic analysis. PDMS membrane exhibited a higher permeate flux when compared to EPDM membrane. Increasing the temperature resulted in a positive effect on the permeate flux, according to the Arrhenius equation. The EPDM membrane presented higher enrichment factors, being more selective for extraction of the aroma compounds. Through GC-MS there were identified 69 components of the coffee beverage. Experimental results showed that pervaporation process is a membrane technology able to recover and to concentrate coffee beverage aroma and that EPDM membrane exhibits a higher performance than PDMS membrane during such a process.

Key-words: Pervaporation, aroma, membrane, coffee.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o Brasil é o maior produtor mundial de café, com uma participação superior a 30% de mercado e uma produção anual superior a 30 milhões de sacas. É também o maior exportador e o segundo maior mercado consumidor, perdendo apenas para os Estados Unidos. Entretanto, estima-se que já no ano de 2010 ele supere os EUA no consumo. Em relação ao consumo per capita, o Brasil mostra-se inferior a vários países europeus. Este fato está levando os produtores e a indústria cafeeira a investirem no desenvolvimento de novos produtos de café objetivando elevar o consumo per capita nacional (IOC, 2005).

Os processos de separação por membranas têm sido utilizados nas mais diversas áreas e em diferentes aplicações como na purificação de enzimas, na concentração de leite, no tratamento de água, na hemodiálise, etc. Dentre os processos existentes podemos citar a microfiltração, a ultrafiltração, a diálise, a osmose inversa entre outros.

A pervaporação vem sendo apontada por muitos autores como um processo bastante atrativo para a recuperação de compostos voláteis de misturas líquidas. Vários estudos vêm sendo realizados ao longo dos últimos anos associando a pervaporação à remoção e concentração de aromas de bebidas.

A pervaporação é um processo de separação por membrana no qual uma mistura líquida permeia através de uma membrana, passando em seguida à fase vapor. A força motriz para o processo é o gradiente de pressão parcial dos componentes ao longo da membrana (NEEL, 1991).

Quando comparada a outros processos tradicionais de recuperação de aroma, tais como o arraste a vapor, a extração por solventes ou a extração supercrítica, a pervaporação apresenta como vantagens a não utilização de solventes, a operação em condições amenas de temperatura e pressão e o uso de sistemas compactos e modulares. Estas características conferem a este processo um menor custo de operação e melhor qualidade do produto final, tendo em vista a não degradação térmica e a não contaminação do alimento por solventes orgânicos (VAN HOOFF *et al.*, 2004).

A associação da pervaporação com o café é bastante atrativa quando se observa o agradável aroma deste produto. A extração do seu aroma por pervaporação pode resultar no desenvolvimento de novos produtos com o aroma concentrado de café, tais como bombons, snacks, biscoitos e bebidas, ou mesmo na melhoria da qualidade das bebidas de café e de café solúvel, através da reincorporação do aroma nestes produtos.

A Embrapa Agroindústria de Alimentos vem estudando a aplicação da pervaporação para a recuperação de aromas de frutas, e os resultados demonstram a potencialidade deste processo para a obtenção de concentrados aromáticos naturais. Por outro lado, a obtenção de novos produtos com aroma e sabor de café tem sido alvo de interesse setor agroindustrial do café e tem sido levantado como uma demanda de alta prioridade pelo CNP&D/Café.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi utilizar a pervaporação para extrair e concentrar compostos aromáticos representativos da bebida de café.

Os objetivos específicos foram:

- Comparar o desempenho de duas membranas distintas (EPDM e PDMS).
- Avaliar o efeito da temperatura sobre o fluxo total permeado nas duas membranas.
- Caracterizar e quantificar os componentes aromáticos nos concentrados obtidos por cromatografia gasosa e espectrometria de massa.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Café

No Brasil, o café está presente em muitos lares e em locais de trabalhos, sendo considerado uma bebida tradicional e o símbolo da hospitalidade em várias regiões.

No comércio internacional, os grãos de café não-torrados perdem importância apenas para o petróleo (ANGELUCCI, 1976; TRUGO *et al.*, 2000). O cultivo e a produção industrial de café geram empregos e divisas que as tornam uma atividade fundamental do ponto de vista econômico (DE MARIA *et al.*, 1999).

A planta de café é originária da Etiópia, centro da África, onde ainda hoje faz parte da vegetação natural. Foi a Arábia a responsável pela propagação da cultura do café. O nome café não é originário da Kaffa, local de origem da planta, e sim da palavra árabe “qahwa”, que significa vinho. Por esse motivo, o café era conhecido como "vinho da Arábia" quando chegou à Europa no século XIV. No Brasil, o café foi cultivado pela primeira vez em 1727, trazido da Guiana Francesa pelo Sargento-Mor Francisco de Mello Palheta a pedido do governador do Maranhão e Grão Pará. Devido às condições climáticas favoráveis, o cultivo de café se espalhou rapidamente (ABIC, 2005). Em 1825, já se produziam 200.000 sacas de 60 quilos por ano e em 1850 a produção era de 3 milhões de sacas/ano. Atualmente, o Brasil é o maior produtor mundial de café (IOC, 2005).

A espécie de café mais usada comercialmente é a Arábica (*Coffea arabica*) (IOC, 2005) uma vez que apresenta um produto de qualidade superior, possuindo desta forma maior valor comercial (SOUZA *et al.*, 2004). Outra espécie também cultivada é a Robusta/Conillon (*Coffea canefora*) sendo mais utilizada na formulação de “blends” e na produção de café solúvel, pois apresenta maior teor de sólidos solúveis (CLARKE & MACRAE, 1989).

Segundo pesquisa recente divulgada pela CONAB (2005), a produção estimada de café beneficiado para a safra 2005/2006 no país é de 33,3 milhões de sacas. Em relação à safra anterior (2004/2005) de 39,27 milhões de sacas, a pesquisa aponta para uma redução de 15,1% ou 5,94 milhões de sacas. O café arábica, com produção de 24,25 milhões de sacas e participação de 72,8% na produção total do país, apresenta uma redução de 23,5% ou 7,47 milhões de sacas. Tal redução decorre não apenas em função da biannualidade da produção cafeeira, mas também ao clima desfavorável nas principais regiões produtoras, principalmente nos últimos meses de 2004, quando ocorreram chuvas excessivas. Diferentemente do arábica, o café robusta com produção de 9,1 milhões de sacas, apresenta acréscimo sobre a safra passada de 20,1%, ou 1,5 milhão de sacas. Este resultado é creditado às condições climáticas favoráveis, principalmente no Espírito Santo, maior produtor deste tipo de café.

Minas Gerais lidera a produção total brasileira com uma participação de 47,0%, seguido do Espírito Santo, com 8,2 milhões (25,5%), São Paulo, com 3,2 milhões (9,7%) e Rondônia, com 1,7 milhões de sacas (5,2%). Bahia e Paraná ocupam a quinta e a sexta colocação, com uma colheita de 1,7 e 1,4 milhões de sacas, respectivamente (Figura 1).

**Produção de Café - Safra 2005/2006
Participação % por U.F.**

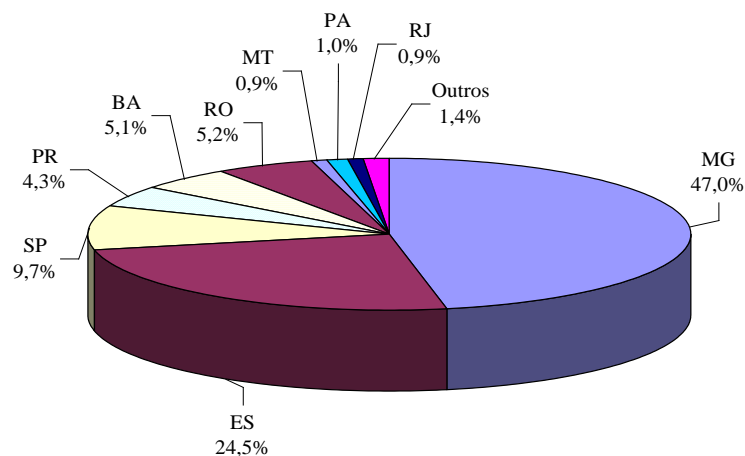


Figura 1 - Produção de café – Safra 2005/2006 – participação percentual dor unidade federativa. Fonte: CONAB (2005).

Apesar da queda de produção da safra atual, o Brasil continua como o principal produtor mundial de café com produção de 33 milhões de sacas de café, o que representa uma participação superior a 30% de mercado. Os dez maiores produtores de café são Brasil, seguido pela Colômbia, Vietnã, Indonésia, Etiópia, Índia, México, Peru, Guatemala e Honduras, sendo que a produção brasileira é três vezes superior à produção colombiana (Tabela 1).

Tabela 1 - Produção Mundial de Café.

Produção Mundial	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Brasil	32.734	34.100	30.726	48.480	28.820	38.667
Colômbia	9.399	10.532	11.999	11.889	11.097	11.500
Vietnã	11.631	14.775	13.133	11.555	15.230	9.900
Indonésia	5.772	6.978	6.833	6.785	6.464	6.488
Etiópia	3.505	2.768	3.756	3.693	3.874	5.000
Índia	5.508	4.526	4.970	4.676	4.491	4.850
México	6.219	4.815	4.200	4.000	4.550	3.867
Peru	2.663	2.596	2.749	2.900	2.616	3.455
Guatemala	5.120	4.940	3.669	4.070	3.610	3.450
Honduras	2.985	2.667	3.036	2.497	2.968	2.750
Total	116.150	115.709	107.698	123.162	104.666	112.031

Fonte: IOC (2005).

A Associação Brasileira da Indústria de Café (ABIC, 2005) divulgou recentemente dados que indicam um aumento acentuado do consumo de café entre os brasileiros. As vendas das empresas torrefadoras cresceram 12,2% no período de maio de 2004 a abril de 2005, em comparação ao mesmo período de 2003 a 2004. O levantamento conclui que os brasileiros já estão consumindo 15,5 milhões de sacas/ano, um crescimento de 3,7% em relação ao último período de apuração da ABIC, que foram os 12 meses encerrados em outubro de 2004. Já a Organização Internacional do Café (IOC) estimou que o consumo mundial, em 2004, cresceu somente 1,4%, o que revela um crescimento significativo do consumo nacional quando comparado com crescimento do consumo mundial. No período de 1990 a 2005, o consumo nacional de café subiu de 8,2 milhões de sacas para 15,5 milhões, o que representa um aumento de 89,0%, sendo que a meta brasileira para 2006 é que o consumo nacional atinja 16 milhões de sacas.

Estes dados consolidam o Brasil como o segundo maior consumidor mundial de café, atrás apenas dos EUA. Estima-se que o consumo de café no mercado interno deverá ser de 21 milhões de sacas de 60 quilos em 2010, superando o volume de 19,5 milhões de sacas dos Estados Unidos, maior consumidor mundial.

Embora o Brasil seja o segundo maior consumidor mundial de café, o seu consumo per capita é bem inferior aos padrões europeus. Os países ricos consomem mais café do que aqueles com renda menor. O maior consumo de café também pode estar relacionado às baixas temperaturas como no norte da Europa. A Finlândia lidera o ranking, seguida pela Suécia, Noruega e a Dinamarca. Os EUA, com uma demanda anual de 18 milhões de sacas de 60 kg, destacam-se como o maior consumidor, contudo o consumo per capita é de apenas 4,4 kg/hab/ano. A ABIC estima o consumo per capita brasileiro entre 4,6 kg e 4,7 kg em 2010, ante os 4,4 kg consumidos atualmente pelos Estados Unidos.

A bebida de café possui um aroma bastante agradável que atrai aos consumidores. O processo de fabricação do café torrado é determinante na qualidade e conseqüentemente, no aroma do produto final. Na torra, o uso da temperatura resulta em transformações físicas e químicas nos grãos, promovendo a liberação de dióxido de carbono e outros produtos voláteis resultantes do processo de pirólise. Estes compostos serão responsáveis pelo aroma e sabor do café torrado. O grau de torra torna-se, portanto, um fator fundamental na característica final do café torrado, podendo variar entre uma torra clara, média a até uma torra mais escura (CLARKE, 1985; DELLA MODESTA, 1999).

Um grande número de componentes voláteis são responsáveis pelo aroma do café torrado. A partir da década de 60, com o advento da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM), houve um grande avanço na identificação de compostos voláteis de café sendo que atualmente cerca de mil componentes já foram dectados (DE MARIA *et al.*, 1999). Diversos trabalhos foram realizados com o objetivo de determinar estes compostos utilizando-se cromatografia gasosa (DE MARIA *et al.*, 1996a, 1996b; BICCHI *et al.*, 1997; AMSTALDEN *et al.*, 2001; MAEZTU *et al.*, 2001; NASCIMENTO *et al.*, 2003).

SARRAZIN *et al.* (2000) compararam cinco métodos diferentes de extração de aroma de café (extração supercrítica com dióxido de carbono, simultânea destilação e extração, extração sobre pressão, arraste à vapor d'água e com solvente orgânico). Os resultados das análises sensoriais dos extratos mostraram que o arraste à vapor d'água foi o que apresentou o melhor resultado.

Os estudos demonstram uma grande complexidade e variedade de compostos voláteis presentes no café. A Tabela 2 apresenta a quantidade desses componentes relatados em literatura.

Tabela 2 – Compostos voláteis heterocíclicos do café.

Classe do composto	Quantidade
Ácidos Carboxílicos	28 ^{1,3}
Álcoois	24 ^{1,3}
Aldeídos	37 ^{1,3}
Aminas	17 ¹
Anidridos	3 ¹
Cetonas	85 ^{1,3}
Compostos Sulfurados	100 ^{1,2,3}
Esteres	33 ^{1,3}
Fenóis	49 ^{1,3}
Furanos	126 ^{2,3}
Hidrocarbonetos	80 ^{1,3}
Lactonas	9 ¹
Oxazóis	35 ^{2,3}
Pirazinas	86 ^{2,3}
Piridinas	20 ^{2,3}
Outras bases (quinoxalinas, indol)	52 ^{2,3}
Pirróis	66 ^{2,3}

Fonte: DE MARIA *et. al.* 1999¹; TRUGO *et al.*, 2000²; GROSCH, 2001³.

O teor dos componentes voláteis é função da matéria-prima utilizada, do processamento a que foi submetido o café verde, do grau de torra, da moagem e do procedimento usado no preparo da bebida e, desta forma, pode ser utilizado como um indicador do efeito destas variáveis (SEMMELROCH & GROSCH, 1996).

O perfil sensorial da bebida de café é definido pela mistura dos vários compostos que a compõe.

Os parâmetros sensoriais percebidos pelos consumidores e que definem a bebida de café são referidos por vários termos como atributos e características. A seleção dos atributos pode ser relacionada com as propriedades químicas dos mesmos (DELLA MODESTA, 1994). SEMMELROCH & GROSCH (1995) associaram diversos compostos presentes no aroma de café a vários atributos, como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3 – Associação dos componentes voláteis do café com o atributo do aroma.

Componente	Atributo	Componente	Atributo
Acetaldeído	Frutal, pungente	2-Furfuriltiol	Assado
Metanotiol	Pútrido, repolhoso, sulfuroso	Dimetiltrisulfeto	Repolhoso
Propanal	Frutal	1-Octen-3-ona	Cogumelo
Metilpropanal	Frutal, malte	3-Mercapto-3-metilbutilformato	Assado
2,3-Butanodiona	Amanteigado	2-etil-3,5-dimetilpirazina	Terra, assado
3-Metilbutanal	Malte	Guaiacol	Fenólico, queimado
2-Metilbutanal	Malte	2,3-Dietil-5-metilpirazina	Terra
2,3-Pentanodiona	Amanteigado	2-Isobutil-3-metoxipirazina	Verde, terra
3-Metilbutenotiol	2- Raposa, furão	4-Etilguaiacol	Fenólico, picante
2-Metil-3-furanotiol	Carne fervida	4-Vinilguaiacol	Fenólico, picante
Metional	Batata fervida	(E)- β -Damascenona	Mel, frutal

Fonte: SEMMELROCH & GROSCH, 1995.

A 2-etil-3,5-dimetilpirazina e a 2,3-dietil-5-metilpirazina são compostos que apresentam o atributo “terroso” e estão presentes em bebidas de cafês Arábica e Robusta, porém em maior quantidade na bebida de café Robusta onde foram encontrados nas concentrações de 35,2 $\mu\text{g/L}$ e 9,3 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. Os compostos guaiacol, 4-etilguaiacol e 4-vinilguaiacol também estão presentes em maior concentração na bebida de café Robusta, (1230 $\mu\text{g/L}$, 5380 $\mu\text{g/L}$ e 635 $\mu\text{g/L}$, respectivamente) sendo responsáveis pelo odor de fumaça fenólica. Por outro lado, a 2,3-butanodiona e a 2,3-pentanodiona, que são responsáveis pelo odor amanteigado, foram observados nas concentrações de 2750 $\mu\text{g/L}$ e 1570 $\mu\text{g/L}$, respectivamente, na bebida de café Arábica (SEMMELROCH & GROSCH, 1996).

2.2. Processos de Separação com membranas

Membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases. A fase que atravessa a membrana denomina-se permeado, enquanto que a fração retida é denominada retido ou concentrado (HABERT *et al.*, 2000).

O desenvolvimento dos processos de separação por membranas e suas aplicações industriais podem ser considerados relativamente recentes, principalmente levando-se em conta que fenômenos envolvendo membranas vêm sendo estudados há mais de um século. Entretanto, devido aos avanços tecnológicos ocorridos nos últimos

30 anos, os processos de separação por membranas têm-se tornado cada vez mais importantes, com aplicações nas mais diversas áreas (NELL, 1991).

As membranas apresentam uma série de vantagens quando comparada com as técnicas clássicas de separação:

- *Economia de Energia:* Os processos de separação por membranas, em sua grande maioria, promovem a separação sem que ocorra mudança de fase, operando em condições amenas de temperatura e pressão, o que significa uma economia de energia, principalmente, se comparado aos processos tradicionais como destilação, evaporação, criogenia e outros.
- *Simplicidade de Operação:* Ao contrário dos demais processos de separação, os processos com membranas possuem a vantagem de serem bastante simples e compactos. Os sistemas são modulares, o que lhes confere maior flexibilidade operacional e de projeto.
- *Qualidade do Produto Final:* Na produção de sucos concentrados e no processamento de alimentos, a utilização de membranas permite a obtenção de produtos com melhor qualidade sensorial já que elimina o uso do calor que altera fortemente as características sensoriais dos alimentos. O uso de calor promove mudanças químicas que ocorrem devido à degradação térmica, reação de Maillard ou oxidação provocada pelo aquecimento (PEREIRA et al., 2005b).

As membranas sintéticas surgiram como uma tentativa de se imitar as membranas naturais, em particular quanto a suas características únicas de seletividade e permeabilidade. Inicialmente, estas membranas 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, 1991).

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes estruturas. De um modo geral, elas podem ser classificadas em duas grandes categorias: *densas* e *porosas*. Ambas as membranas também podem ser classificadas como isotrópicas ou anisotrópicas, de acordo com a sua morfologia. As primeiras possuem propriedades estruturais constantes em toda a sua espessura, enquanto que nas anisotrópicas, essas propriedades variam (Figura 2).

Dois tipos de parâmetros são normalmente empregados para se caracterizar membranas: parâmetros de natureza morfológica e parâmetros relativos às suas propriedades de transporte. No caso de membranas porosas, características como a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura representam parâmetros morfológicos relevantes. Para as membranas densas, as características físico-químicas do polímero utilizado, bem como a espessura do filme polimérico são parâmetros importantes.

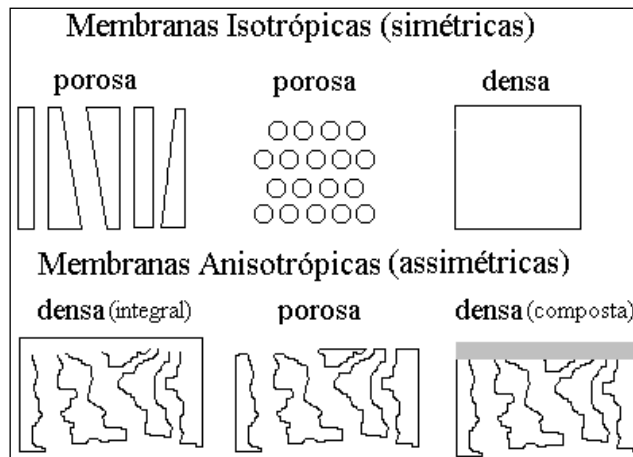


Figura 2 - Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas. Fonte: HABERT *et al.*, 2000.

Em geral, as membranas são acondicionadas em módulos de geometria definida (BÉLIARD & MAFART, 1994). Alguns aspectos importantes devem se levados em consideração na escolha de um módulo, como o custo de fabricação do módulo, densidade de empacotamento, a facilidade de limpeza e o custo efetivo de troca da membrana (SMITHA *et al.* 2004). Os tipos mais comuns de módulos utilizados são: quadro e placas, fibras-ocas, espiral, tubulares e fibras capilares (PENG *et al.*, 2003; BAKER, 1991a).

- Módulo Tubular

O módulo é formado por um feixe de tubos paralelos, de paredes rígidas, porosas ou furadas. O líquido circula pelo interior dos tubos e o permeado passa através dos poros e é coletado por um segundo tubo concêntrico. Este módulo tem a vantagem de ser facilmente desmontável e ser de fácil limpeza, pois permite retirar individualmente os tubos. O módulo apresenta também uma perda de carga pequena permitindo uma velocidade de circulação elevada do fluido com que se trabalha, evitando a formação de depósitos no tubo.

- Módulo Quadro e Placas

O módulo quadro e placas tem diversas variedades empregadas na indústria. A mais comum consiste em placas delgadas recobertas em ambas as faces pela membranas e seladas nas bordas para impedir vazamentos. A montagem pode ser horizontal ou vertical. Como desvantagem, este módulo proporciona uma maior formação de depósitos nas placas.

- Módulo de Fibras-Ocas

Através de técnicas de extrusão tornou-se possível a produção de fibras extremamente finas e de diâmetros reduzidos. Estes tubos ficam acomodados no interior de um cartucho cilíndrico. O fluido afluente, sob alta pressão, corre sobre a superfície interna das fibras. O fluido permeado que escoar para fora, através da parede destas fibras, é coletado como produto. A grande vantagem deste sistema é possuir a maior área de membrana por unidade de volume, apresentando uma excelente produtividade.

Os processos de separação por membranas tem como base o princípio de que os componentes de misturas líquidas ou gasosas, de acordo com suas características moleculares, atravessem seletivamente uma membrana, em certas condições operacionais. Assim, em função das características da membrana utilizada e do tipo de força motriz aplicada, é possível identificar os diferentes processos de separação com membranas.

A Tabela 4 relaciona os principais processos comerciais de separação por membranas, a força motriz e exemplos típicos de aplicação, em cada caso.

Tabela 4 - Processos de separação por membranas.

Processo	Força Motriz	Material Retido	Material Permeado	Aplicações
Microfiltração (MF)	Diferença de pressão (0,5 – 2 atm)	Material em suspensão, bactérias Massa molar >500.000	Água e sólidos dissolvidos	Esterilização Bacteriana Clarificação de vinhos e cervejas
Ultrafiltração (UF)	Diferença de pressão (1 – 7 atm)	Colóides, Macromoléculas Massa molar > 5.000	Água, sais solúveis de baixa massa molar	Recuperação de pigmentos Recuperação de óleos
Nanofiltração (NF)	Diferença de pressão (5 – 25 atm)	Moléculas de massa molar média 500 < MM < 2000	Água, sais e moléculas de baixa massa molar	Purificação de enzimas Bioreatores a membrana
Osmose Inversa (OI)	Diferença de pressão (15 – 80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água	Dessalinização de águas Concentração de suco de frutas
Diálise (D)	Diferença de concentração	Moléculas de MM >5000	Íons e orgânicos de baixa massa molar	Hemodiálise – Rim Artificial Recuperação de NaOH
Eletrodiálise (ED)	Diferencial de potencial elétrico	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	Concentração de soluções salinas Purificação de águas
Permeação de Gases (PG)	Diferença de pressão parcial	Gás menos permeável	Gás mais permeável	Recuperação de hidrogênio Separação CO ₂ /CH ₄
Pervaporação (PV)	Pressão de vapor	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável	Desidratação de álcoois Recuperação de aromas

2.3. Pervaporação

A pervaporação é um processo de separação por membranas em que os componentes de misturas líquidas são fracionados devido a sua vaporização parcial através de uma membrana densa de permeabilidade seletiva (NEEL, 1991).

Esta técnica foi primeiramente descrita por Kober em 1917 (KOBBER apud NEEL, 1991) que observou a permeação e posterior evaporação da água contida em uma saco de nitrato de celulose, nomeando então este fenômeno de pervaporação. O primeiro estudo sistemático somente foi realizado por Binning, Lee e colaboradores no início da década de 50 (BINNING *et al.* apud BAKER, 1991b) que estudaram o processo de separação de componentes de misturas orgânicas. Entretanto, embora as pesquisas tenham sido desenvolvidas durante anos e resultando em várias patentes, este processo não foi comercializado, pois naquela época a tecnologia de fabricação de membranas não permitia a produção de membranas e módulos com desempenho suficientemente eficiente para se ter um processo comercial competitivo.

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 (PENG *et al.*, 2003), tornando-se economicamente viável a implementação de sistemas de pervaporação. Desde então, mais aplicações para a pervaporação têm surgido na indústria química, porém esta é ainda uma técnica de separação emergente na indústria de alimentos.

No ano de 1982 a companhia alemã G.F.T. implantou no Brasil, no estado de São Paulo, uma unidade visando a produção de álcool anidro (KARLSSON & TRÄGÅRDH, 1996). Uma das grandes aplicações da pervaporação na indústria é na desidratação de soluções alcoólicas com a separação de misturas azeotrópicas utilizando membranas hidrofílicas onde a pervaporação aponta vantagens econômicas em relação ao processo de destilação.

2.3.1. Princípio

Na pervaporação, uma corrente líquida (alimentação) é circulada em contato com a superfície de uma membrana (NEEL, 1991). Ao contrário de outros processos que utilizam membranas, na pervaporação ocorre mudança de fase, obtendo-se duas frações: um permeado na fase vapor e uma corrente retida pela membrana na fase líquida (KARLSSON & TRÄGÅRDH, 1996). O processo de pervaporação é uma tecnologia com membrana em que ocorre mudança de fase quando os componentes da mistura passam de alimentação para o permeado (RUFINO, 1996).

A força motriz da transferência de massa é gerada pelo gradiente de potencial químico devido à diferença de concentração dos componentes entre os lados da alimentação e do permeado (BAUDOT *et al.*, 1999). A diferença de concentração pode ser mantida principalmente por dois modos diferentes (Figura 4): (a) pelo uso de uma bomba de vácuo ou (b) pelo uso de gás inerte de arraste no lado do permeado (BÖRJESSON *et al.*, 1996; KARLSSON & TRÄGÅRDH, 1996). O processo a vácuo é o mais utilizado na pervaporação e em ambos os modos de operação há a redução da pressão parcial no lado do permeado sendo o vapor permeado recolhido em um condensador que em laboratório geralmente fica imerso em nitrogênio líquido.

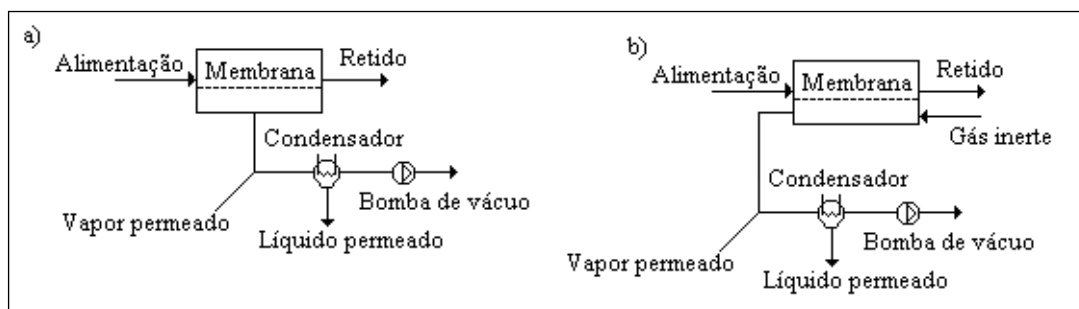


Figura 3 - Processos de operação: (a) uso de vácuo e (b) uso de gás de arraste

LIPNIZKI & FIELD (2001) concluíram em seus estudos que tanto o vácuo quanto o gás de arraste poderiam ser utilizados em módulos de fibra oca.

Do ponto de vista industrial, o uso do gás de arraste, em geral, oferece um menor consumo bruto de energia quando comparado com o uso do sistema a vácuo. Entretanto, a operação com vácuo é sistematicamente preferido quando se leva em conta a necessidade de recuperação de componentes puros (VALLIERES & FAVRE, 2004).

No processo de pervaporação utiliza-se membranas isotrópicas densas ou membranas anisotrópicas com pele densa, integrais ou compostas.

Dependendo do material constituinte da membrana usada em um processo de pervaporação de uma mistura orgânico-água, a aplicação pode ser direcionada para a remoção preferencial da água (desidratação) ou para a remoção ou enriquecimento de substâncias orgânicas (BÖDDEKER & BENGTON, 1991). Membranas constituídas por polímeros hidrofílicos, como o álcool polivinílico (PVA) ou o acetato de celulose, favorecem a permeação de água, entretanto polímeros hidrofóbicos, como poli(dimetilsiloxano) (PDMS), favorecem a permeação de substâncias orgânicas. (KARLSSON & TRÄGÅRDH, 1996). A Tabela 5 apresenta algumas membranas utilizadas na pervaporação.

Tabela 5 – Membranas utilizadas na pervaporação.

Membrana hidrofílica	Referência	Membrana hidrofóbica	Referência
PVA/PAN	LI <i>et al.</i> , 2002; SOMMER & MELIN; 2004	PEBA	RAJAGOPALAN & CHERYAN, 1995; SAMPRAPIBOON <i>et al.</i> , 2000b; SOUCHON <i>et al.</i> , 2002 BÖRJESSON <i>et al.</i> , 1996; SOHN <i>et al.</i> , 2000, SAMPRANPIBOON <i>et al.</i> , 2000a; GALES <i>et al.</i> , 2002; SHE & HWANG, 2005; OHSHIMA <i>et al.</i> , 2005 HUANG <i>et al.</i> , 2002; RUFINO, 2005; MEULEMAN <i>et al.</i> , RUTHERFORD <i>et al.</i> , 2005 BORJESSON <i>et al.</i> , 1996; SAMPRAPIBOON <i>et al.</i> , 2000a; SCHÄFER <i>et al.</i> , 2005
PVA	VAN HOOFF <i>et al.</i> ; 2004; CHEN & CHEN, 1998	PDMS	
		EPDM	
		POMS	

Polímeros: PVA, poli álcool vinílico; PAN, poli(acrilonitrila); PEBA, copolímero em bloco de poliéter e poliamida; PDMS, poli (dimetil siloxano); EPDM, copolímero de etileno-propileno e dieno; POMS, poli(octilmetilsiloxano).

Fundamentalmente, o mecanismo de transferência de massa através da membrana ocorre em três etapas consecutivas (Figura 5): sorção seletiva dos componentes da alimentação na camada superficial da membrana; difusão seletiva através da membrana; dessorção dos componentes no vapor permeado. (NEEL, 1991; BÖRJESSON *et al.*, 1996; KARLSSON & TRÄGÅRDH, 1996).

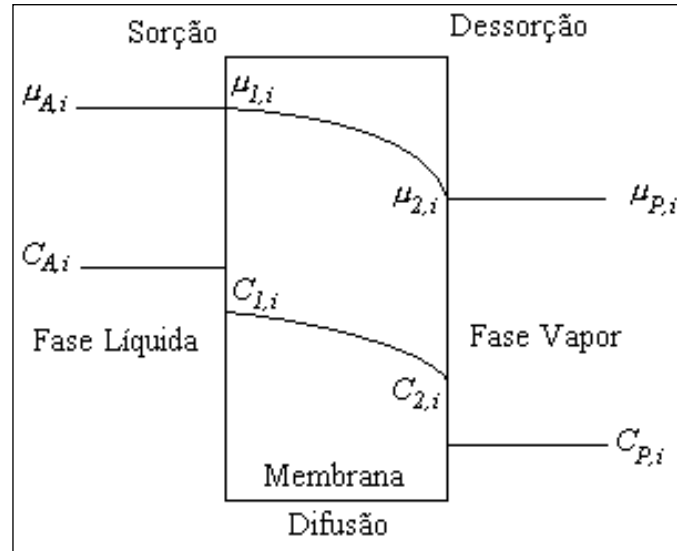


Figura 4 – μ : potencial químico; C: concentração; A: alimentação ; P: permeado. Etapas de transporte na pervaporação. Fonte: HARBET *et al.*, 2000.

Uma das formas de se representar o transporte dos componentes no processo de pervaporação é através da utilização do coeficiente global de transferência de massa K_G (KARLSSON *et al.*; 1995; HUANG *et al.*, 2002). Desta forma o fluxo total do componente i pode ser determinado de acordo com a equação:

$$J_i = K_G (C_{A,i} - C_{P,i}) \quad (1)$$

Onde J_i é o fluxo permeado do componente i e $C_{A,i}$ e $C_{P,i}$ são as concentrações do componente i na alimentação e no permeado, respectivamente. Neste modelo admite-se que K_G inclua as propriedades de transporte e a influência das condições hidrodinâmicas do processo (SHE & HWANG, 2004). O inverso do coeficiente de massa global K_G é a denominada resistência global para a transferência de massa, R_T . (SHEPHERD, 2000):

$$R_T = \frac{1}{K_G} \quad (2)$$

A resistência global é a soma de todas as resistências individuais de cada etapa da pervaporação.

$$R_T = R_L + R_m + R_p \quad (3)$$

Sendo R_L a resistência oferecida pela camada limite na alimentação, R_m a resistência à membrana e R_p a resistência na camada limite do permeado. A equação (3) também representa o modelo das resistências em série que é empregado para descrever

o processo de pervaporação (HUANG *et al.*, 2002), e pode ser escrita na forma dos coeficientes de transferência de massa:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_L} + \frac{1}{K_m} + \frac{1}{K_P} \quad (4)$$

Sendo K_L , K_m e K_P os coeficientes de transferência de massa para a camada limite da alimentação, para a membrana e para a camada limite do permeado, respectivamente.

Em um regime estabelecido, forma-se um gradiente de concentração na camada limite adjacente à superfície da membrana. Desta forma ocorre a redução da concentração dos componentes que permeiam gerando o aumento dos componentes retidos o que leva a uma diminuição da eficiência do processo devido a redução de força motriz para o transporte (RUFINO, 1996). Este fenômeno denomina-se polarização de concentração.

A polarização de concentração é um fenômeno comum em processos de separação por membrana, já que a separação se baseia em uma diferença nas taxas de permeação dos componentes entre a alimentação e o permeado (FENG & HUANG, 1997). A remoção de componentes orgânicos voláteis de solução aquosa por pervaporação é fortemente afetada pela polarização de concentração.

O coeficiente de transferência de massa na alimentação (K_L) pode ser estimado po meio da seguinte correlação de Sherwood de acordo com a equação (5) para escoamento laminar (OLSSON & TRÄGÅRDH, 1999a:

$$Sh = 0.66 \left(Re \frac{D_i}{l} \right)^{0.5} \quad (5)$$

Onde os números adimensionais de Sherwood, Sh , de Reynolds, Re , e de Schmidt, são definidos como:

$$Sh = \frac{K_L d_h}{D_i} \quad (6)$$

$$Re = \frac{\rho v d_h}{\mu} \quad (7)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_i} \quad (8)$$

onde é o d_h o diâmetro hidráulico e D_i o coeficiente de difusão do componente i , l é o comprimento do canal de escoamento, ρ é a densidade do fluido, v é a velocidade de escoamento e μ é a viscosidade.

A polarização de concentração é fortemente dependente da velocidade de alimentação e do diâmetro hidráulico. Um aumento na velocidade da alimentação e uma diminuição do diâmetro hidráulico resultam no acréscimo do coeficiente de transferência de massa da fase líquida, e conseqüentemente um valor menor da resistência da camada limite. Desta forma, nos processos em que se tenha elevada

velocidade e pequenos diâmetros hidráulicos a influência da resistência da camada limite e a polarização de concentração podem ser desprezíveis.

Na pervaporação de misturas diluídas, como é no caso de aromas de suco, a permeação através de uma membrana densa pode ser satisfatoriamente descrita pela lei de Fick (HUANG & RHIM, 1991; KARLSSON *et al.*, 1995; BÖRJESSON *et al.*, 1996), que num processo a temperatura constante se aproxima de ideal e pode ser escrita como:

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (9)$$

Onde J_i é o fluxo permeado do componente i , D_i é o coeficiente de difusão do componente i na membrana, C_i é a concentração do componente i na membrana, x é a posição na membrana, medida a partir do lado da alimentação. Desta forma, dC_i/dx é o gradiente de concentração através da membrana.

O valor do coeficiente de difusão D varia em função da concentração do componente que difunde através da membrana. Geralmente, se admite que a variação de D com a concentração é do tipo exponencial (HUANG & RHIM, 1991):

$$D = D_0 e^{\lambda c} \quad (10)$$

Onde D_0 é o coeficiente de difusão na concentração inicial, λ é o coeficiente de plastificação e c é a concentração do líquido sorvido no polímero.

KARLSSON & TRÄGÅRDH (1993) relataram em seus estudos que o coeficiente de difusão é constante na pervaporação de misturas diluídas orgânico-água. Desta forma, integrando a Equação (9), tem-se:

$$J_i \int_0^L dx = -D_i \int_{C_{1,i}}^{C_{2,i}} dC_i \quad (11)$$

Onde L é a espessura da membrana, $C_{1,i}$ e $C_{2,i}$ são as concentrações do componente i nas superfícies superior e inferior da membrana.

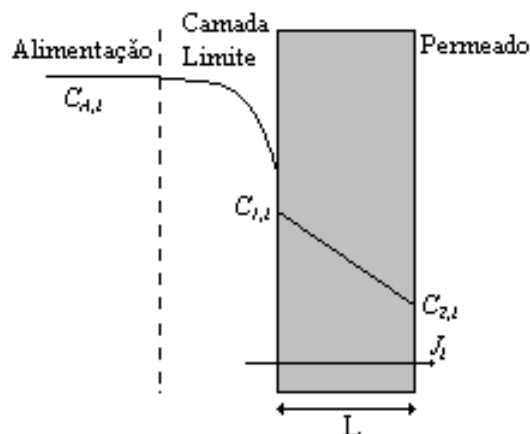


Figura 5 – Transporte através da membrana

Resolvendo a integral obtém-se:

$$J_i = \frac{D_i}{L} (C_{1,i} - C_{2,i}) \quad (12)$$

A concentração $C_{2,i}$ pode ser considerada zero se a pressão na face inferior da membrana for muito pequena, o que se torna verdade com o uso de vácuo no lado permeado da membrana. Simplificando a equação 12, temos:

$$J_i = \frac{D_i}{L} C_{1,i} \quad (13)$$

A concentração $C_{1,i}$ é determinada pela etapa de sorção. Esta etapa pode ser geralmente considerada como um processo de mistura entre um líquido e um polímero e descrita matematicamente. A mistura de líquidos e polímeros é frequentemente um processo complexo devido às interações entre os componentes, o que resulta em uma isoterma de sorção não-linear, (KARLSSON *et al.*, 1995). Entretanto, no caso de soluções aquosas diluídas de misturas orgânico-água a isoterma de sorção apresenta uma relação linear obedecendo a lei de Henry (CASTELLAN, 1986; SCHÄFER *et al.*, 2005; TRIFUNOVIC & TRÄGÅRDH, 2003; KARLSSON & TRÄGÅRDH, 1993).

$$C_{1,i} = S_i C_{A,i} \quad (14)$$

Onde S_i é o coeficiente de sorção na membrana (constante da lei de Henry) e $C_{A,i}$ é a concentração do componente i na alimentação.

Combinando-se as equações (13) e (14) tem-se:

$$J_i = \frac{D_i S_i}{L} C_{A,i} \quad (15)$$

Tendo K_m como o coeficiente de transferência de massa da membrana:

$$J_i = K_m C_{A,i} \quad (16)$$

Logo, fica evidente que:

$$K_m = \frac{D_i S_i}{L} \quad (17)$$

Devido à presença de vácuo no lado permeado da membrana, a resistência R_p é desprezível (SMITHA *et al.*, 2004; TAN *et al.*, 2005). Então:

$$R_p = \frac{1}{K_p} = 0 \quad (18)$$

Substituindo as equações (17) e (18) na equação (4) obtém-se:

$$\frac{1}{K_s} = \frac{1}{K_L} + \frac{L}{D_i S_i} \quad (19)$$

Como o fluxo parcial é dependente dos coeficientes de sorção e de difusão através da membrana, o coeficiente de permeabilidade P_i é o produto destes coeficientes para um componente i (OLSSON & TRÄGÅRDH, 1999b; ISCI *et al.*, 2005).

$$P_i = D_i S_i \quad (20)$$

Substituindo a equação (20) na equação (19):

$$\frac{1}{K_g} = \frac{1}{K_L} + \frac{L}{P_i} \quad (21)$$

De acordo com a equação (1) o fluxo permeado varia linearmente em relação à concentração da alimentação, uma vez que a concentração do permeado tende a zero devido à presença do vácuo. Desta forma, o coeficiente global de transferência de massa pode ser determinado através do coeficiente angular do gráfico obtido do fluxo permeado versus a concentração na alimentação. Da equação (21) observa-se que o coeficiente global de transferência de massa é dependente da espessura da membrana. Logo, variando-se a espessura da membrana pode-se determinar os respectivos coeficientes globais de transferência de massa para cada espessura e, conseqüentemente, as resistências globais de transferência de massa. Traçando-se um gráfico da resistência global de transferência de massa pela espessura da membrana pode-se determinar, de acordo com a equação (21) a resistência de transferência de massa da camada limite (coeficiente linear) e a permeabilidade da membrana (inverso do coeficiente angular) (HUANG *et al.*, 2002).

2.3.2. Parâmetros que afetam o processo

a) Concentração e composição da alimentação:

O parcial de um componente orgânico em uma solução cresce proporcionalmente conforme a sua concentração aumenta (BAUDOT & MARIM, 1996; HUANG *et al.*, 2002; SHE & HWANG, 2005; PEREIRA *et al.*, 2005; SONG *et al.*, 2004; TAN *et al.*, 2005) como definido pela equação (15). Entretanto, devido a sua alta diluição na solução de alimentação, o fluxo total pode não ser afetado com o pequeno aumento da concentração deste componente (PEREIRA *et al.*, 1998; ISCI *et al.*, 2005).

O fluxo permeado aumenta à medida que a permeabilidade dos permeantes dentro da membrana aumenta. Neste sentido, quando os componentes da mistura líquida são sorvidos pela membrana, ocorre um aumento no volume da matriz polimérica, o que facilita o movimento dos permeantes. Entretanto, este aumento de volume reduz o efeito entálpico (interação polímero-penetrante), responsável pela distinção entre os componentes com base na afinidade físico-química com a matriz polimérica. O aumento da concentração total dos permeantes na membrana é denominado inchamento. Em outras palavras, o fluxo dos permeantes através da membrana é dependente de suas concentrações na própria membrana (HARBERT *et al.*, 2000).

MOHAMMADI *et al.* (2005) estudaram o efeito do “inchamento” da membrana com soluções aquosas de etanol e de metanol em membrana de PDMS em função da concentração alcóolica. O grau de “inchamento” na mistura de etanol-água foi maior do que o obtido para a mistura de metanol-água. Os resultados mostraram também que a diferença entre o grau de “inchamento” em ambas as misturas é menor em baixas concentrações de álcool (menor do que 1%). Entretanto, em concentrações maiores que

1% a diferença aumenta ligeiramente com o aumento da concentração de álcool. Isto pode ser atribuído à diferença no tamanho molecular entre o metanol e o etanol. Logo, o aumento do tamanho da molécula do álcool causa um maior “inchamento” na membrana de PDMS.

Um efeito importante na permeação é devido à interação entre os componentes presentes em um meio multicomponente, que podem influenciar de forma positiva ou negativa na taxa de permeação de outro componente (HUANG & RHIM, 1991). A este fenômeno dá-se o nome de fluxo acoplado que pode levar a uma relação não-linear entre o fluxo e a concentração (PEREIRA *et al.*, 2005b). Embora este fenômeno nem sempre seja observado SCHÄFER *et al.* (1999), CASADO *et al.* (2003), SHE & HWANG (2005) e TAN *et al.* (2005) observaram seu efeito quando presente em solução grande quantidade de etanol. ISCI *et al.* (2005) também observaram a presença do efeito de acoplamento em seus estudos realizados com uma mistura ternária de butirato de metila-butirato de etila-água. SHABAN (1996) também observou o fenômeno plastificação e do acoplamento em seus estudos. Devido a ocorrência de acoplamento de fluxo, geralmente não é possível prever a seletividade a partir de medidas obtidas de experimentos de permeação com os componentes puros.

b) Temperatura:

A temperatura afeta todas as etapas de transporte da pervaporação sendo que o fluxo total aumenta em função da temperatura (QUNHUI *et al.*, 1995; KARLSSON *et al.*, 1995; RAJAGOPALAN & CHERYAN, 1995; BOUDOT & MARIN, 1996; HUANG *et al.*, 2002).

De uma forma geral, o fluxo aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura e pode ser expresso de acordo com a equação de Arrhenius (FENG & HUANG, 1996; PENG *et al.*, 2003; SONG *et al.*, 2004; ISIC *et al.*, 2005; MOHAMMADI, *et al.* 2005):

$$J = J_0 e^{\left(\frac{-E_j}{RT}\right)} \quad (22)$$

Onde E_j é a energia de ativação do processo, J_0 é uma constante pré-exponencial, R a constante universal dos gases e T a temperatura.

A energia de ativação (E_j) pode ser considerada como um parâmetro que caracteriza o efeito global da temperatura na permeabilidade da membrana.

Os coeficientes de difusão (D) e de sorção (S) também são dependentes da temperatura e, como o fluxo, podem ser expressos pela equação de Arrhenius (NEEL, 1991; FENG & HUANG, 1996; OLSSON & TRÄGÅRDH, 1999b).

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-E_D}{RT}\right)} \quad (23)$$

$$S = S_0 e^{\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)} \quad (24)$$

Onde E_d é a energia de ativação da difusão, ΔH a entalpia de dissolução e D_0 e S_0 são constantes pré-exponenciais.

Desta forma, a permeabilidade P também pode ser escrita como:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_p}{R T}\right) \quad (25)$$

Sendo, P_0 um fator pré-exponencial onde:

$$P_0 = D_0 \times S_0 \quad (26)$$

E E_p a energia de ativação de permeação, onde:

$$E_p = E_D + \Delta H \quad (27)$$

A energia de ativação E_p pode ser obtida através do coeficiente angular do gráfico do \ln do fluxo permeado obtido em várias temperaturas de processo contra o inverso das temperaturas correspondentes.

A seletividade é fortemente dependente da temperatura e, na maioria dos casos, é observada uma pequena diminuição da seletividade com o aumento temperatura. (NEEL, 1991; RAJAGOPALAN & CHERYAN, 1995; VILLALUENGA & MOHAMMADI, 2000).

c) Pressão do permeado:

O fluxo permeado diminui consideravelmente com a pressão do permeado (RAJAGOPALAN & CHERYAN, 1995; BAUDOUT & MARIN, 1996; SAMPRANPIBOON *et al.*, 2000a; OLSSON *et al.*, 2001; SHE & HWANG, 2004). O gradiente máximo de força motriz é obtido quando a pressão do lado permeado é zero (HUANG & RHIM, 1991).

A seletividade pode ser afetada positivamente ou negativamente com o aumento da pressão do permeado, dependendo da volatilidade dos componentes permeados (HUANG & RHIM, 1991; BAUDOT *et al.*, 1999; RAJAGOPALAN & CHERYAN, 1995; PENG *et al.*, 2003; SHE & HWANG, 2004).

d) Espessura e composição da membrana:

A resistência à transferência de massa é proporcional à espessura da membrana. Desta forma, o fluxo total permeado é inversamente proporcional à espessura (RUFINO, 1996; PENG *et al.*, 2003). Estudos indicam que o fluxo de água aumenta com a diminuição da espessura da membrana (BAKER *et al.*, 1997; HUANG *et al.*, 2002; VILLALUENGA *et al.*, 2005).

Estudos em membranas constituídas de diferentes materiais utilizando componentes do aroma de frutas tropicais mostraram que quando a concentração do soluto orgânico na alimentação é reduzida, é mais vantajoso utilizar membranas com maior seletividade. Por outro lado, quando a concentração na alimentação é alta o suficiente para induzir a separação de fase no permeado após a sua condensação, é mais vantajoso utilizar membranas mais permeáveis como a de PDMS. No caso de sucos de frutas, onde a concentração dos componentes orgânicos é muito pequena, o uso de uma membrana de EPDM, mais seletiva, torna-se mais adequado (PEREIRA *et al.*, 2005a).

e) Velocidade da alimentação:

RUFINO (1996) observou que o coeficiente global de transferência de massa aumenta com a vazão de alimentação. Este comportamento poderia ser explicado pela diminuição da resistência à transferência de massa na camada limite adjacente à superfície da membrana, devido à redução da polarização da concentração.

OLSSON & TRÄGÅRDH (1999a) estudaram a influência da velocidade de alimentação na pervaporação e relataram que para os ésteres estudados (butanoato de etila, acetato de isoamila, acetato de hexila e 2-meil-butanoato de etila), a resistência à transferência de massa na camada limite diminui com o número de Reynolds.

2.3.3. Avaliação do Processo

O desempenho dos processos de pervaporação é geralmente descrito por 3 parâmetros: fluxo, fator de separação e fator de enriquecimento.

O fluxo, J , é definido como a razão de permeado por unidade de área.

$$J = \frac{m}{Axt} \quad (28)$$

Onde m é a massa de permeado obtida durante um processo de tempo t , e A é a área da membrana.

O fator de separação ou seletividade $\alpha_{i/j}$ descreve a separação das substâncias i e j , e é calculado pelas concentrações dos componentes na alimentação C_A e no permeado C_P , de acordo com a equação (29) (BAKER, 1991b; KARLSSON & TRÄGÅRDH, 1996).

$$\alpha_{i/j} = \frac{C_{P,i}/C_{A,i}}{C_{P,j}/C_{A,j}} \quad (29)$$

O fator de enriquecimento β_i (equação 30) é mede a seletividade da membrana e é definido como a razão entre a concentração do componente i no permeado, $C_{P,i}$ e a concentração do componente i na alimentação, $C_{A,i}$. (BÖRJESSON *et al.*, 1996).

$$\beta_i = \frac{C_{P,i}}{C_{A,i}} \quad (30)$$

Substituindo a equação (30) na equação (29) para ambos os componentes i e j e rearrumando a equação, temos:

$$\alpha_{i/j} = \frac{\beta_i}{\beta_j} \quad (31)$$

Desta forma, a seletividade do componente i em relação ao componente j pode ser expressa em função do fator de enriquecimento de ambos os componentes (PEREIRA *et al.*, 2005b; BAKER, 1991b).

2.3.4. Aplicações

VAN HOOFF *et al.* (2004) estudaram alguns processos de desidratação de isopropanol e concluíram que um processo híbrido constituído de destilação seguido por pervaporação utilizando membrana cerâmica seria o mais econômico, com uma diminuição do custo total em aproximadamente 49%, comparado aos outros processos. Em relação ao custo energético, houve uma economia acima de 48%. LI *et al.* (2002) realizaram uma comparação econômica da pervaporação com o processo de destilação industrial na desidratação de benzeno. Seus resultados mostraram que o custo total de operação da pervaporação é cerca de 30% menor do que o custo da destilação.

Outra grande aplicação da pervaporação é na remoção de pequenas quantidades de compostos orgânicos contaminantes da água. Esta separação é relativamente fácil, porque solventes orgânicos e água, devido à sua diferença de polaridade, exibem diferentes propriedades de permeação na membrana (BAKER, 1991b).

A introdução dos processos com membranas no processamento de alimentos é bastante atrativa devido às características específicas destes produtos em relação a aroma e sabor, o que reflete em um largo volume de pesquisas sendo realizadas nessa área (PEREIRA *et al.*, 2005b).

O aroma é uma mistura complexa de componentes voláteis, normalmente presentes em concentrações de mg/kg. São compostos de vários grupos químicos como álcoois, aldeídos, ésteres, etc. Dependendo da sua concentração, cada componente terá um impacto diferente no aroma final. Os processos convencionais de recuperação de aroma envolvem o uso de alta temperatura ou de solventes. Em alguns casos, o uso da temperatura promove mudanças químicas irreversíveis ou simplesmente a evaporação de componentes essenciais para a formação dos aromas que são altamente voláteis, de forma que o uso do calor poderá diminuir drasticamente a qualidade do produto final. No caso do uso de solventes, existe um limite em suas aplicações devido à sua toxicidade e à possibilidade de contaminação do alimento. 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 aditivos. (TRIFUNOVIC & TRÄGÅRDH, 2002).

Fazendo uma comparação a outros processos de recuperação de substâncias aromáticas, como o arraste a vapor, a extração por solvente orgânico ou a extração supercrítica, a pervaporação apresenta como vantagens a não utilização de solventes, a operação em condições amenas de temperatura e pressão, o que diminui o risco de degradação térmica dos componentes de interesse e as perdas por evaporação (KARLSSON & TRÄGÅRDH, 1997), já que, em geral, estes compostos apresentam baixa pressão de vapor. Além disso, a pervaporação utiliza equipamentos compactos e modulares, e permite a recirculação e o reaproveitamento dos componentes recuperados (PENG *et al.*, 2003). Desta forma pode-se dizer que a pervaporação é uma tecnologia limpa, sem a utilização de solventes orgânicos e com menor custo de energia.

STARMANS & NIJHUIS (1996) apontam a pervaporação como uma alternativa para a recuperação e concentração de componentes voláteis em misturas líquidas. LIPNIZKI *et al.* (2002ab) simularam e otimizaram a recuperação de componentes de aroma natural em uma indústria de alimentos, avaliando parâmetros como temperatura da alimentação e pressão do permeado. Em continuidade ao seu estudo, mostram que a pervaporação utilizando membranas hidrofóbicas é uma alternativa viável para a

recuperação e concentração de componentes de aromas de bebidas na indústria de alimentos (LIPNIZKI *et al.* 2002b).

Em uma indústria que utiliza o método convencional de concentração de suco de frutas, este processo de concentração poderia resultar em consideráveis perdas, e em alguns casos, até se ter uma perda total do aroma no evaporador, o que comprometeria a qualidade e aceitação do produto final. Desta forma é altamente desejável minimizar estas perdas. (Figura 3a). Este problema pode ser solucionado com a utilização da pervaporação na recuperação dos aromas perdidos durante o processamento do suco de frutas (Figura 3b). Os aromas obtidos poderiam então ser reincorporados ao produto final de forma a melhorar a sua qualidade. Outra possibilidade de utilização seria através da extração dos aromas presentes na matéria-prima antes do processamento (Figura 3c). Em ambos os casos, o aroma é separado em uma fase gasosa e condensado na forma de um líquido concentrado, onde poderá ser retornado ao produto final ou utilizado como matéria-prima na produção de outros produtos (KARLSSON & TRÄGÅRDH, 1996).

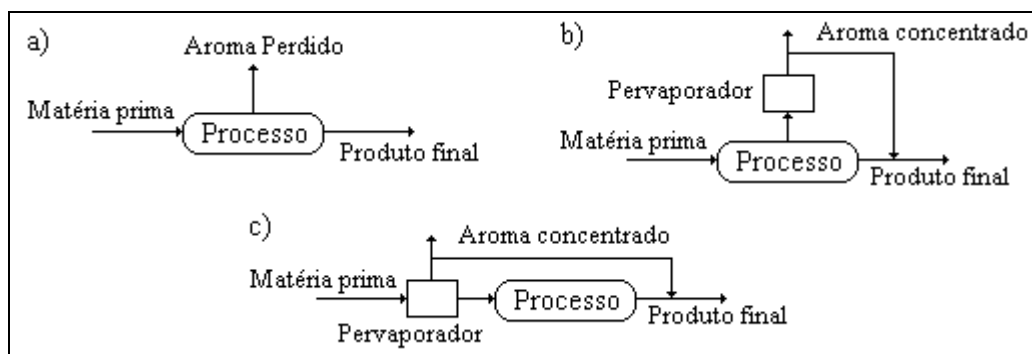


Figura 6 - Diagrama esquemático de um processo de evaporação de suco de frutas resultando na perda de aroma (a) e o mesmo processo com recuperação do aroma perdido durante o processo (b) e antes do processo (c).

TACÁKS *et al.* (2005) avaliaram recentemente a produção de vinho sem álcool através do processo de pervaporação utilizando membrana hidrofílica. Através de uma análise econômica, concluíram que o processo necessitaria de um grande investimento, devido principalmente ao custo das membranas não porosas. Entretanto, o valor investido poderia ser retornado em poucos anos com o uso do álcool concentrado obtido na produção de destilados de vinhos ou álcool industrial.

BRUSCHKE *et al.* (1989) patentearam um processo de pervaporação que visava a redução ou até mesmo a completa remoção de álcool em bebidas alcólicas, particularmente em vinho e cerveja.

Várias pesquisas vêm sendo realizados com a pervaporação nos últimos anos. O Quadro 1 mostra vários trabalhos publicados por diversos autores que pesquisaram a pervaporação em diferentes aplicações.

Quadro 1 - Aplicações da pervaporação.

Aplicação	Referência
Recuperação de componentes voláteis de sucos de frutas e bebidas	BENGTSON <i>et al.</i> (1989)
	ZHANG & MATSURA (1991)
	RAJAGOPALAN & CHERYAN (1995)
	ÁLVAREZ <i>et al.</i> (2000)
	KATTENBERG & WILEMSEN (2002)
	PEREIRA <i>et al.</i> (2002)
	SHEPHERD <i>et al.</i> (2002)
	KANINI <i>et al.</i> (2003)
Tratamento de efluentes industriais e água de rejeito	GÓMEZ-ARIZA <i>et al.</i> (2004)
	PEREIRA <i>et al.</i> (2005a)
	KONDO & SATO (1994)
	YANG <i>et al.</i> (1995)
	LIPNIZKI & FIELD (2001)
Produção de bebidas sem álcool	MOULIN <i>et al.</i> (2002)
	SOUCHON <i>et al.</i> (2002)
	KUJAWSKI <i>et al.</i> (2004)
Remoção de componentes orgânicos voláteis da água	BRUSCHKE <i>et al.</i> (1989)
	TACÁKS <i>et al.</i> (2005)
	KARLSSON & TRÄGÅRDH (1996)
Separação de mistura orgânico-orgânico	NGUYEN & NOBE (1987)
	MAACHI <i>et al.</i> (2001)
Processos de desidratação e separação de misturas azeotrópicas	OHSHIMA <i>et al.</i> (2005)
	SMITHA <i>et al.</i> (2004)
	RAY & RAY (2005)
	LI <i>et al.</i> (2002)
	VAN HOOFF <i>et al.</i> (2004)
	SOMMER & MELIN (2004)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

A matéria prima para o processo foi a bebida de café preparada a partir do pó de café torrado e moído, de uma marca comercial conhecida adquirida no comércio do Rio de Janeiro.

Foram utilizadas duas membranas planas densas. A primeira, constituída de polidimetilsiloxano (PDMS) fabricada pela Velterop - Pervatech BV. A segunda membrana utilizada foi sintetizada no Laboratório de Membranas da COPPE/UFRJ a partir do terpolímero eteno-propeno-diano (EPDM).

Foram utilizados éter etílico e pentano, fabricados pela Tédia, com solventes na extração dos compostos orgânicos antes da cromatografia e o acetato de eugenila como padrão interno cromatográfico.

3.2. Preparo das amostras

Para cada experimento preparou-se 2L de bebida de café. A forma de preparo foi de acordo com a informação descrita no rótulo da embalagem fornecida pelo fabricante, utilizando-se uma quantidade de 160g de café torrado e moído para cada 2 litros de água. A água foi aquecida até a 95°C e então vertida sobre pó de café previamente colocado sobre um filtro de papel.

3.3. Processo de Pervaporação

Foi utilizado um sistema de pervaporação de bancada construído pelo laboratório de membranas da COPPE/UFRJ (Figura 7) constituído de um módulo de permeação de aço inoxidável contendo as membranas, sendo a área de permeação igual a 0,00283 m²; um tanque de alimentação; uma bomba centrífuga da AFLON, modelo 63, mantinha a alimentação constantemente circulando no sistema. A temperatura era mantida constante com auxílio de um banho termostático fabricado pela Nova Técnica, modelo NT 281. A redução da pressão foi obtida pelo uso de uma bomba de vácuo VARIAN, modelo SD-90 acoplada ao sistema, com medição de pressão. Os permeados obtidos foram coletados através do seu resfriamento em um condensador de vidro imerso em banho de nitrogênio líquido (-196°C). O equipamento possui dois condensadores para coleta de permeado, permitindo que o processo opere continuamente.

Antes de cada processo deixava-se o sistema de pervaporação funcionando por 30 minutos de forma a estabilizar o fluxo através da membrana. Após este tempo, trocava-se o condensador e iniciava-se o processamento propriamente dito.

A massa era medida pesando-se os condensadores antes e depois de cada coleta. O fluxo permeado foi calculado através da massa de permeado medida durante um intervalo de tempo fixo de acordo com a equação (28), onde dividiu-se a massa obtida pelo produto da área de permeação e o tempo de processo.

Antes de cada experimento a membrana era limpa circulando-se pelo sistema água clorada (100 ppm) e posteriormente água destilada. Os fluxos obtidos foram comparados ao fluxo obtido com água destilada que foi utilizada na caracterização prévia da membrana.



Figura 7 – Sistema de pervaporação utilizado nos experimentos.

A Figura 8 apresenta um diagrama esquemático da pervaporação.

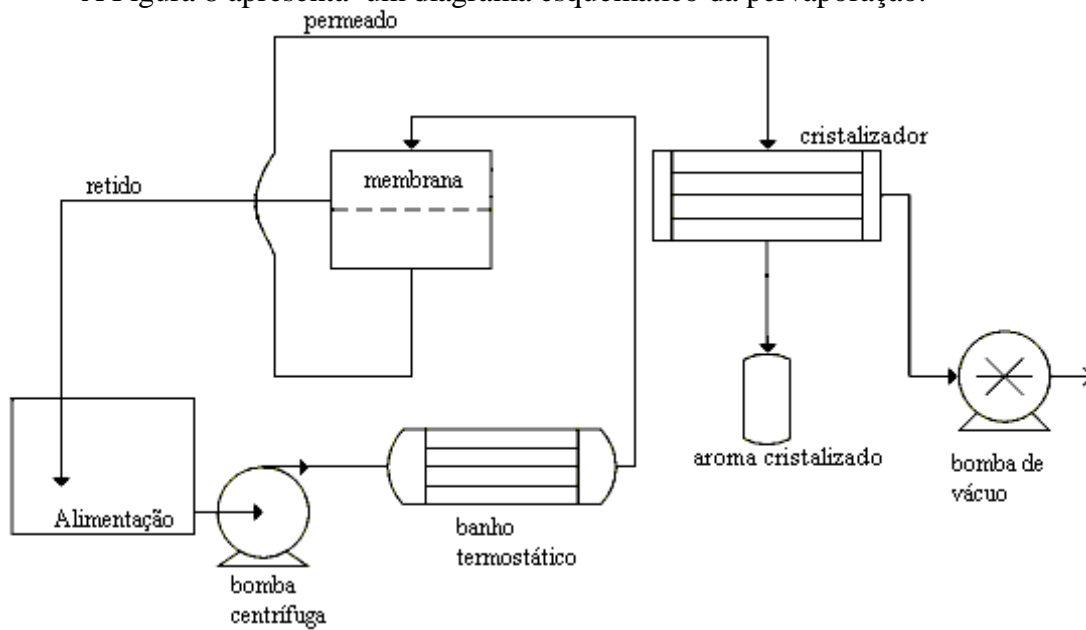


Figura 8 – Esquema do sistema de pervaporação.

3.4. Métodos analíticos

Em todos os ensaios foram recolhidas amostras da bebida de café antes do processo (alimentação), da bebida de café retida ao final do processo (retido) e do permeado recolhido, submetendo posteriormente estas amostras a análise cromatográfica. De forma a se avaliar o perfil dos componentes voláteis das amostras através de cromatografia gasosa e espectrometria de massas (CG-EM) foram utilizadas duas técnicas de extração antes da injeção: Microextração em fase sólida (SPME) e extração por solvente.

3.4.1. Extração por SPME

Foram pesadas 0,3g das amostras diretamente em um frasco de 4 mL, permanecendo por 1 hora à temperatura ambiente e sob agitação através de um agitador magnético. Desta forma procurou-se obter o equilíbrio termodinâmico entre a fase líquida e a fase vapor no interior do frasco. Após o tempo pré-estabelecido, a fibra de SPME constituída de Divinilbenzeno/Carboxen/PDMS (DVB/CAR/PDMS), é exposta à fase vapor (*headspace*) da amostra por 15 minutos. Ao término do tempo, a fibra é retraída e imediatamente levada ao cromatógrafo gasoso onde é exposta novamente. (Figura 9).

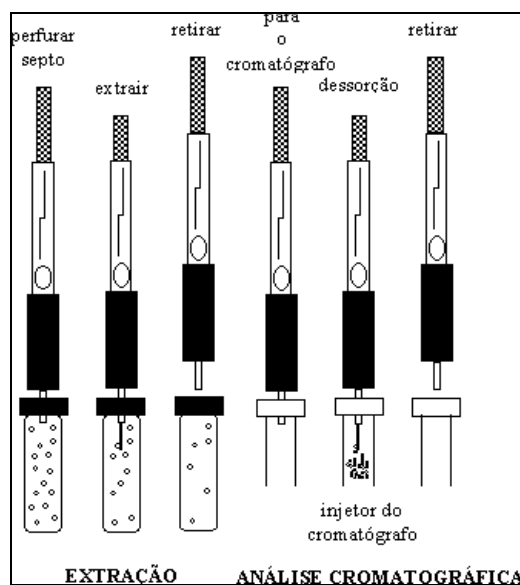


Figura 9 – Procedimento da SPME para o processo de extração da amostra e de dessorção do material extraído para análise por cromatografia gasosa.

A análise em CG-EM foi realizada em um cromatógrafo Perkin Elmer modelo AutoSystem XL, utilizando detector de ionização de chama (FID) e coluna tipo SE-54, de 20 m de comprimento por 0,18 mm de diâmetro interno, com filme de 0,4 μm de espessura. A programação de temperatura do forno foi de 40°C por 3 minutos, seguida de aquecimento até 240°C a 3°C.min⁻¹, permanecendo por 10 min a 240°C. A identificação foi conduzida através da separação dos componentes em cromatógrafo a gás Agilent Technologies modelo 6890N acoplado a um espectrômetro de massa modelo 5973N.

A identificação dos componentes voláteis das amostras foi feita por espectrometria de massas e índice de retenção.

3.5. Extração por solvente

Visando a quantificação dos componentes presentes nas amostras foi utilizado o método de extração com solvente e adição de padrão interno antes da análise cromatográfica.

As amostras foram extraídas com solução de éter etílico-pentano na proporção de 1:1 (solução extratora). O padrão interno utilizado foi o acetato de eugenila.

A solução de padrão interno foi preparada pesando-se 0,0577g de acetato de eugenila e avolumado em balão volumétrico de 100ml. O volume foi completado com a solução extratora. Foi retirada uma alíquota de 1ml desta solução e avolumada novamente em um balão volumétrico de 100ml, sendo o volume novamente completado com a solução extratora obtendo-se a solução de padrão interno final.

Cada amostra foi pesada e colocada em um funil de separação onde se adicionou 20ml da solução orgânica. O funil foi agitado vigorosamente de modo a se obter a extração dos componentes orgânicos da amostra. Depois da agitação, foi decantada a fase orgânica e esta reintroduzida ao funil de decantação onde se procederam mais duas extrações com o solvente orgânico.

Após a última extração e separação da fase orgânica, foi adicionado pequena quantidade de sulfato de sódio na mesma para retirar qualquer resíduo de água que tenha permanecido. O sulfato de sódio foi separado desta solução através de filtração, sendo a solução orgânica recolhida em balão de fundo redondo.

A amostra foi então evaporada em rotavapor de forma a reduzir o seu volume a cerca de 1mL, sendo então transferida para um frasco (*vial*) e seu volume aferido em 1mL com a evaporação do volume excedente. Foi adicionado então, 1 μ L da solução de padrão interno final na amostra sendo sua concentração final de 5,77 μ g/Kg.

Foi utilizado cromatógrafo a gás Agilent Technologies modelo 6890N acoplado a um espectrômetro de massa modelo 5973N, utilizando-se FID e coluna tipo HP-5, de 25m de comprimento por 0,32 mm de diâmetro interno, com filme de 0,25 μ m de espessura. A programação de temperatura do forno foi de 40°C por 3 minutos, seguida de aquecimento até 240°C a 3°C.min⁻¹. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio com fluxo de 1,7 mL/min a 40°C. A temperatura do injetor e do detector foi de 250°C.

A identificação dos componentes foi feita através do índice de retenção, do tempo de retenção e espectrometria de massas.

As concentrações de cada um dos componentes da amostra foi determinada de acordo com equação:

$$Ca = \frac{Ap \times Cp}{Aa \times Ma} \quad (32)$$

onde, *Ca* é a concentração do componente *i* na amostra, *Ap* é a área do pico do padrão interno, *Cp* é a concentração do padrão interno, *Aa* é a área do pico do componente *i* na amostra, e *Ma* é a massa da amostra.

3.6. Índice de Retenção

Uma mistura de padrões de alcanos C7-C16 foi injetada no cromatógrafo, sendo determinado os seus tempo de retenção. Os índice de retenção dos componentes das amostras foi determinado pela equação abaixo:

$$IK = 100 C_n + 100 \frac{\text{Log } Tr_{subst} - \text{Log } Tr_{C_n}}{\text{Log } Tr_{C_{n-1}} - \text{Log } Tr_{C_n}} \quad (33)$$

Onde IK é o índice de Kovats, Tr_{C_n} e $Tr_{C_{n+1}}$ são os tempos de retenção corrigidos dos hidrocarbonetos de números de átomos de carbono (N) e (N+1) que são respectivamente, menor e maior do que o tempo de retenção corrigido do composto desconhecido, Tr_{subst} .

3.7. Análise sensorial

As amostras de permeado obtidas foram submetidas a análise sensorial por provadores não treinados.

Foram fornecidas para cada provador duas amostras. Uma contendo o permeado e outra contendo bebida de café. Cada um dos provadores avaliou o aroma dos permeados verificando se este aroma representava o de café. Posteriormente, comparava o aroma do permeado obtido e da bebida de café.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da membrana com água:

Com o objetivo de caracterizar as membranas de EPDM e PDMS no processo de pervaporação, realizou-se a pervaporação com água destilada calculando-se o fluxo permeado para ambas as membranas (Tabela 6).

Tabela 6 – Fluxo total permeado para pervaporação com água em membranas de EPDM e PDMS.

Membranas	Fluxo (Kg/h.m ²)		
	25°C	35°C	45°C
EPDM	0,12	-	0,35
PDMS	1,17	1,46	-

Estes valores representam a média de 2 experimentos e foram utilizados como referência para a limpeza do sistema após os processos com o café.

Em ambas as membranas, o fluxo permeado aumentou com o acréscimo da temperatura. Observando a pervaporação na temperatura de 25°C o fluxo obtido para a membrana de EPDM foi de 0,12 kg/h.m², enquanto que para a membrana de PDMS foi de 1,17 kg/h.m², indicando uma maior permeabilidade a água da membrana de PDMS do que a membrana de EPDM.

4.2. Avaliação preliminar

Visando uma análise prévia da recuperação dos aromas da bebida de café por pervaporação, foram realizados ensaios preliminares com a membrana de EPDM. A bebida de café foi processada nas temperaturas de 25°C e 35°C sendo recolhidas amostras da alimentação, do retido e do permeado, conforme descrito anteriormente.

A extração dos componentes voláteis das amostras foi realizada por SPME. Embora esta técnica não permita a quantificação dos componentes das amostras ela apresenta como vantagens a facilidade de operação e a rapidez de análise de componentes voláteis de bebidas. Sendo assim, o uso da SPME acoplada a cromatografia gasosa torna-se extremamente interessante na determinação do perfil aromático da bebida de café. KATAOKA *et al.* (2000) apresentaram várias aplicações da SPME na remoção de compostos voláteis de alimentos.

Os cromatogramas das amostras da alimentação, do retido e do permeado na pervaporação a 25°C utilizando membrana de EPDM estão ilustrados nas Figuras 10, 11 e 12, respectivamente. Foram observados 27 picos no cromatograma da amostra da alimentação e 21 picos no cromatograma da amostra do retido. A diminuição do número de picos da amostra do retido em relação a alimentação pode ser devido a migração de alguns componentes voláteis para o permeado, de modo que a concentração destes componentes atingiu níveis não-detectáveis pelo cromatógrafo ou pela perda destes componentes da alimentação para o ambiente.

No cromatograma da amostra do permeado foi observado 128 picos, o que representa uma quantidade 5 vezes maior do que no cromatograma da amostra da alimentação. Isto indica que a pervaporação foi eficiente na recuperação e concentração dos componentes voláteis da bebida de café uma vez que o aumento no número de picos significa que a concentração de um maior número de componentes estava acima do limite de detecção do aparelho.

Como a análise SPME é semi-quantitativa, não foi possível determinar a concentração dos componentes. Na amostra da alimentação, a área total dos picos foi da ordem de grandeza de 10^6 , enquanto que no permeado, a ordem de grandeza foi de 10^8 . Como a área é proporcional a concentração dos componentes, pode-se dizer que a amostra de permeado está muito mais concentrada do que a amostra de alimentação. Este fato é claramente visível quando se observa os cromatogramas. No cromatograma do permeado, além de haver uma maior quantidade de picos em relação à alimentação, observou-se também que os picos possuem maior intensidade, indicando uma maior concentração daqueles compostos.

A ordem de grandeza das áreas da alimentação e do retido foi a mesma, o que indica que não houve perda significativa nos componentes constituintes da alimentação.

Nas Figuras 13, 14 e 15 estão ilustrados os cromatogramas das amostras da alimentação, do retido e do permeado na pervaporação a 35°C. Foram observados 36 picos no cromatograma da amostra da alimentação e 24 picos no cromatograma da amostra do retido. Como já havia sido observado no processo a 25°C, ocorreu novamente uma diminuição do número de picos da amostra do retido em relação a alimentação, entretanto a diminuição no processo a 35°C foi ligeiramente maior do que no processo a 25°C, o que pode indicar uma maior migração dos componentes da alimentação para o permeado no processo a 35°C do que no processo a 25°C. O aumento da temperatura também poderia estar provocando uma maior perda de compostos voláteis da alimentação para o ambiente.

No cromatograma da amostra de permeado foram observados 136 picos sendo este número de picos e sua intensidade bem maior do que na alimentação, como já observado anteriormente no processo a 25°C. Este fato indica, mais uma vez, que a pervaporação é um processo capaz de extrair e concentrar os componentes voláteis da bebida de café.

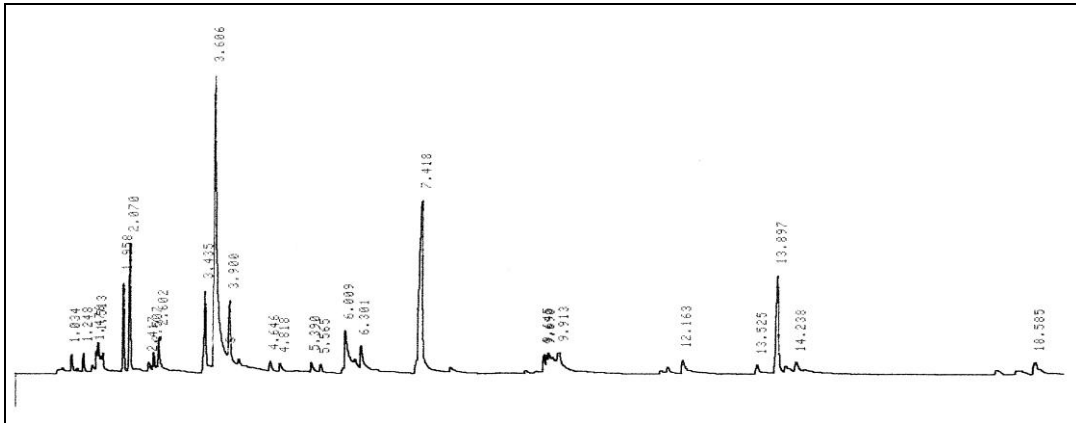


Figura 10 - Cromatograma da amostra da alimentação do processo a 25°C com a membrana de EPDM e extração por SPME.

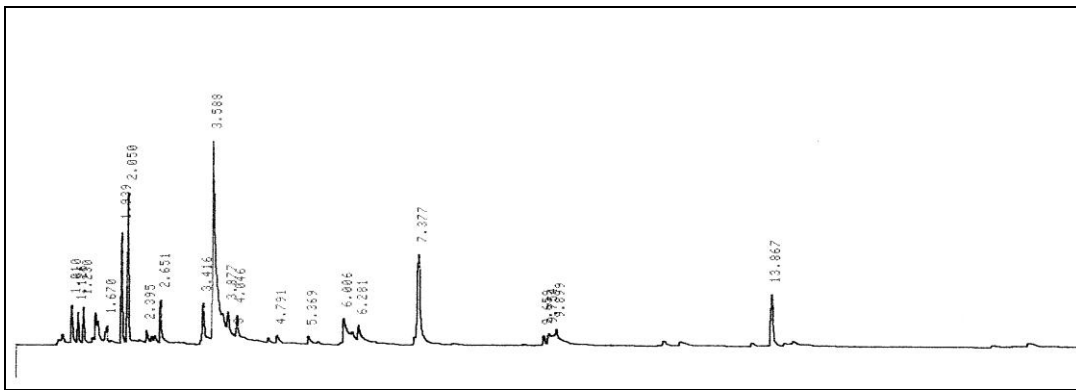
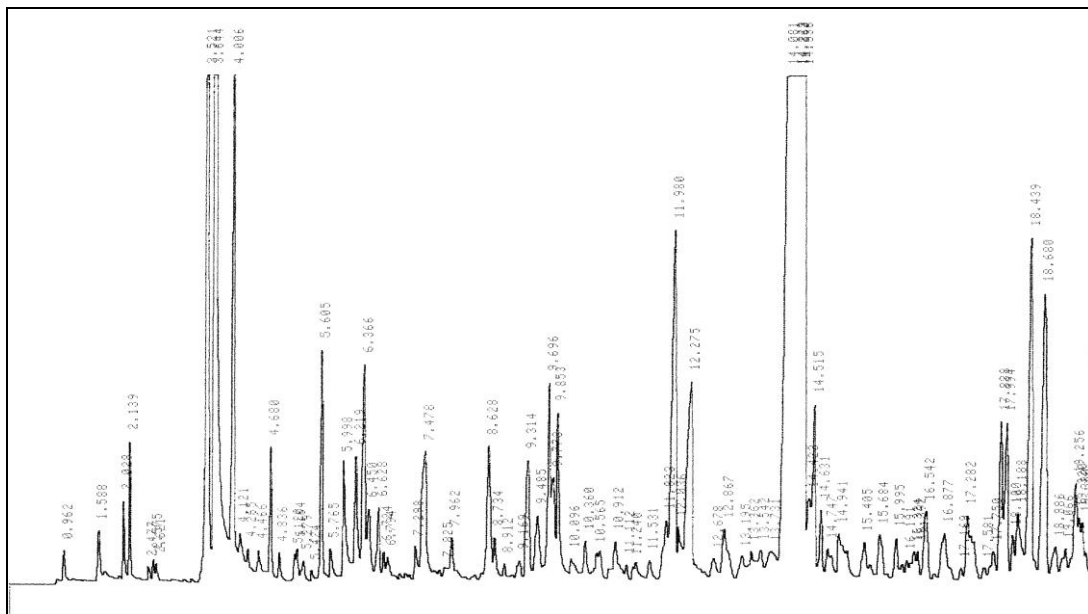


Figura 11- Cromatograma da amostra do retido do processo a 25°C com a membrana de EPDM e extração por SPME.



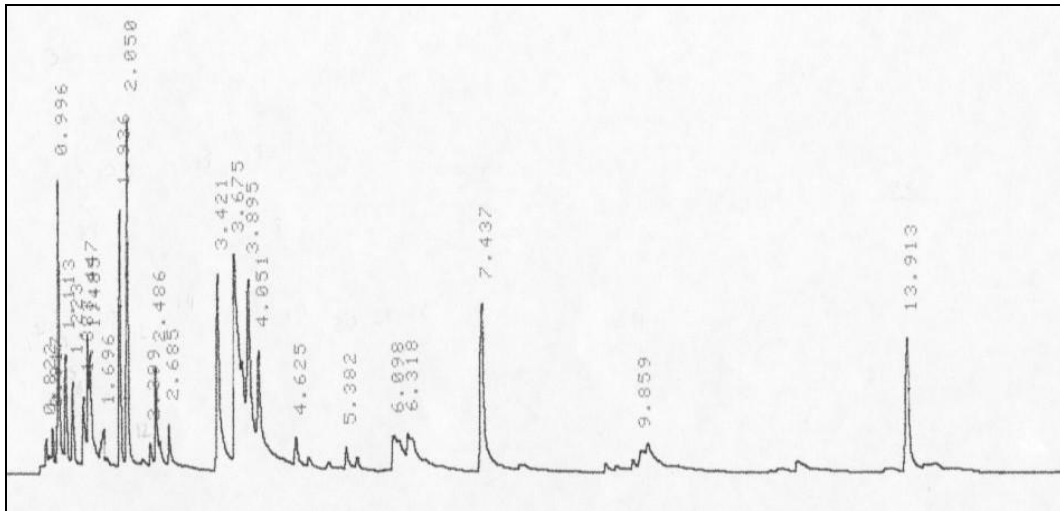


Figura 13 - Cromatograma da amostra da alimentação do processo a 35°C com a membrana de EPDM e extração por SPME.

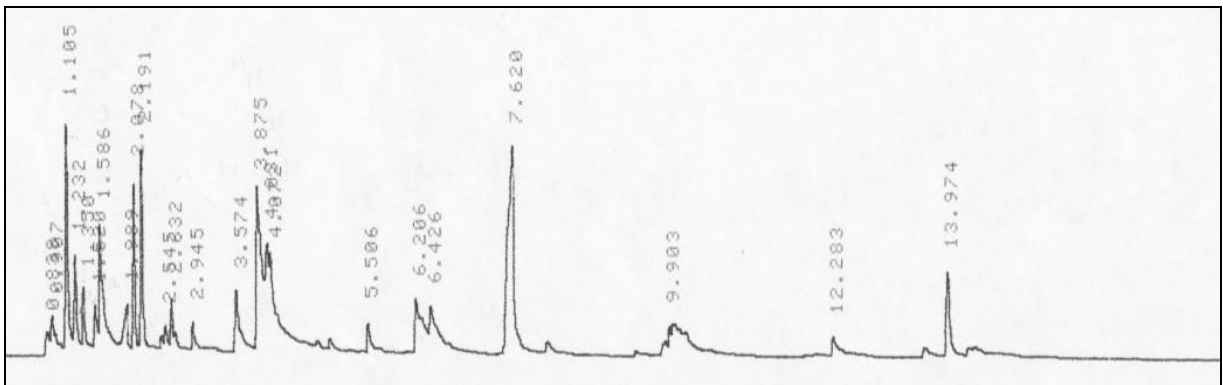


Figura 14- Cromatograma da amostra do retido do processo a 35°C com a membrana de EPDM e extração por SPME.

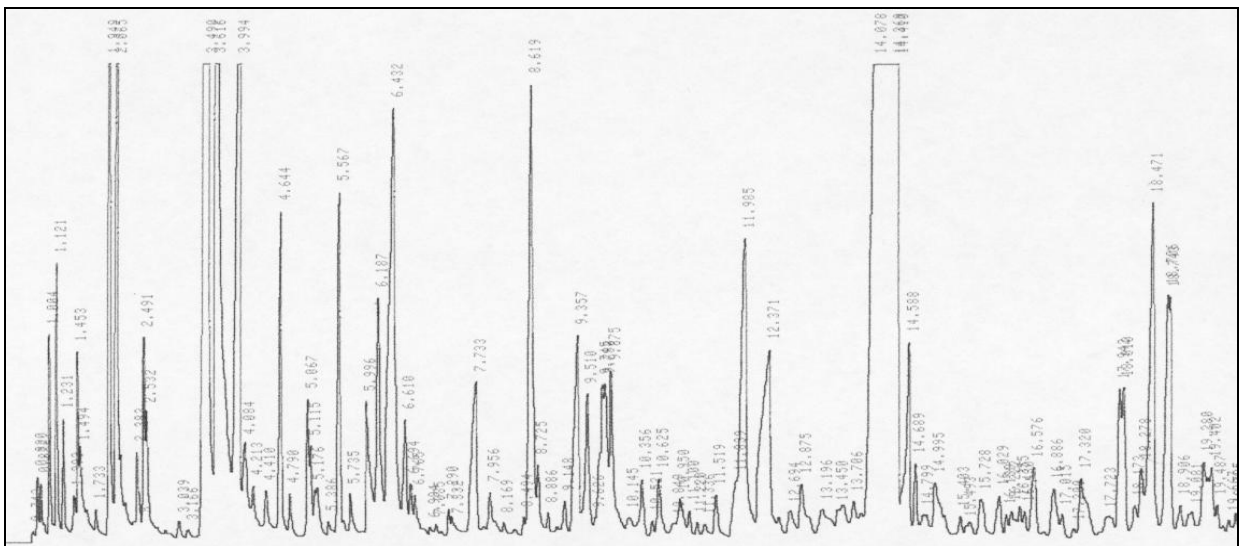


Figura 15 - Cromatograma da amostra do permeado do processo a 35°C com a membrana de EPDM e extração por SPME.

Na análise de área total dos picos observou-se uma ordem de grandeza de 10^6 para a alimentação, enquanto que no permeado a ordem de grandeza foi de 10^8 . A ordem de grandeza das áreas da alimentação e do retido apresentaram-se idênticas. Comparando a ordem de grandeza dos permeados a 25°C e 35°C não se observou diferença, ambas apresentando um valor na ordem de 10^8 .

Entre os componentes encontrados, foi possível identificar 26 nas amostras de alimentação e 52 nas amostras de permeado através da espectrometria de massas e índice de Kovats. Estes componentes estão listados na Tabela 6 sendo que dentre eles 26 já foram citados na literatura consultada. ZAMBONIN *et al.* (2005) em estudo recente, identificaram 32 componentes presentes em café em pó através de SPME-CG-EM.

Dentre os componentes identificados no presente trabalho, foi observado a abundância de compostos heterocíclicos típicos de café, dentre eles destacando-se os furanos, as pirazinas e os pirróis.

Os furanos são oriundos principalmente da degradação de glicídios presentes no café, contribuindo consideravelmente para as características sensorias do café torrado. A degradação pode ocorrer por meio de pirólise ou reação de Maillard (DE MARIA *et al.*, 1999). Dentre os furanos encontrados pode-se citar que o 2-metil furano foi encontrado somente na alimentação e fornece um aroma similar ao de guaraná, já o furfural, que apresenta um aroma de grama, foi verificado apenas no permeado.

As pirazinas são compostos característicos de alimentos que sofreram tratamento térmico, algumas delas desempenhando papel importante no aroma de café, como a 2-etil-3,5-dimetil pirazina. Por outro lado, a 2-etil-6-metil pirazina não é considerada como uma substância relevante ao aroma de café (DE MARIA *et al.*, 1999). Estas duas substâncias foram identificadas nas amostras de permeado analisadas. Das pirazinas identificadas, pode-se destacar a 2-6-dimetil-pirazina substância de grande utilidade no monitoramento do grau de torra do café, segundo estudo realizado por HASHIM & CHAVERON (1996).

Os pirróis, assim como as pirazinas, também são característicos de alimentos processados termicamente, sendo formados a partir da reação de Maillard, da degradação de Strecker, da pirólise de aminoácidos ou da degradação da trigonelina, substância tipicamente encontrada em café (DE MARIA *et al.*, 1999).

De uma forma geral, os resultados mostraram que a análise de SPME associada a cromatografia gasosa é uma técnica bastante satisfatória na extração dos componentes voláteis das amostras visando a sua identificação. ZAMBONIN *et al.* (2005) também sugerem a utilização da SPME-CG na caracterização dos componentes voláteis de café. Entretanto, como a análise realizada foi semi-quantitativa, não se pode afirmar se houve ou não uma maior recuperação dos compostos voláteis devido ao aumento da temperatura, havendo a necessidade, então, de se realizar análise quantitativa para uma melhor comparação do efeito da temperatura.

Tabela 7 – Compostos identificados na amostra da bebida de café e no permeado.

Compostos	Alim.	Perm.	Ref.	Compostos	Alim.	Perm.	Ref.
1-(2-furanyl)-3-pentanona		x		3-metil-2-piridiona		x	
1-(2-furanylmetil)-pirrol		x		3-metilbutanal	x	x	2,3,8,9,10,12
1-(2-hidroxifenil)-etanona		x		3-metil-butanoato de 2-furanylmetila		x	
1,2,3-trimetil-benzeno		x		3-metoxi-piridina		x	
1,8-cineol	x			3-pentil-furano		x	
1-decanol	x			4-metil-tiazol		x	2,7,11
1-etil-1-pirrol		x	2,7	4-metoxi-N-metil-benzenamina		x	
1-etil-2-fomil-pirrol		x	5	5-metil-2-etil-pirazina	x		
1-metil-1-pirrol	x	x	1,2,5,7,11,12	5-metil-2-furanocarboxaldeído	x	x	2,6
1-oxido de 4-butil piridina		x		5-metil-2-acetil-furano		x	11
2,2'-metilenobi-furano		x		Acetato de 2-furanometanol	x	x	6
2,3,5-trimetil-1H-pirrol	x			Adamantol-(1)		x	
2,3-dimetil-3-isopropil-ciclopenteno		x		Benzaldeído	x	x	
2,5-dietil-tiofeno		x		Benzenoacetaldeído		x	
2,6-dietilpirazina	x		2,11	Butanoato de 2-furanylmetila		x	
2-[(metilditio)metil]-furano		x		Decanal		x	
2-2'-bifurano		x		Estireno		x	1,2
2-6-dimetil-pirazina	x		1,5,6,7,11,12	Etanotioamida	x		
2-cloroetenil-benzeno		x		Etil-pirazina		x	1,2,6
2-acetil-4-metiltiazol		x		Formato de furfurila		x	7,11
2-etil-3,5-dimetil-pirazina		x	5,8,9	Furanometanol	x	x	
2-etil-6-metil-pirazina		x	2,5,6,7,11	Furfural		x	1,4,5,10
2-formil-1-metilpirrol	x	x	5,7,10	Furfuril-metil-éter		x	
2-furanocarboxialdeído	x		2,6,7	Heptano		x	
2-hidroxi-4,6-dimetilpiramidina-hidrocloroeto		x		Metilpirazina	x	x	5,6,10
2-hidroxi-benzoato de metila		x		Metil-tirano	x		
2-metilbutanal	x	x	1,2,4,6,7,8,9,10	Octametil-ciclotetrasiloxano	x		
2-metilbutirato de furfurila		x		O-tolualdeído		x	
2-metilfenol	x		3	Piridina	x		1,2,4,5,6,7,11,12
2-metil-furano	x		4,5,7,11,12	Pirrol		x	1,5,7
2-metilpropanal	x		3,7	Propionato de Furfurila		x	
3,4-dimetil-2,4-hexadieno		x		Trans,trans-2,4 hexadienal	x		
3,5-dietil-2-metil-pirazina		x	11	Trans-1,3-diisopropenil-ciclobutano	x		
3-etil-2-formiltiofeno		x		Trans-dihidrocarvona		x	
3-metil-2-metileno-3-buten-1-ol	x						

Referências: 1 - NASCIMENTO *et al.* (2003); 2 - AMSTALDEN *et al.* (2001); 3 - TRUGO *et al.* (2000); 4 - ANGELUCCI (1976); 5 - DE MARIA *et al.* (1999); 6 - BICCHI *et al.* (1997); 7 - MAEZTU *et al.* (2001); 8 - SEMMELROCH & GROSCH (1996); 9 - GROSCH (2001); 10 - YERETZIAN *et al.* (2002); 11 - RYAN *et al.* (2004); 12- BICCHI *et al.* (1993).

4.3. Efeito da temperatura e do tipo de membrana na pervaporação de bebida de café

Para avaliar a influência da temperatura e do tipo de membrana sobre o processo de pervaporação da bebida de café foram realizados experimentos em 3 temperaturas distintas (25°C, 35°C e 45°C) para cada membranas. Todos os experimentos foram realizados em duplicata. Os fluxos obtidos podem ser observados na Tabela 8.

Temperatura (°C)	EPDM (kg/s.m ²)		PDMS (kg/s.m ²)	
	1ª repetição	2ª repetição	1ª repetição	2ª repetição
25	3,43 x10 ⁻⁵	3,86 x10 ⁻⁵	3,26 x10 ⁻⁴	3,29 x10 ⁻⁴
30	4,21x10 ⁻⁵	4,61 x10 ⁻⁵	-	-
35	4,88 x10 ⁻⁵	4,98 x10 ⁻⁵	5,46 x10 ⁻⁴	5,58 x10 ⁻⁴
45	7,38 x10 ⁻⁵	7,67 x10 ⁻⁵	9,48 x10 ⁻⁴	9,45 x10 ⁻⁴

Tabela 8 – Fluxos dos permeados obtidos nos experimentos.

Observou-se experimentalmente que o fluxo total de permeado aumentou com o acréscimo de temperatura para ambas as membranas estudadas. Esta observação está de acordo com o esperado pois, como definido pelas Equações 23 e 24, as etapas de sorção e a difusão na membrana sofrem influência da temperatura.

Sabe-se que no processo de pervaporação, moléculas se difundem nas regiões de volumes livres da membrana. O movimento térmico da cadeia polimérica nas regiões amorfas produz volumes livres aleatoriamente. Com o aumento da temperatura, a frequência e a amplitude dos saltos das cadeias poliméricas aumenta. Como resultado, o volume livre da membrana aumenta. Assim, com o aumento da temperatura, a taxa difusiva de cada molécula permeada também irá aumentar (NEEL, 1991).

O fluxo total na membrana de PDMS foi expressivamente maior, em todas as temperaturas estudadas quando comparado ao fluxo total da membrana de EPDM. O fluxo de permeado na membrana de PDMS na temperatura de 45°C foi de 3,40 kg/h.m² enquanto que para a membrana de EPDM o fluxo, na mesma temperatura, foi de 0,27 kg/h.m². Isto sugere uma maior permeabilidade e influência da temperatura na pervaporação da bebida de café com a membrana de PDMS em relação à membrana de EPDM. PEREIRA *et al.* (2005a) também observaram um menor fluxo total para as membranas de EPDM em relação as membranas de PDMS estudando a pervaporação de componentes típicos de aroma de frutas.

A influência da temperatura sobre o fluxo total obdeceu ao modelo de Arrhenius (Equação 22) e pode ser observado na Figura 16. Os parâmetros do modelo de Arrhenius foram calculados por meio de regressão não-linear, utilizando o programa SigmaPlot 8.0. A partir das equações obtidas, foram determinadas as energias de ativação para o sistema, em ambas as membranas (Tabela 9).

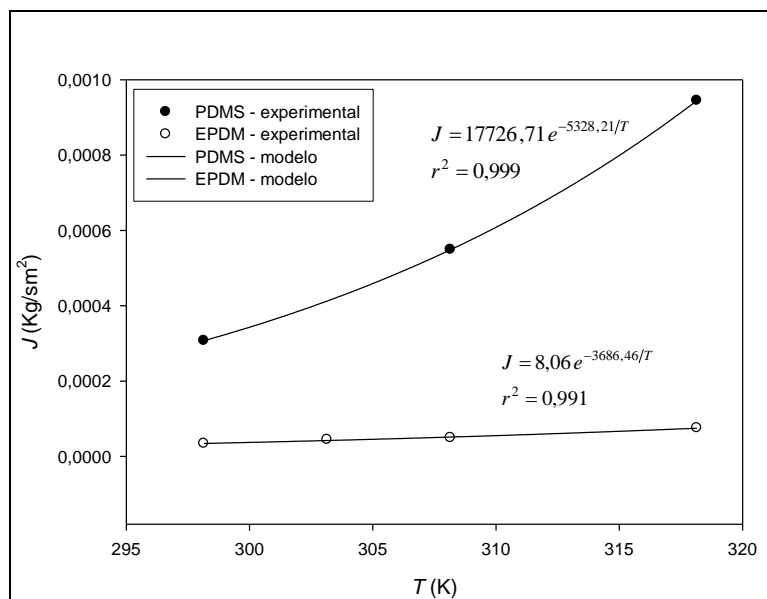


Figura 16 - Efeito da temperatura sobre o fluxo permeado de acordo com a relação de Arrhenius.

Tabela 9 – Energia de ativação para a pervaporação da bebida de café.

Membrana	Energia de Ativação (kJ/mol)	r^2
EPDM	30,65	0,991
PDMS	44,30	0,999

Como pode ser observado na Tabela 9, a energia de ativação calculada para a membrana de PDMS foi maior do que para a membrana de EPDM, indicando que a permeação da bebida de café na membrana de PDMS é mais sensível com a variação da temperatura do que a de EPDM, o que pode ser visto também na acentuada inclinação da curva ajustada para a membrana de PDMS (Figura 16). Quanto maior a energia de ativação, mais sensível será o fluxo total à variação de temperatura (ISCI *et al.*, 2005).

A Tabela 10 apresenta a concentração de alguns compostos encontrados nas amostras da alimentação, permeado e retido obtidos no processo com a membrana de EPDM.

Tabela 10 – Concentração dos componente obtidos na membrana de EPDM.

Pico	T.R.	Composto	Concentração (µg/Kg de amostra)								
			25°C			35°C			45°C		
			Alim.	Retido	Perm.	Alim.	Retido	Perm.	Alim.	Retido	Perm.
1	4,3402	Piridina ^{1,2,4,5,6,7,11}	9,72	5,73	107,18	4,27	3,22	87,36	4,96	4,05	138,07
3	6,3458	Metil-pirazina ^{5,6,10}	2,84	1,96	30,48	2,34	1,51	33,94	2,17	1,73	30,86
4	6,6905	2-furanocarboxialdeído ^{2,6,7}	*	*	40,80	*	*	45,39	*	*	40,62
5	7,6405	2-furanometanol	54,40	38,13	140,35	38,23	27,64	171,51	38,97	31,14	167,55
6	9,7306	2,5-dimetilpirazina ⁵	11,63	7,64	68,00	8,19	5,61	73,93	7,76	6,28	72,80
8	12,0907	Benzaldeído	*	*	29,33	*	*	38,21	*	*	38,14
9	13,1485	n.i.	2,22	1,59	11,88	1,31	1,09	10,79	1,29	1,34	11,97
10	13,7488	Fenol ^{1,3}	3,14	1,06	129,13	2,86	1,57	118,94	2,31	1,32	99,23
11	14,3735	2-formil-1-metilpirrol ^{5,7,10}	1,44	1,03	*	*	0,85	3,81	1,21	0,94	4,29
12	17,5921	2-acetil pirrol ⁵	*	*	8,14	*	*	8,11	*	*	9,34
13	17,8332	n.i.	*	*	7,24	*	*	7,79	*	*	10,32
14	18,2955	n.i.	2,12	1,60	20,91	2,25	1,00	18,86	1,23	1,30	22,61
15	18,9903	2-metoxi fenol	*	*	8,80	*	*	8,14	*	*	9,14
16	19,3719	2,4-dimetilciclopenten-4-eno-1,3-diona	5,34	3,53	*	6,86	4,17	*	6,53	3,96	1,82
17	23,0670	1-(2-furanilmetil)-1-pirrol	*	*	9,75	*	*	9,56	*	*	10,78
18	24,0426	n.i.	17,76	12,95	*	8,04	7,10	*	9,32	9,05	*
19	27,1824	n.i.	4,14	2,56	*	2,01	1,62	*	2,15	1,93	*
20	27,6954	n.i.	4,06	2,73	4,14	2,25	2,13	6,24	2,09	2,33	9,21
21	29,2997	n.i.	2,95	1,06	*	*	0,94	2,17	1,23	0,98	4,99
22	32,6149	n.i.	5,91	4,24	*	3,01	2,91	*	3,60	3,35	*
23	34,9681	n.i.	1,74	1,14	*	*	0,90	*	1,09	1,02	*
24	36,2223	n.i.	*	*	2,76	*	*	2,59	*	*	2,21
25	36,4912	n.i.	*	*	6,16	*	*	7,49	*	*	5,94
26	46,1996	n.i.	*	*	*	1,32	1,17	3,39	1,19	1,07	1,67
27	51,3643	Caféina	56,80	44,95	*	55,96	36,96	*	38,98	39,62	*
28	51,8846	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico	*	0,83	5,43	1,47	1,27	5,87	1,18	1,12	5,10

Alim.: Alimentação; Perm.: permeado; n.i.: não identificado; T.R.: tempo de retenção. Referências: 1 - NASCIMENTO *et al.* (2003); 2 - AMSTALDEN *et al.* (2001); 3 - TRUGO *et al.* (2000); 4 - ANGELUCCI (1976); 5 - DE MARIA *et al.* (1999); 6 - BICCHI *et al.* (1997); 7 - MAEZTU *et al.* (2001); 8 - SEMMELROCH & GROSCH (1996); 9 - GROSCH (2001); 10 - YERETZIAN *et al.* (2002); 11 - RYAN *et al.* (2004).

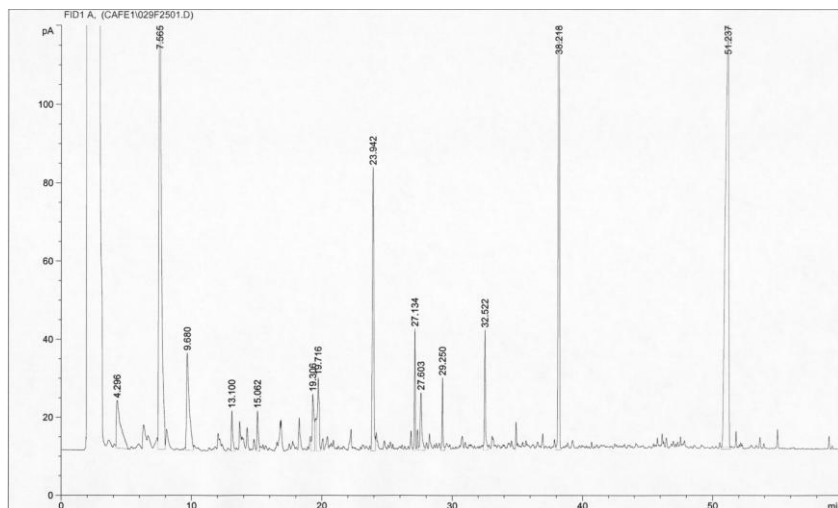


Figura 17 – Cromatograma da alimentação para processo a 25°C com membrana de EPDM e extração com solvente.

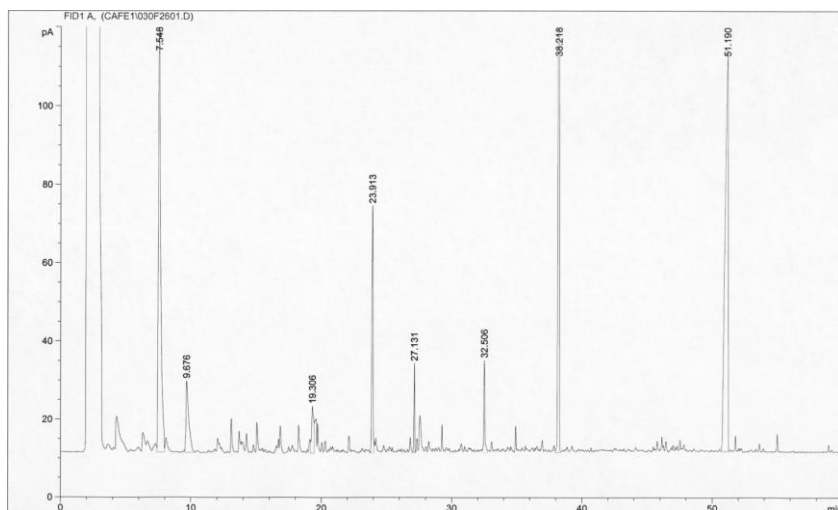


Figura 18 – Cromatograma do retido para processo a 25°C com membrana de EPDM e extração com solvente.

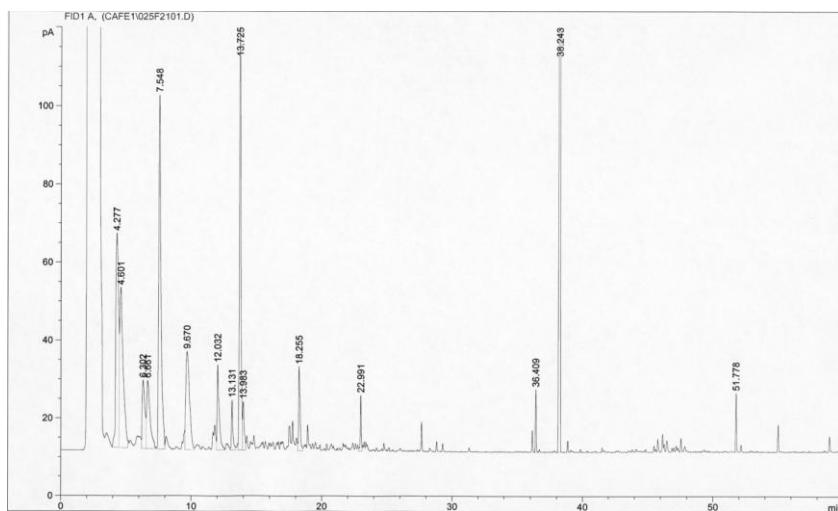


Figura 19 – Cromatograma do permeado para processo a 25°C com membrana de EPDM e extração com solvente.

Pode-se observar os cromatogramas da alimentação, retido e permeado, para o processo com membrana de EPDM a 25°C, nas Figuras 17, 18 e 19, respectivamente. Os demais cromatogramas para o processo com membrana de EPDM encontram-se no Anexo II.

Foram identificados 14 compostos dentre os obtidos para a membrana de EPDM, sendo que 5 também foram encontrados em literatura.

Comparando-se os cromatogramas obtidos na extração SPME com os obtidos pela extração por solvente, observou-se o maior número de picos com a extração SPME, principalmente no cromatograma de permeado, indicando maior sensibilidade desta técnica comparada à extração por solvente. As substâncias piridina, metil-pirazina, 2-furanocarboxialdeído e benzaldeído foram obtidas tanto na extração por solvente quanto com SPME.

A extração por solvente apresenta como característica a remoção não somente dos compostos voláteis, mas também de compostos orgânicos não voláteis, como foi o caso da cafeína que foi detectada em todas as amostras de alimentação e do retido quando utilizada esta técnica. Entretanto, como já esperado, a cafeína não foi observada nos permeados possibilitando a utilização do aroma concentrado obtido em produtos de café descafeinado.

Os picos 4, 8, 12, 13, 15, 17, 24 e 25 foram observados exclusivamente nas amostras de permeado em todas as temperaturas, não sendo observados nas amostras da alimentação e retido. Isto sugere que estes compostos possuem boa permeabilidade na membrana de EPDM, mesmo estando em baixas concentrações na alimentação.

Por outro lado, os compostos 16, 18, 19, 21, 22, 23 e 27 não foram detectados nas amostras de permeado, embora tenham sido observados na alimentação, indicando a pouca volatilidade destes componentes com a membrana. A única exceção deste grupo é o composto 16 que foi observado na amostra de permeado do processo a 45°C. Dentre estes 5 compostos, o único identificado foi a cafeína (composto 27).

Na membrana de PDMS foram obtidos em média 32 picos para alimentação e retido, e 35 picos para o permeado (Figuras 20, 21, e 22) sendo que os picos identificados foram os mesmos obtidos na membrana de EPDM.

Os demais cromatogramas para o processo com membrana de PDMS encontram-se no Anexo II.

Os dados obtidos na cromatografia para a membrana de PDMS estão listados na Tabela 11 onde podem ser observados os principais compostos encontrados.

Os compostos 7, 12, 13, 15, 17, 24 e 25 foram obtidos exclusivamente nas amostras de permeado em todas as temperaturas com a membrana de PDMS, não sendo observados nas amostras da alimentação e retido. Os picos 12, 13, 15, 17, 24 e 25 foram encontrados somente no permeado nos processos em ambas as membranas, indicando que a pervaporação possui boa capacidade de extraí-los da bebida de café, mesmo estando em baixas concentrações.

Os compostos 18, 19, 22 e 27 não foram detectados nas amostras de permeado, embora tenham sido observados na alimentação, indicando a pouca volatilidade destes componentes com a membrana de PDMS, sendo que os compostos 18, 19, 22 e 27 obtiveram o mesmo resultado na membrana de EPDM, indicando que a pervaporação não consegue recuperar estes componentes. Um vez que a técnica de extração dos compostos voláteis antes da cromatografia foi feita com solvente orgânico, já era esperado que alguns compostos fossem observados na alimentação e não estivessem presentes no permeado, como foi o caso da cafeína, que como não sendo um composto

volátil já se esperava este resultado como observado anteriormente com a membrana de EPDM.

As concentrações obtidas para as frações da alimentação, retido e permeado para o processo com a membrana de PDMS foram menores do que as obtidas para a membrana de EPDM. Esta diminuição possivelmente foi devido a mudança observada no lote de café utilizado nos processos com a membrana de PDMS. Entretanto, como o fator de enriquecimento é um parâmetro de avaliação do processo foi possível comparar o desempenho entre ambas as membranas. A Tabela 12 apresenta os fatores de enriquecimento obtidos de acordo com a equação 30 para os componentes obtidos nos processos com as membranas de EPDM e de PDMS.

Pôde-se observar que, para a maiorias dos compostos, o fator de enriquecimento aumentou com a temperatura em ambas as membranas demonstrando a influência da temperatura na pervaporação dos compostos voláteis. Em alguns casos, entretanto, observou-se uma ligeira variação ou até mesmo um decréscimo no fator de enriquecimento. KARLSOON *et al.* (1995) avaliaram o efeito da temperatura sobre o fator de enriquecimento em alguns componentes constituintes do aroma do vinho utilizando membrana de PDMS e observaram que o comportamento do fator de enriquecimento geralmente aumenta com a temperatura.

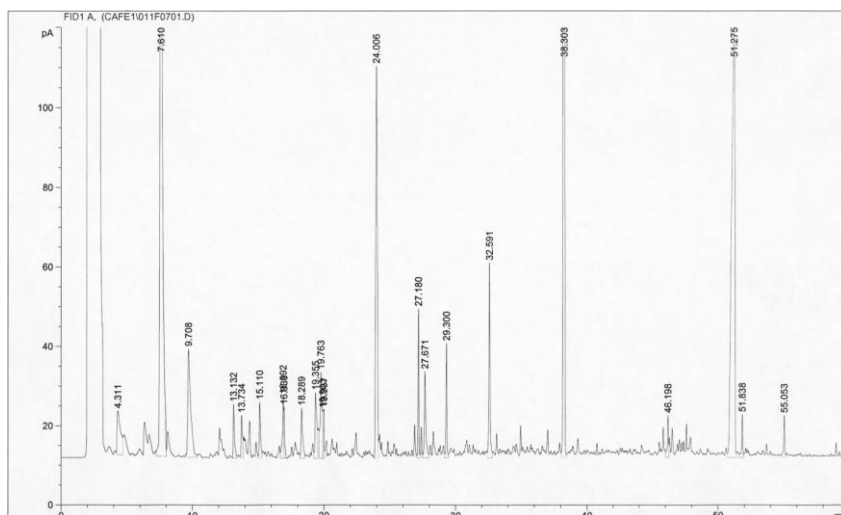


Figura 20 – Cromatograma da alimentação para processo a 25°C com membrana de PDMS e extração com solvente.

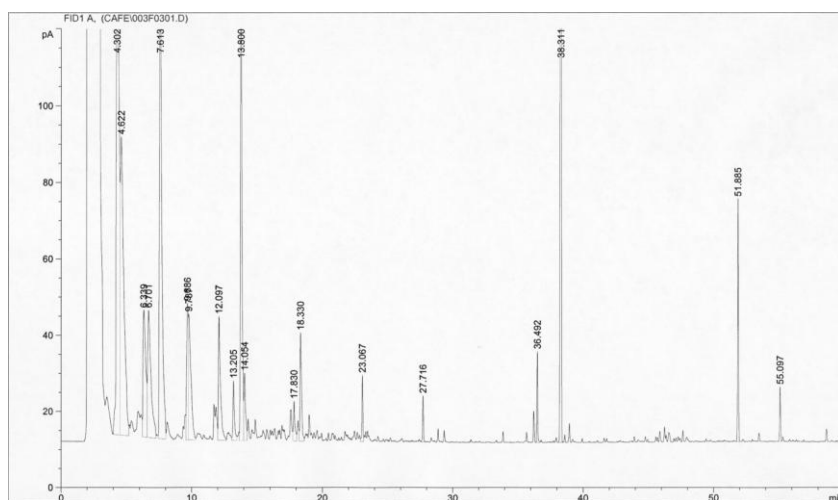


Figura 21 – Cromatograma o retido para processo a 25°C com membrana de PDMS e extração com solvente.

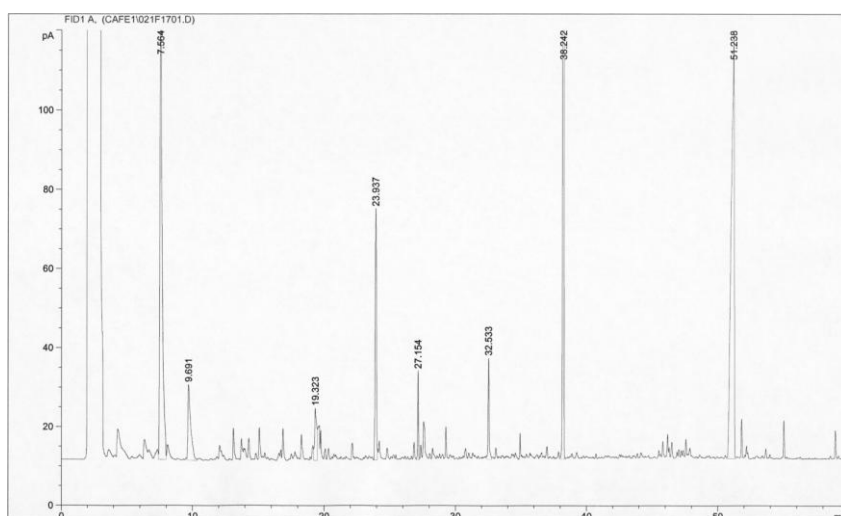


Figura 22 – Cromatograma do permeado para processo a 25°C com membrana de PDMS e extração com solvente.

Tabela 11 – Concentração dos componente obtidos na membrana de PDMS.

Pico	T.R.	Composto	Concentração (µg/Kg)								
			25°C			35°C			45°C		
			Alim.	Retido	Perm.	Alim.	Retido	Perm.	Alim.	Retido	Perm.
1	4,3402	Piridira ^{1,2,4,5,6,7,11}	1,04	0,86	21,68	1,02	0,90	23,26	0,89	0,82	14,84
2	4,8324	n.i.	0,80	0,86	14,86	0,80	0,79	15,51	*	0,94	7,93
3	6,3458	Metil-pirazina ^{5,6,10}	0,64	0,58	5,04	0,61	0,59	6,27	0,56	0,57	4,50
4	6,6905	2-furanocarboxialdeído ^{2,6,7}	0,49	0,45	6,49	0,49	0,47	7,70	*	0,43	4,94
5	7,6405	2-furanometanol	12,97	12,34	16,58	12,69	13,16	26,09	11,30	11,52	22,99
6	9,7306	2,5-dimetilpirazina ⁵	2,37	2,43	8,42	2,24	2,67	11,46	2,13	2,19	8,97
7	11,7053	n.i.	*	*	1,41	*	*	1,79	*	*	1,24
8	12,0907	Benzaldeído	0,46	0,45	3,62	0,41	0,48	5,16	0,46	0,42	3,97
9	13,1485	n.i.	0,49	0,51	1,27	0,46	0,58	1,94	0,45	0,44	1,66
10	13,7488	Fenol ^{1,3}	0,44	0,37	12,96	0,52	0,55	14,70	0,26	0,19	9,05
11	14,3735	2-formil-1-metilpirol ^{5,7,10}	0,41	0,37	0,51	0,40	0,39	0,65	0,35	0,34	0,55
12	17,5921	2-acetil pirrol ⁵	*	*	0,88	*	*	1,18	*	*	0,83
13	17,8332	n.i.	*	*	0,87	*	*	1,38	*	*	1,25
14	18,2955	n.i.	0,55	0,52	2,35	0,54	0,59	3,53	0,47	0,44	3,21
15	18,9903	2-metoxi fenol	*	*	0,88	*	*	0,92	*	*	0,76
16	19,3719	2,4-dimetilciclopenten-4-eno-1,3-diona	1,04	1,13	*	0,90	1,41	0,38	1,00	0,84	0,34
17	23,0670	1-(2-furanilmetil)-1-pirrol	*	*	1,12	*	*	1,25	*	*	0,88
18	24,0426	n.i.	3,53	3,94	*	3,50	3,54	*	3,34	4,34	*
19	27,1824	n.i.	0,77	0,77	*	0,77	0,87	*	0,66	0,67	*
20	27,6954	n.i.	0,87	0,83	0,60	0,87	0,92	1,31	0,74	0,75	1,71
21	29,2997	n.i.	0,57	0,37	0,17	0,62	0,39	0,64	0,40	0,35	1,06
22	32,6149	n.i.	1,33	1,39	*	1,28	1,35	*	1,29	1,43	*
23	34,9681	n.i.	0,80	0,42	0,34	1,08	0,62	*	0,27	0,23	*
24	36,2223	n.i.	*	*	0,39	*	*	0,47	*	*	0,33
25	36,4912	n.i.	*	*	1,08	*	*	1,16	*	*	0,88
26	46,1996	n.i.	0,48	0,40	*	0,45	0,38	0,26	0,44	0,41	*
27	51,3643	Caféina	11,26	9,81	*	10,88	10,24	*	9,11	9,37	*
28	51,8846	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico	1,80	1,75	3,16	1,96	1,70	2,50	1,75	1,81	1,96

Alim.: Alimentação; Perm.: permeado; n.i.: não identificado; T.R.: tempo de retenção. Referências: 1 - NASCIMENTO *et al.* (2003); 2 - AMSTALDEN *et al.* (2001); 3 - TRUGO *et al.* (2000); 4 - ANGELUCCI (1976); 5 - DE MARIA *et al.* (1999); 6 - BICCHI *et al.* (1997); 7 - MAEZTU *et al.* (2001); 8 - SEMMELROCH & GROSCH (1996); 9 - GROSCH (2001); 10 - YERETZIAN *et al.* (2002); 11 - RYAN *et al.* (2004).

Tabela 12 – Fator de enriquecimento para os componentes encontrados na membrana de EPDM e PDMS.

Pico	EPDM			PDMS		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
1	11,02	20,46	27,81	20,88	22,77	16,72
2	*	*	*	18,55	19,37	*
3	10,72	14,50	14,20	7,89	10,22	8,02
4	*	*	*	13,15	15,58	*
5	2,58	4,49	4,30	1,27	2,05	2,03
6	5,85	9,02	9,39	3,55	5,11	4,20
7	*	*	*	*	*	*
8	*	*	*	7,92	12,55	8,59
9	5,36	8,22	9,28	2,58	4,18	3,72
10	41,18	41,59	42,99	29,31	28,13	34,33
11	*	*	3,54	1,25	1,60	1,57
12	*	*	*	*	*	*
13	*	*	*	*	*	*
14	9,89	8,38	18,33	4,25	6,52	6,88
15	*	*	*	*	*	*
16	*	*	0,28	*	0,42	0,33
17	*	*	*	*	*	*
18	*	*	*	*	*	*
19	*	*	*	*	*	*
20	1,02	2,77	4,42	0,69	1,50	2,29
21	*	*	4,05	0,29	1,03	2,65
22	*	*	*	*	*	*
23	*	*	*	0,41	*	*
24	*	*	*	*	*	*
25	*	*	*	*	*	*
26	*	2,56	1,40	*	0,58	*
27	*	*	*	*	*	*
28	*	4,00	4,30	1,75	1,27	1,11

Os valores do fator de enriquecimento para os componentes obtidos com a membrana de EPDM foram maiores do que os obtidos para a membrana de PDMS, indicando a maior seletividade da membrana de EPDM em relação à de PDMS no processo de pervaporação.

Para a maioria dos componentes estudados, o fator de enriquecimento apresentado foi maior do que 1, indicando que houve a concentração destes componentes no permeado em relação a alimentação, sendo o fenol (composto 10) o composto que obteve maior fator de enriquecimento. Já o composto 16 (2,4-dimetilciclopenten-4-eno-1,3-diona) apresentou fator de enriquecimento menor do que 1, em ambas as membranas de EPDM e PDMS indicando que, neste caso, houve o empobrecimento do permeado em relação a alimentação.

O composto 26 apresentou fator de enriquecimento maior do que 1 para a membrana de EPDM, porém para a membrana de PDMS o valor obtido foi menor do que 1, indicando uma maior seletividade para este composto na membrana de EPDM do que na membrana de PDMS.

Foi realizada análise sensorial do permeado obtido da bebida de café com provadores não treinados. Em todas as amostras de permeado foi observado que o aroma obtido era característico de café, indicando que o extrato concentrado mantinha as características da bebida de café original.

5. CONCLUSÃO

Foi possível extrair e concentrar os componentes responsáveis pelo aroma de café por pervaporação utilizando membranas de EPDM e de PDMS.

A eficiência de separação e concentração dos componentes do aroma de café foi maior para a membrana de EPDM do que para a membrana de PDMS pois o fator de enriquecimento dos componentes permeados na membrana de EPDM foi maior do que o fator de enriquecimento obtido com a membrana de PDMS, indicando maior seletividade da membrana de EPDM.

O fluxo obtido para a membrana de EPDM foi muito menor do que o fluxo obtido para a membrana de PDMS, comparando-as nas mesmas condições de operação. Foi verificado o aumento do fluxo total obtido para as membranas de EPDM e PDMS com o aumento da temperatura. A variação do fluxo com a temperatura pode ser expressa através de uma equação do tipo Arrhenius. A energia de ativação calculada para a membrana de PDMS foi maior do que a energia de ativação calculada para a membrana de EPDM, o que representa uma maior sensibilidade da membrana de PDMS com a variação da temperatura. A técnica de SPME mostrou-se bastante satisfatória na análise qualitativa dos componentes voláteis da bebida de café, apresentando um número bem maior de picos do que a técnica de extração por solvente. Desta forma, pode-se dizer que a SPME é mais sensível do que a extração por solvente.

A técnica de extração com a mistura pentano-éter, além de remover compostos voláteis, também se mostrou capaz de extrair compostos não voláteis do café, como no caso da cafeína. No processo de pervaporação a cafeína não é extraída, o que possibilita a utilização do extrato permeado em produtos a base de café descafeinado.

Como sugestões para trabalhos futuros pode-se citar:

1. A avaliação do processo em relação à espessura da membrana.
2. A avaliação sensorial formal do permeado obtido.
3. O emprego de módulos com conformações diferentes.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIC, A história do Café – Origem e trajetória. Disponível em: <http://www.abic.com.br/scafe_historia.html>. Acesso em: 04 out. 2005.

ÁLVAREZ, S. *et al.* A new integrated membrane process for producing clarified apple juice and apple juice aroma concentrate. **Journal of Food Engineering**, v. 46, p. 109-125. 2000.

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 & Tecnologia de Alimentos**, v. 21, p. 123-128. 2001.

ANGELUCCI, E. Aroma em café e derivados. In: FIGUEIREDO, I. B; UZELAC, M. (Org.). **Aromas em alimentos – Instruções Técnicas nº9**, ITAL, 1976. P. 123-139.

BAKER, R.W. 1. Pervaporation. In: BAKER, R.W. *et al.* **Membrane separation systems: recent developments and future directions**. New Jersey, USA: Noyes Data Corporation, 1991a. p. 151-188. v. II.

_____. 1. Membrane and module preparation. In: BAKER, R.W. *et al.* **Membrane separation systems: recent developments and future directions**. New Jersey, USA: Noyes Data Corporation, 1991b. p. 100-150. v. II.

BAKER, R. W. *et al.* The effect of concentration polarization on the separation of organic compounds from water by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v.137, p. 159-172. 1997.

BAUDOT, A; MARIN, M. Dairy aroma compounds recovery by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v.120, p. 207-220. 1996.

BAUDOT, A; SOUCHON, I; MARIN, M. Total permeate pressure influence on the selectivity of the pervaporation of aroma compounds. **Journal of Membrane Science**, v.158, p. 167-185. 1999.

BÉLIARD, E; MAFART, P. **Ingeniería industrial alimentaria. Volumen II – Técnicas de separación**. Zaragoza, España. Ed. Acribia. 1994.

BENGTSON, E.; TRÄGÅRDH, G.; HALLSTRÖM, B. Recovery of apple juice aroma compounds by pervaporation. **Journal of Food Engineering**, v. 10, p. 65-71, 1989.

BICCHI, C. P. *et al.* Characterization of Roasted Coffee by S-HSGC and HPLC-UV and Principal Component Analysis. **J. Agric. Food Chem.** v. 41, p. 2324-2328, 1993.

BICCHI, C. P. *et al.* Characterization of roasted coffee and coffee beverages by solid phase microextraction-gas chromatography and principal component analysis. **Journal Agric. Food Chem.** v. 45, p. 4680-4686, 1997.

BÖDDEKER, K. W.; BENGTSON, G. Selective pervaporation of organics from water. In: HUANG, R. Y. M. (Org.). **Pervaporation Membranes Separation Processes**. Amsterdam, Holanda: Elsevier Science Publishers, 1991. p. 437-460.

BÖRJESSON, J.; KARLSSON, H. O. E.; TRÄGÅRDH, G. Pervaporation of a model apple juice aroma solution: comparison of membrane performance. **Journal of Membrane Science**, v. 119, p. 229-239, 1996.

BRUSCHKE, H. E. A.; SCHNEIDER, W.; TUSEL, G. F. **Method for reducing the alcohol content in alcoholic beverages**. Patente: EP0332738. 20-09-1989.

CASADO, L. *et al.* Preparation, characterization and pervaporation performance of mordenite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 216, p. 135-147, 2003.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1986.

CHEN, E R.; CHEN, H. E. A diffusion model of the pervaporation separation of ethylene glycol-water mixtures through crosslinked poly(vinyl alcohol) membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 139, p. 201-209, 1998.

CONAB. Disponível em: <<http://www.sindicafesp.com.br>>. Acesso em: 04 out. 2005.

CLARKE, R. J. The technology of converting green coffee into the beverage. In. CLIFFORD, M. N.; WILLSON, K. C. (Org.). **Coffee: botany, biochemistry and production of beans and beverage**. Connecticut, USA: The AVI Publishing Company, Inc, 1985. p. 375-393.

CLARKE, R. J.; MACRAE, R. **Coffee. Volume 2: Technology**. England. Elsevier Science Publicher LTD. 1989.

DE MARIA, C. A. B. *et al.* Composition of green coffee water-soluble fractions and identification of volatiles formed during roasting. **Food Chemistry**, v. 55, p. 203-207, 1996a.

DE MARIA, C. A. B. *et al.* The CG/MS identification of volatiles formed during the roasting of high molecular mass coffee aroma precursors. **J. Braz. Chem. Soc**, v. 7, p. 267-270, 1996b.

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, p. 209-217. 1999.

DELLA MODESTA, R. C. **Manual de análise sensorial de alimentos e bebidas: seleção e treinamento de provadores da equipe sensorial**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CTAA, 1994. t.2.

DELLA MODESTA, R. C. *et al.* **Manual para o desenvolvimento do perfil sensorial para bebida de café torrado e moído**. Rio de Janeiro: Embrapa Agroindústria de Alimentos. 1999. 21p.

FENG, X.; HUANG, R. Y. M. Estimation of activation energy for permeation in pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 118, p. 127-131, 1996.

FENG, X.; HUANG, R. Y. M. Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 36, p. 1048-1066, 1997.

GALES, L.; MENDES, A.; COSTA, C. Removal of acetone, ethyl acetate and ethanol vapors from air using a hollow fiber PDMS membrane module. **Journal of Membrane Science**, v. 197, p. 211- 222, 2002.

GÓMEZ-ARIZA, J.L. *et al.* Determination of flavour and off-flavour compounds in orange juice by on-line coupling of a pervaporation unit to gas chromatography–mass spectrometry. **J. Chromatogr. A**, v. 1047, p. 313–317, 2004.

GROSCH, W. Chemistry III: volatile compounds. In: CLARKE, R. J.; VITZTHUM, O. G. (Orgs). **Coffee: Recent developments**. Oxford. Blackwell Science Ltd. 2001. p. 68-89.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação com Membranas**. COPPE/UFRJ – Programa de Engenharia Química. 2000

HASHIM, L.; CHAVERON, H. Use of methylpyrazine ratios to monitor the coffee roasting. **Food Research International**, v. 28, p. 619-623, 1996.

HUANG, R. Y. M.; RHIM, J. W. Separation. characteristics of pervaporation membrane separation processes. In: HUANG, R. Y. M. (Org.). **Pervaporation Membranes Separation Processes**. Amsterdam, Holanda: Elsevier Science Publishers, 1991. p. 111-180.

HUANG, R. Y. M.; MOON G. Y.; PAL, R. Ethylene propylene diene monomer (EPDM) membranes for the pervaporation separation of aroma compounds from water. **Ind. Engineering Chemistry Research**, v.41, p. 531-537. 2002.

IOC. International Coffee Organization. Disponível em <<http://www.ico.org/prices/po.htm>>. Acesso em: 04 out. 2005.

ISCI, A.; SAHIN, S.; SUMNU, G. Recovery of strawberry aroma compounds by pervaporation. **Journal of Food Engineering**. v. 75, p. 36-42. 2006.

KANINI, D. M. *et al.* Recovery of valuable tea aroma components by pervaporation. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, p. 6924-6932, 2003.

KARLSSON, H. O. E.; TRÄGÅRDH, G. Pervaporation of dilute organic-watermixtures. A literature review on modelling studies and applications to aroma compound recovery. **Journal of Membrane Science**, v. 76, p. 121-146. 1993.

KARLSSON, H. O. E.; LOUREIRO, S.; TRÄGÅRDH, G. Aroma compound recovery with pervaporation - temperature effects during pervaporation of a muscat wine. **Journal of Food Engineering**, v. 26, p. 177-191. 1995.

KARLSSON, H. O. E.; TRÄGÅRDH, G. Applications of pervaporation in food processing - Review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 7, p. 78-83. 1996.

KARLSSON, H. O. E.; TRÄGÅRDH, G. Aroma recovery during beverage processing. **Journal of Food Engineering**, v. 34, p. 159-178. 1997.

KATAOKA, H.; LORD, H. L.; PAWLISZYN, J. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 880, p. 35-62, 2000.

KATTENBERG, H. R., WILLEMSSEN, J. H. A. Aroma extracts from cocoa. **Manuf. Confectioner**, v. 82, p. 73-80, 2002.

KONDO, M.; SATO, H. Treatment of wastewater from phenolic resin process by pervaporation. **Desalination**, v. 98, p. 147-154, 1994.

KUJAWSKI, W. *et al.* Application of pervaporation and adsorption to the phenol removal from wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 40, p. 123-132, 2004.

LI, J. *et al.* Laboratory and pilot-scale study on dehydration of benzene by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 203, p. 127-136, 2002.

LIPNIZKI, F.; FIELD, R. W. Integration of vacuum and sweep gas pervaporation to recover organic compounds from wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 22-23, p. 347-360, 2001.

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, 2002a.

LIPNIZKI, F.; OLSSON, J.; TRÄGÅRDH, G. Scale-up of pervaporation for the recovery of natural aroma compounds in the food industry Part 2: optimisation and integration. **Journal of Food Engineering**, v. 54, p. 197-205, 2002b.

MAACHI, R.; BENDJEMAA, Z.; LEGHERABA D. Extraction of organic components from wastewater by pervaporation. **Desalination**, v. 139, p. 369, 2001.

MAEZTU, L. *et al.* Characterization of espresso coffee aroma by static headspace GC-MS and sensory flavor profile. **J. Agric. Food. Chem.** v. 49, p.5437-5444. 2001.

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

MEULEMAN, E. E. B. *et al.* EPDM as a selective membrane material in pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v.188, p. 235-249, 2001.

- MOHAMMADI, T.; AROUJALIAN, A.; BAKHSHI, A. Pervaporation of dilute alcoholic mixtures using PDMS membrane. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 1875 – 1880, 2005.
- MOULIN, P. *et al.* Treatment and valorisation of an industrial effluent by pervaporation. **Journal of membrane Science**, v. 197, p. 103-115, 2002.
- NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L.; ROCHA, R. S. Constituintes voláteis de cafés “gourmet” e mole do cerrado do triângulo mineiro em função da torra. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, v. 23, p. 282-284. 2003.
- NEEL, J. Introduction to pervaporation. In: HUANG, R. Y. M. (Org.). **Pervaporation Membranes Separation Processes**. Amsterdam, Holanda: Elsevier Science Publishers, 1991. p. 1-109.
- NGUYEN, T. Q.; NOBE, K. Extraction of organic contaminants in aqueous solutions by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 30, p. 11-22, 1987.
- OHSHIMA, T. *et al.* 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.
- OLSSON, J.; TRÄGÅRDH, G. Influence of feed flow velocity on pervaporative aroma recovery from a model solution of apple juice aroma compounds. **Journal of Food Engineering**, v. 39, p. 107-1115, 1999a.
- OLSSON, J.; TRÄGÅRDH, G. Influence of temperature on membrane permeability during pervaporation aroma recovery. **Separation Science and Technology**, v. 34, p. 1643-1648, 1999b.
- OLSSON, J.; TRÄGÅRDH, G.; TRÄGÅRDH, C. Pervaporation of volatile organics from water II. Influence of permeate pressure on partial fluxes. **Journal of Membrane Science**, v.186, p. 239-247, 2001.
- PENG, M.; VANE, L. M.; LIU, S. X. Recent advances in VOCs removal from water by pervaporation. **Journal of Hazardous Materials**, B98, p..69–90, 2003.
- PEREIRA, C. C. *et al.* New insights in the removal of dilute volatile organic compounds from water by pervaporation process. **Journal of Membrane Science**, v. 138, 227-235, 1998.
- PEREIRA, C. C. *et al.* Membrane for processing tropical juice. **Desalination**, v. 148, p. 57-60, 2002.
- PEREIRA, C. C.; *et al.* Aroma compounds recovery of tropical fruit juice by pervaporation: membrane material selection and process evaluation.. **Journal of Food Engineering** v. 66, p. 77-87, 2005a.
- PEREIRA, C. C. *et al.* Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juice. **Journal of Membrane Science**, 2005b, in press.

- QUNHUI, G; OHYA, H.; NEGISHI, Y. Investigation of the permselectivity of chitosan membrane used in pervaporation separation (ii) influences of temperature and membrane thick-ness. **Journal of Membrane Science**, v. 98, p. 223-232, 1995.
- RAY, S.; RAY, S.K. Separation of organic mixtures by pervaporation using crosslinked rubber membranes. **Journal of Membrane Science**, In Press, 2005.
- RAJAGOPALAN, N.; CHERYAN, M. Pervaporation of grape juice aroma. **Journal of Membrane Science**, v. 104, p. 243-250, 1995.
- RUFINO, J. R. M. **Recuperação de componentes de aromas**. 1996. 175 p. Tese (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro.
- RUTHERFORD, S. W. *et al.* Measurement and correlation of sorption and transport properties of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) elastomers. **Journal of Membrane Science**, v. 263, p. 57-65, 2005.
- RYAN, D. *et al.* Analysis of roasted coffee bean volatiles by using comprehensive two-dimensional gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1054, p. 57–65, 2004.
- SAMPRANPIBOON, P. *et al.* Separation of aroma compounds from aqueous solutions by pervaporation using polyoctylmethyl siloxane (POMS) and polydimethyl siloxane (PDMS) membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 174, p. 55–65, 2000a.
- SAMPRANPIBOON, P. *et al.* Pervaporation of ethyl butyrate and isopropanol with polyether block amide (PEBA) membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 173, p. 53–59, 2000b.
- SARRAZIN, C. *et al.* Representativeness of coffee aroma extracts: a comparison of different extraction methods. **Food Chemistry**, v. 70, p. 99-106, 2000.
- SCHÄFER, T. *et al.* Recovery of aroma compounds from wine-must fermentation by organophilic pervaporation. **Biotechnol. Bioeng**, v.62, p. 412-421, 1999.
- SCHÄFER, T.; HEINTZ, A.; CRESPO, J. G. Sorption of aroma compounds in poly(octylmethylsiloxane) (POMS). **Journal of Membrane Science**, v. 254, p. 259-265, 2005.
- SEMMELOCH, P.; GROSCH, W. Analysis of roasted coffee powders and brews by gas chromatography-olfactometry of headspace samples. **Lebensm.-Wiss. Technol**, v. 28, p. 310-313, 1995.
- SEMMELOCH, P.; GROSCH, W. Studies on character impact odorants of coffee brews. **J. Agric. Food Chem**, v. 44, p. 537-543, 1996.
- SHABAN, H. Removal of water from aroma aqueous mixtures using pervaporation process. **Separations Technology**, v. 6, p. 69-75, 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. Effects of concentration, temperature, and coupling on pervaporation of dilute flavor organics. **Journal of Membrane Science**, 2005. In Press.

SHEPHERD, A. G. **Projeto, construção e avaliação de módulos de fibras-ocas para recuperação por pervaporação de aromas de sucos de laranja**. 2000. 226 p. Tese (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro.

SHEPHERD, A. *et al.* Hollow fibre modules for orange juice aroma recovery using pervaporation **Desalination**, v.148, p. 111-114, 2002.

SMITHA, B. *et al.* Separation of organic–organic mixtures by pervaporation - a review. **Journal of Membrane Science**, v. 241, p. 1-21, 2004.

SOHN, W. I. *et al.* A study on the development of composite membranes for the separation of organics vapors. **Journal of Membrane Science**, v. 175, p. 163-170, 2000.

SOMMER, S.; MELIN, T. Design and Optimization of Hybrid Separation Processes for the Dehydration of 2-Propanol and Other Organics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, p. 5248-5259, 2004.

SONG, K.-H. *et al.* Recovery of volatile organic flavor compounds by pervaporation. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 34, p. 82-88, 2004.

SOUCHON, I. *et al.* Pervaporation as a deodorization process applied to food industry effluents: recovery and valorization of aroma compounds from cauliflower blanching water. **Desalination**, v. 148, p. 79-85, 2002.

SOUZA, V. F. *et al.* Influência dos fatores demográficos e geográficos na preferência da bebida de café no estado do Rio de Janeiro. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 7, p. 1-7. 2004.

STARMANS, D. A. J.; NIJHUIS, H. H. Extration of secondary metabolites from plant material: A review. **Trens in Food Science & Tecnology**, v. 7, p. 191-197, 1996.

TAKÁCS, L.; VATAI, G.; KORÁNY, K. Production of alcohol free wine by pervaporation. **Journal of Food Engineering**, 2005. In press.

TAN, S. *et al.* Pervaporation of alcoholic beverages - the coupling effects between ethanol and aroma compounds. **Journal of Membrane Science**, v. 264, p. 129-136, 2005.

TRIFUNOVIC, O.; TRÄGÅRDH, G. Transport of diluted volatile organic compounds through pervaporation membranes. **Desalination**, v. 149, p. 1-2, 2002.

- TRIFUNOVIC, O.; TRÄGÅRDH, G. The influence of permeant properties on the sorption step in hydrophobic pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 216, p. 207- 216, 2003.
- TRUGO, L. C; DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A. Componentes voláteis do café torrado. Parte II. Compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. **Química Nova**, v. 23, p. 195-203. 2000.
- VALLIERES, C.; FAVRE, E. Vacuum versus sweeping gas operation for binary mixtures separation by dense membrane processes. **Journal of Membrane Science**, v. 244, p. 17–23, 2004.
- VAN HOOFF, V. *et al.* Economic comparison between azeotropic distillation and different hybrid systems combining distillation with pervaporation for the dehydration of isopropanol. **Separation and Purification Technology**, v. 37, p. 33–49, 2004.
- VILLALUENGA, J. P. G.; MOHAMMADI, A.T. A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes. **Journal of Membrane Science**, v. 169, p.159–174. 2000.
- VILLALUENGA, J.P.G. *et al.* Analysis of the membrane thickness effect on the pervaporation separation of methanol/methyl tertiary butyl ether mixtures. **Separation and Purification Technology**, v. 47, p. 80–87, 2005.
- YERETZIAN, C.; JORDAN, A.; LINDINGER, W. Analysing the headspace of coffee by proton-transfer-reaction mass spectrometry. **International Journal of Mass Spectrometry**. v. 223-224, p. 115-139, 2003.
- YANG, D. *et al.* Hollow fiber contained liquid membrane pervaporation system for the removal of toxic volatile organics from wastewater. **Journal of Membrane Science**, v. 103, p. 195-210, 1995.
- ZAMBONIN , C. G. *et al.* Solid-phase microextraction–gas chromatography mass spectrometry and multivariate analysis for the characterization of roasted coffees. **Talanta**, v. 66, p. 261–265, 2005.
- ZHANG, S. Q.; MATSURA, T. Recovery and concentration of flavor in apple essence by pervaporation. **Journal Food Proc. Eng.**, v. 14, p.291-296, 1991.

ANEXO I

Em todas as pervaporações realizadas foram recolhidas amostras do processo. Na figura 18 pode-se observar as amostras da alimentação, do retido e do permeado.

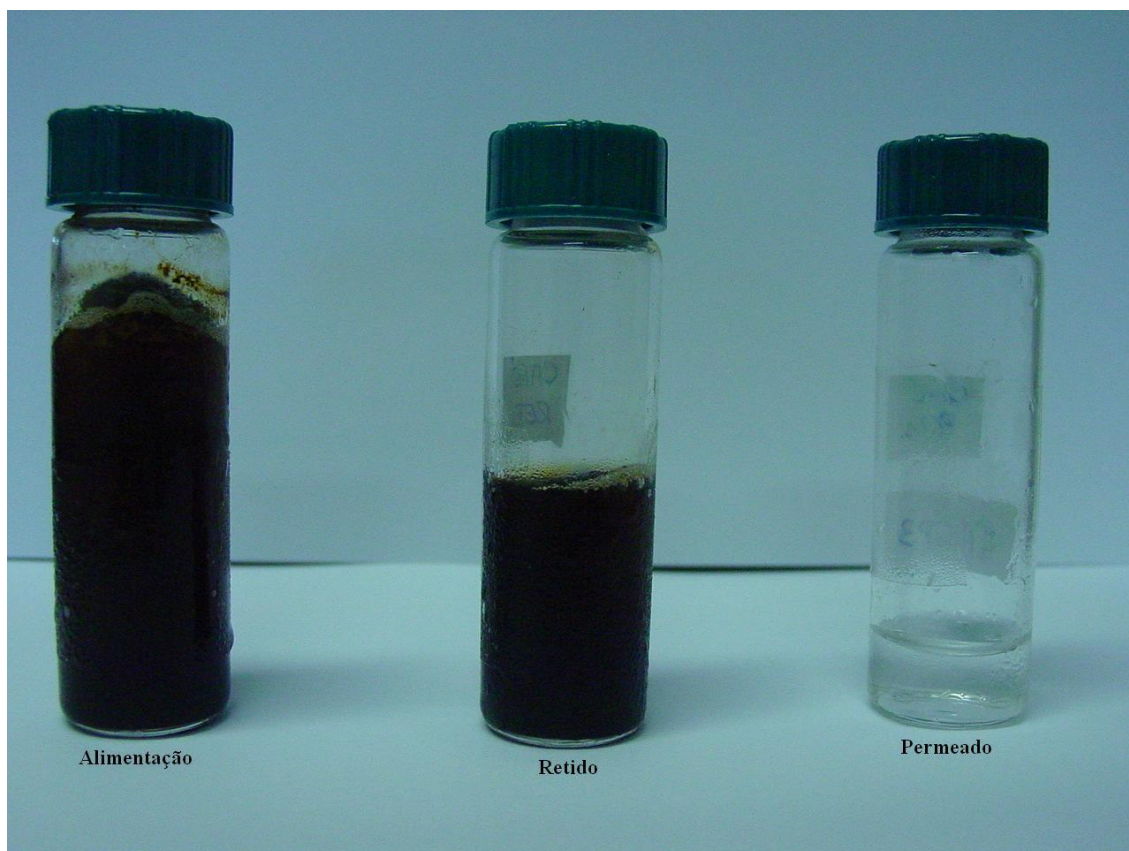


Figura 23 - Amostras do processo de pervaporação. Da esquerda para a direita temos a amostra da alimentação, do retido e do permeado.

Independente da membrana utilizada e da temperatura trabalhada o aspecto visual das amostras manteve-se constante. As amostras de café, tanto alimentação quanto permeado possuem aspecto e aroma característico. A amostra de permeado possui aspecto transparente e aroma de café. A coloração transparente do permeado deve-se ao fato de que o processo só permeia os componentes voláteis do café e não os componentes responsáveis pela coloração.

ANEXO II

Cromatogramas obtidos por cromatografia gasosa para membrana de EPDM com extração por solvente:

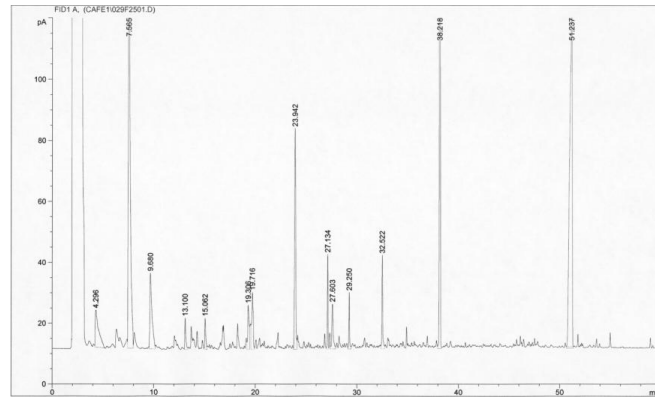


Figura 24 – Cromatograma da alimentação para processo a 25°C com membrana de EPDM utilizando extração por solvente.

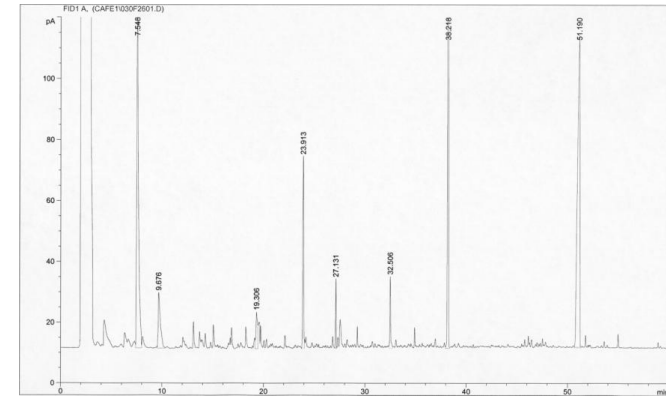


Figura 25 – Cromatograma do retido para processo a 25°C com membrana de EPDM utilizando extração por solvente..

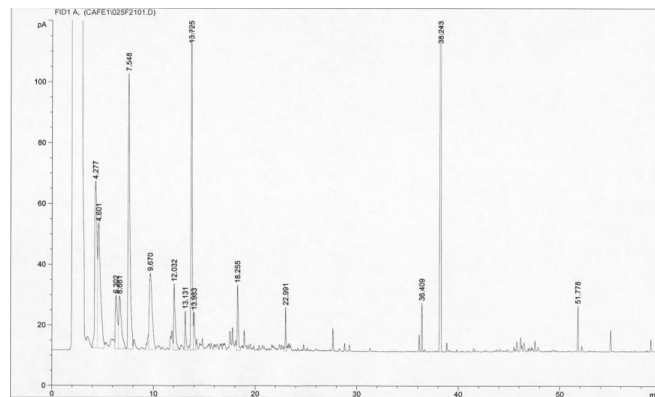


Figura 26 – Cromatograma do permeado para processo a 25°C com membrana de EPDM utilizando extração por solvente. (1ª repetição).

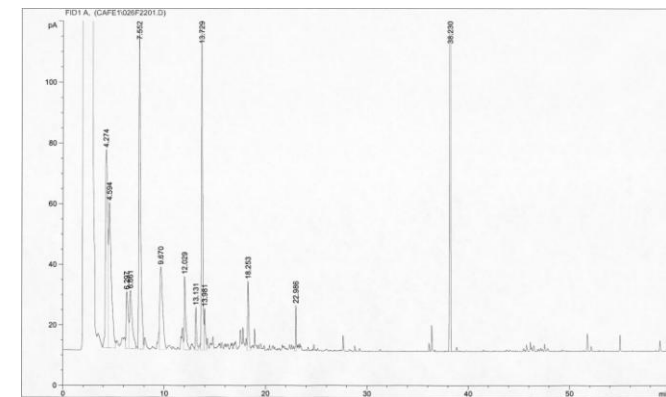


Figura 27 – Cromatograma do permeado para processo a 25°C com membrana de EPDM utilizando extração por solvente. (2ª repetição)

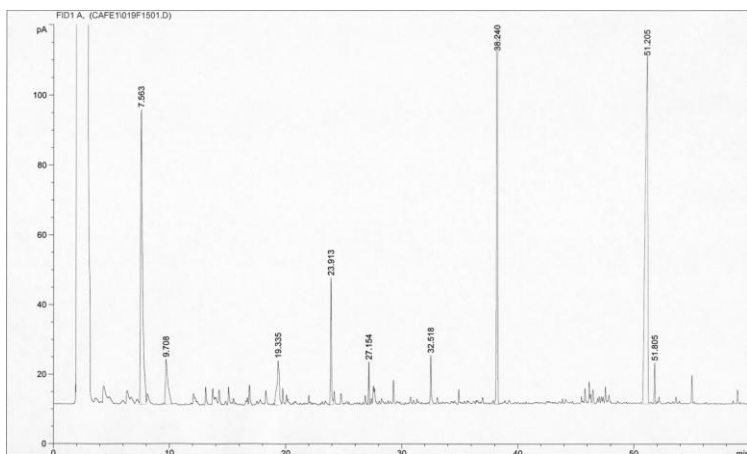


Figura 28 – Cromatograma da alimentação para processo a 35°C com membrana de EPDM utilizando extração por solvente.

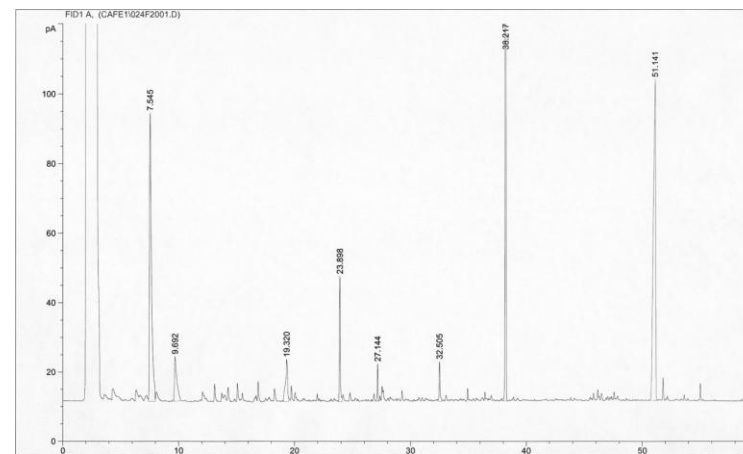


Figura 29 – Cromatograma do retido para processo a 35°C com membrana de EPDM utilizando extração por solvente.

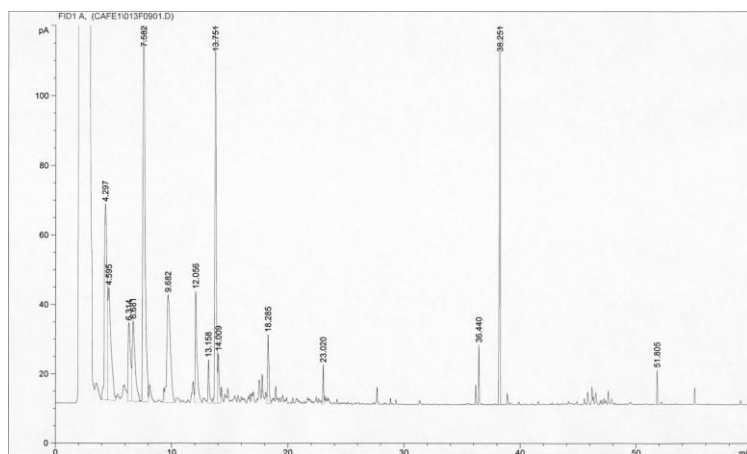


Figura 30 – Cromatograma do permeado para processo a 35°C com membrana de EPDM (1ª repetição).

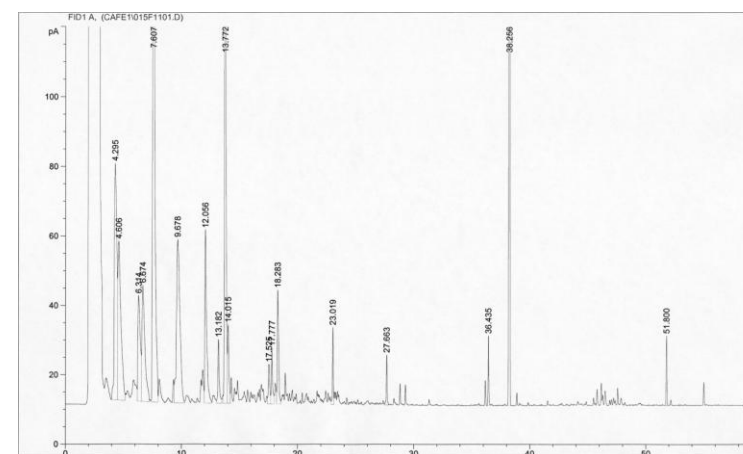


Figura 29 – Cromatograma do permeado para processo a 35°C com membrana de EPDM (2ª repetição).

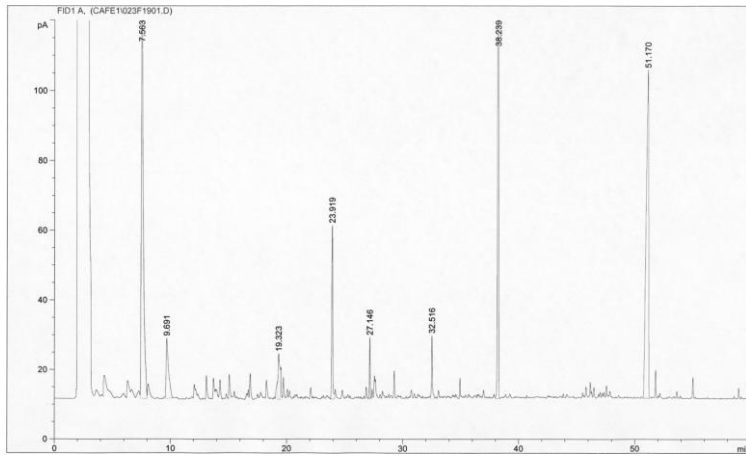


Figura 33 – Cromatograma da alimentação para processo a 45°C com membrana de EPDM utilizando extração por solvente.

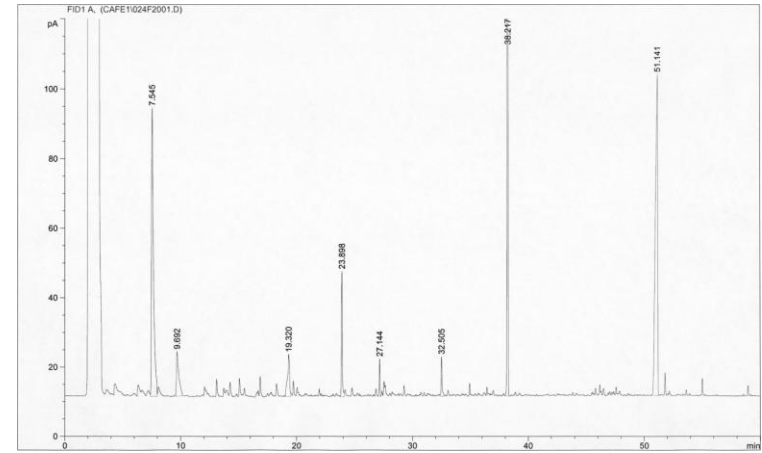


Figura 32 – Cromatograma do retido para processo a 45°C com membrana de EPDM utilizando extração por solvente.

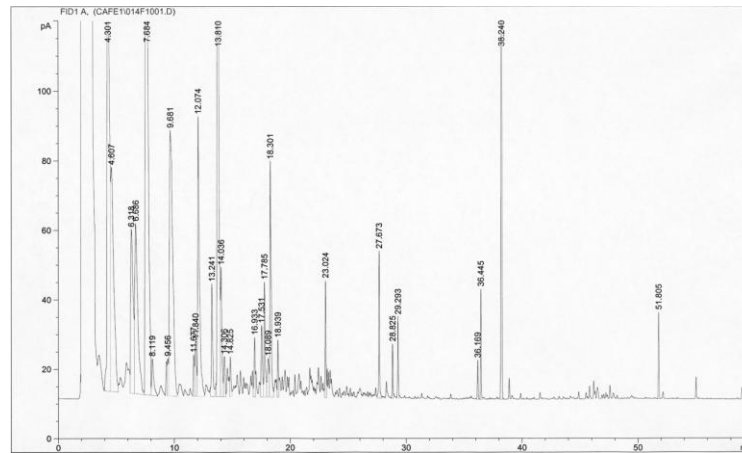


Figura 31 – Cromatograma do permeado para processo a 45°C com membrana de EPDM utilizando extração por solvente.

Cromatogramas obtidos por cromatografia gasosa para membrana de PDMS com extração por solvente:

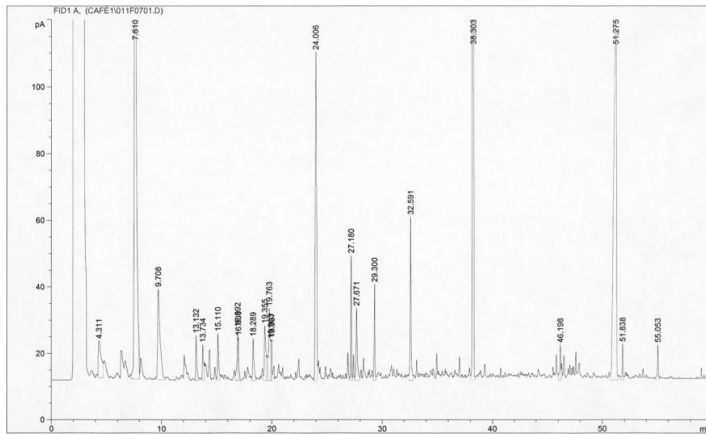


Figura 35 – Cromatograma da alimentação para processo a 25°C com membrana de PDMS utilizando extração por solvente.

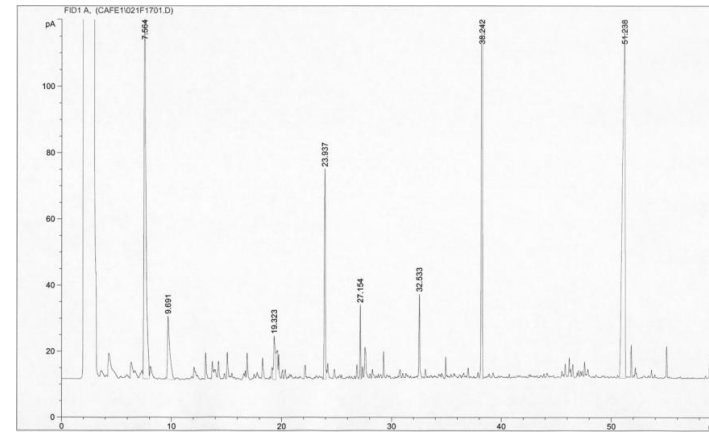


Figura 34 – Cromatograma do retido para processo a 25°C com membrana de PDMS utilizando extração por solvente.

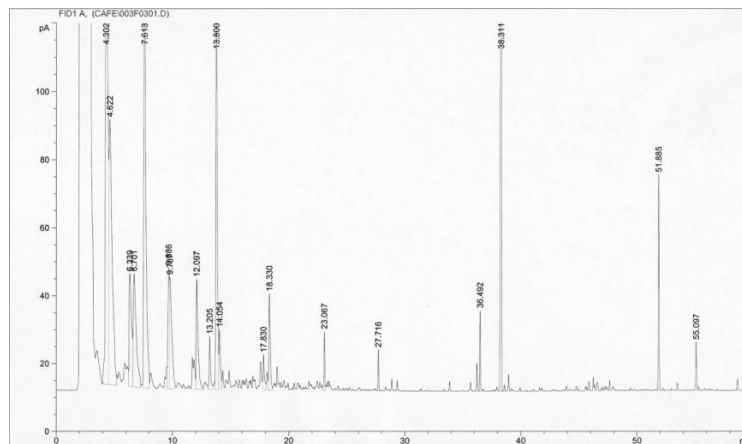


Figura 36 – Cromatograma do permeado para processo a 25°C com membrana de PDMS utilizando extração por solvente.

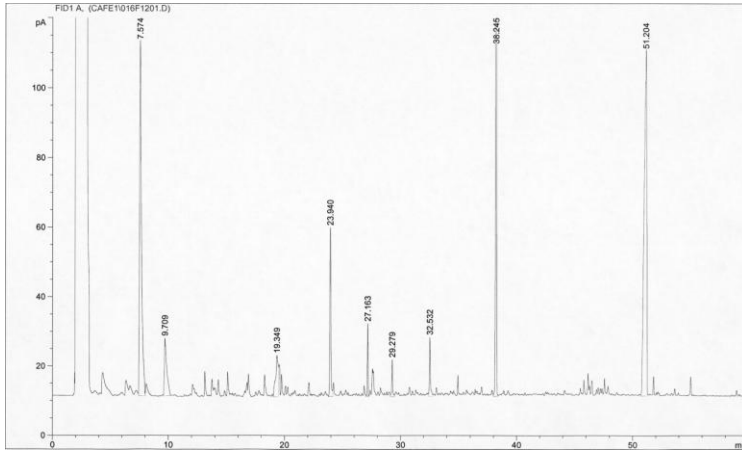


Figura 38 – Cromatograma da alimentação para processo a 35°C com membrana de PDMS utilizando extração por solvente.

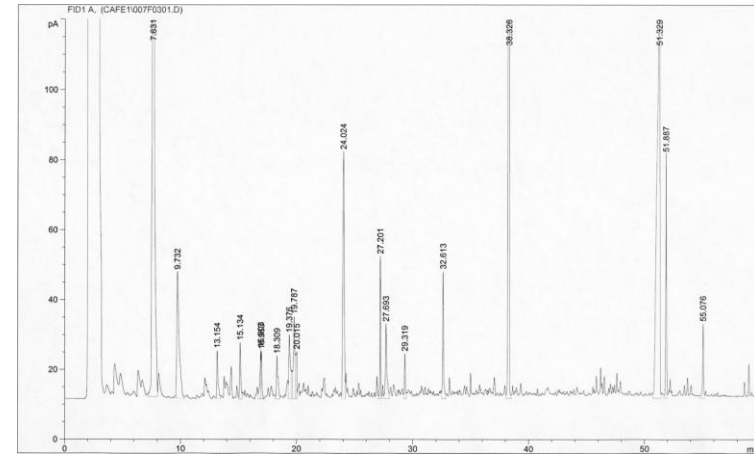


Figura 37 – Cromatograma do retido para processo a 35°C com membrana de PDMS utilizando extração por solvente.

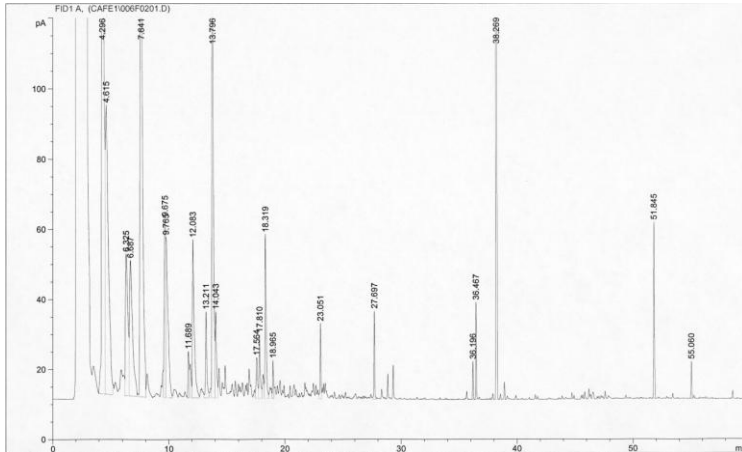


Figura 40 – Cromatograma do permeado para processo a 35°C com membrana de PDMS utilizando extração por solvente (1ª repetição).

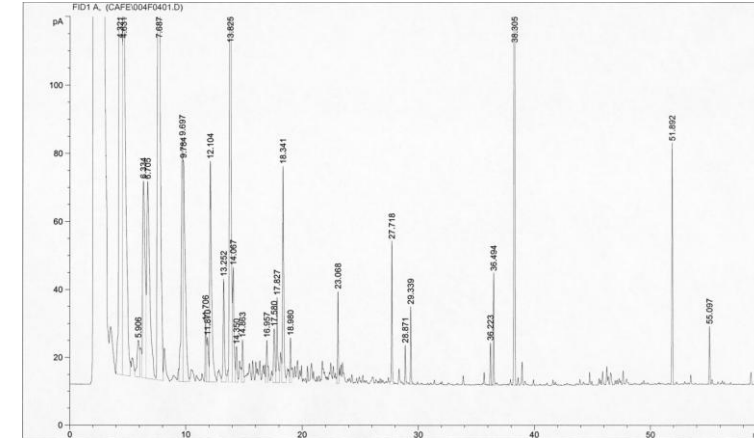


Figura 39 – Cromatograma do permeado para processo a 35°C com membrana de PDMS utilizando extração por solvente.(2ª repetição).

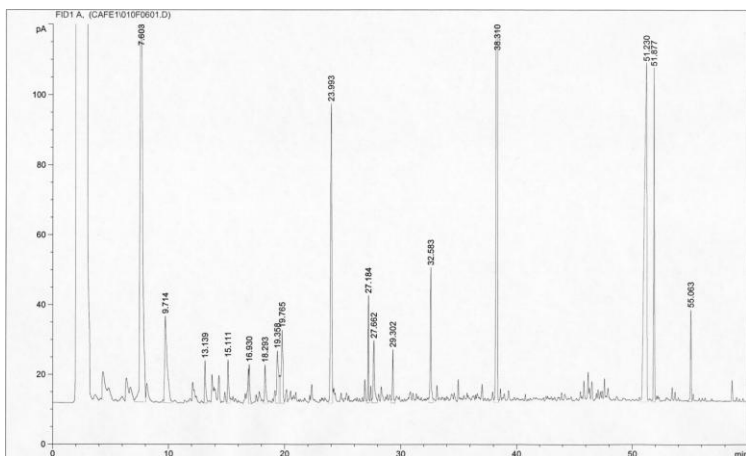


Figura 42 – Cromatograma da alimentação para processo a 45°C com membrana de PDMS utilizando extração por solvente.

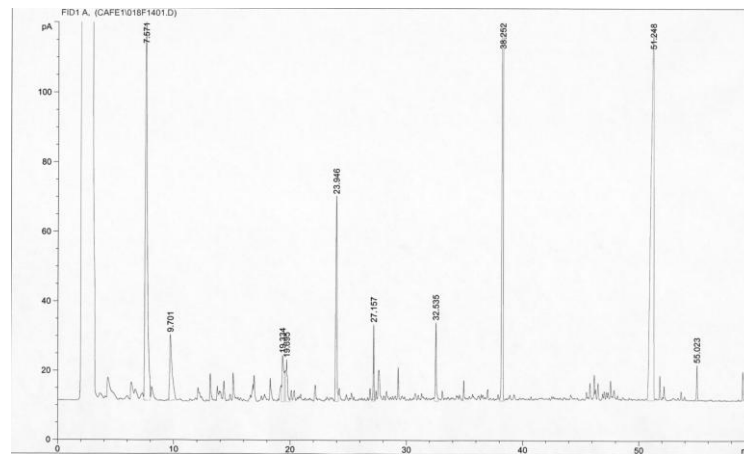


Figura 41 – Cromatograma do retido para processo a 45°C com membrana de PDMS utilizando extração por solvente.

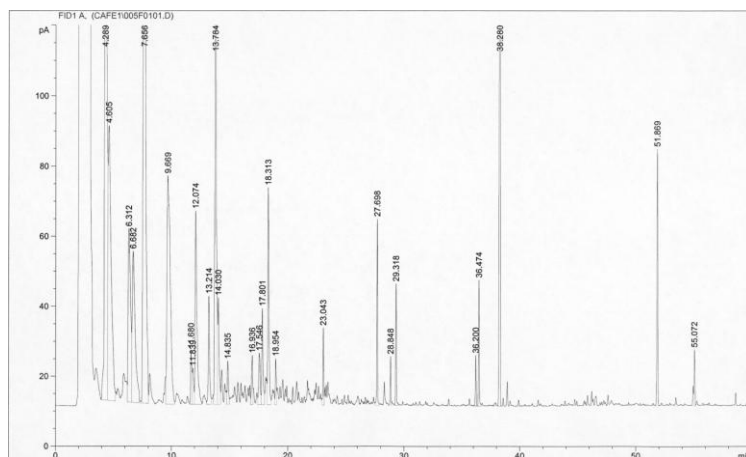


Figura 43 – Cromatograma do permeado para processo a 45°C com membrana de PDMS utilizando extração por solvente (1ª repetição).

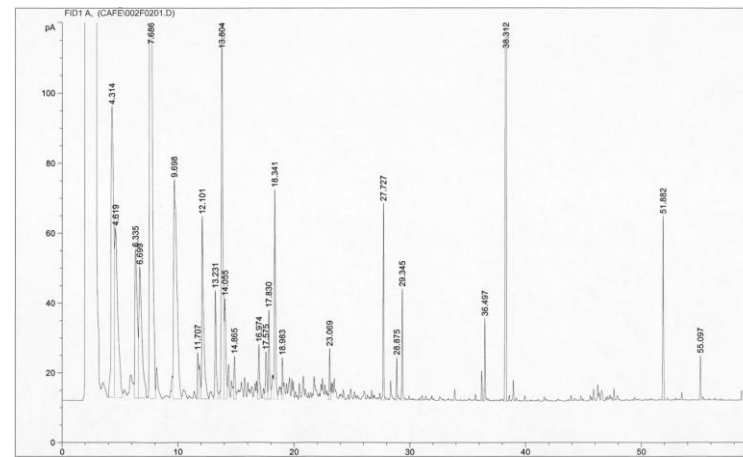


Figura 40 – Cromatograma do permeado para processo a 45°C com membrana de PDMS utilizando extração por solvente (2ª repetição).