

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

THIAGO ANDRE WESCHENFELDER

**RECUPERAÇÃO DE AROMAS DO CAFÉ SOLÚVEL PELO PROCESSO DE
PERVAPORAÇÃO**

CURITIBA

2015

THIAGO ANDRE WESCHENFELDER

**RECUPERAÇÃO DE AROMAS DO CAFÉ SOLÚVEL PELO PROCESSO DE
PERVAPORAÇÃO**

Tese de doutorado apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Alimentos no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

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

Co-Orientadora: Prof. Dr^a. Fernanda de Castilhos

CURITIBA

2015

W511r

Weschenfelder, Thiago Andre
Recuperação de aromas do café solúvel pelo processo de pervaporação/
Thiago Andre Weschenfelder. – Curitiba, 2015.
130 f. : il. color. ; 30 cm.

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

Orientador: Agnes de Paula Scheer – Co-orientador: Fernanda de
Castilhos.

Bibliografia: p. 116-130.

1. Café solúvel - Aromas. 2. Filtração por membranas. 3. Física - Modelos
matemáticos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Scheer, Agnes de Paula.
III. Castilhos, Fernanda de . IV. Título.

CDD: 663.93

THIAGO ANDRÉ WESCHENFELDER

**RECUPERAÇÃO DE AROMAS DO CAFÉ SOLÚVEL PELO
PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO**

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


Coorientadora: Prof.^a Dr.^a FERNANDA DE CASTILHOS
Centro de Tecnologia, UFSM


Prof. Dr. MARCO DI LUCCIO
Centro Tecnológico, UFSC


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


Prof. Dr. MARCOS ROGÉRIO MAFRA
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof. Dr. FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 16 de março de 2015.

À minha família, em especial a minha mãe...

À Fernanda, amiga e companheira...

Sem vocês, este trabalho não seria possível.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha mãe Jocemara e ao meu padrasto João, pelos seus ensinamentos, pelo exemplo de vida e por sua dedicação. Não houve um momento sequer em toda esta jornada que sua presença, seu apoio e seu conforto estivessem ausentes. Sem vocês, não chegaria até aqui.

Agradeço ao meu pai Sérgio, pelos bons momentos em que passamos nestes quatro anos em Curitiba, pelo futebol de sexta-feira, por toda ajuda oferecida e pelos momentos de descontração e companheirismo. Sem sua ajuda, esta realização não seria possível.

Agradeço a minha orientadora Agnes de Paula Scheer, por aceitar minha orientação e por todos estes anos de convívio, pela lealdade e caráter frente aos problemas, pelos ensinamentos, pela oportunidade e por sua paciência. Levarei para sempre comigo os valores e a formação que me passaste.

Agradeço a professora, pesquisadora e amiga Marta Susana Moreno, pela co-orientação nos seis meses de doutorado sanduiche na Argentina. Sua amizade e ensinamentos foram essenciais. Agradeço a todos os amigos, na Planta Piloto de Ingeniería Química, PLAPIQUI pela amizade adquirida e pelo futebol internacional e principalmente ao professor e amigo Aníbal Blanco, por seu carisma, simpatia e exemplo de pesquisador. Espero ter sua amizade para sempre. *Y agradezco también a los “chicos” Valber y Jérémy de la casita 5B, muchas gracias por todo, boludos!*

Ao programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos pela oportunidade do doutorado, a CAPES pela concessão da bolsa, agradeço ao LCAUT pela ajuda na concessão de equipamentos e agradeço também à Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

Agradeço a Companhia Iguaçu de Café Solúvel pelas amostras de café solúvel e pelas análises de GC-MS. Em especial aos pesquisadores Marcelo e Denisley, pela parceria e pela disponibilidade, sem a qual este trabalho não seria possível.

Agradeço ao amigo Oslei, pela construção da unidade de pervaporação. Seus conhecimentos e sua experiência contribuíram para o desenvolvimento e sucesso do trabalho.

Agradeço ao Laboratório de Microscopia da UFPR pela concessão do nitrogênio líquido e ao Emultec, pela disponibilidade de espaço.

Agradeço também a todos os colegas do PPGEAL, em especial a Luana, pelos diálogos e conhecimentos compartilhados, ao amigo Rafael, pelo convívio, ajuda e conversas nas muitas horas de experimentos e ao amigo, colega e hoje professor Vitor, por confiar em nossa parceria de trabalho, pelos conhecimentos compartilhados e pela amizade, desejo a você muito sucesso, sempre.

Gostaria de agradecer em especial ao meu primeiro aluno de Iniciação Científica, Pedro Lantin, pela confiança, pela ajuda nos experimentos e por enfrentar todas as conturbações que encontramos neste período.

Aos amigos de Erechim, pela amizade duradoura, pelos jogos de futebol e pelo acolhimento. Vocês foram importantes e motivadores.

Ao Grêmio Football Porto Alegrense, maior time do mundo, pelo seu péssimo desempenho dos últimos 4 anos. Você foi o motivo de meu foco ficar direcionado aos estudos.

E agradeço em especial a Fernanda, amiga, orientadora, companheira e parceira. Seu carinho, apoio e exemplo de vida me motivaram a chegar onde cheguei. Palavras aqui não seriam suficientes para expressar todos meus sentimentos e agradecimentos para contigo. MUITO OBRIGADO!

E agradeço a todos, que de alguma maneira contribuíram para que esta jornada se concretizasse.

RESUMO

Durante o processo de obtenção do café solúvel ocorrem transformações e perdas aromáticas, que modificam quantitativamente e qualitativamente a fração de compostos voláteis. A pervaporação é um processo de separação por membranas que já vem sendo relatado na literatura para a recuperação de aromas de frutas e sucos de frutas, sendo uma alternativa tecnológica para a indústria de café solúvel devido a não necessidade de adição de compostos químicos e operação em temperaturas amenas. Neste contexto o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um processo de pervaporação para recuperação de aromas provenientes de uma solução industrial do café solúvel. Para esta finalidade foi desenvolvida uma unidade experimental do processo de pervaporação para a recuperação de aromas e um estudo sistemático do processo foi realizado. Para esta finalidade, foi utilizada uma membrana polimérica de PDMS densa. Foi utilizado um extrato aquoso da linha industrial de café solúvel, do qual foram escolhidos oito compostos com as maiores concentrações e com características positivas e negativas quanto ao odor para serem avaliados. Foram investigadas a influência da vazão, da temperatura e da pressão de permeado em regime permanente, e o comportamento do processo regime transiente. Um modelo fenomenológico em regime transiente foi desenvolvido baseado no modelo de sorção-difusão e ajustado aos dados experimentais com estimativa das permeâncias dos compostos. Os resultados em regime permanente indicaram que nas vazões estudadas não houve efeito da camada limite de alimentação. Além disso, o fluxo de permeado aumentou com a temperatura e foram obtidos maiores fatores de enriquecimento em temperaturas intermediárias. Valores de permeância foram estimados por um ajuste não linear da equação de Arrhenius aos dados experimentais com resultados satisfatórios. Para o efeito da pressão, os compostos obtiveram maior seletividade em pressões intermediárias, com destaque para a 2,3-butanodiona e 2,5-dimetil pirazina. Com base neste fato, a melhor condição de operação da unidade para a recuperação dos aromas do café solúvel em regime permanente foi de 20°C, 1800 Pa e 1,5 L/min. Os resultados em regime transiente mostraram que as frações molares aumentam com a temperatura caracterizando uma seletividade governada pela difusão. Os compostos 2,3-butanodiona, furfural e 2,5-dimetil pirazina apresentaram a maior concentração na temperatura intermediária (303 K), possivelmente devido ao efeito de degradação. Para o efeito da pressão, a maior concentração dos compostos de aromas ocorreu na pressão de 1800 Pa. O modelo desenvolvido ajustou-se bem aos dados experimentais em regime transiente e apresentou uma estimativa do comportamento das frações molares da alimentação e retentado do processo de pervaporação ao longo do tempo.

Palavras-chave: pervaporação, regime transiente, café solúvel, estimativa de parâmetros, modelagem matemática, recuperação aromática.

ABSTRACT

During the soluble coffee processing, transformations and losses of aroma compounds may occur, which quantitatively and qualitatively change the fraction of volatile compounds. Pervaporation is a membrane separation processes that has already been reported in the literature for recovery of aroma compounds from fruits and fruit juices, and is an interesting alternative to soluble coffee industry since it does not need chemicals addition and operation at lower temperatures. In this context, the main objective of this work was the development of a pervaporation process for recovery of aroma compounds from soluble coffee. For this purpose, an experimental unit for aroma recovery was developed and a systematic study of pervaporation process was performed. A polymeric PDMS dense membrane was used. An aqueous extract from industrial line of instant coffee was used, from which eight compounds were chosen with high concentration and with positive and negative characteristics about the odor for evaluation. The influence of feed flow rate, feed temperature and permeate pressure was investigated in steady state, and the behavior of the process in unsteady state. A phenomenological model in unsteady state was developed based on the solution-diffusion model and fitted to the experimental data with estimation of compounds permeances. The results indicated that on steady state pervaporation the range of feed flow rates studied presented no effect of liquid boundary layer. Furthermore, the permeation flux increased with temperature and the highest enrichment factors were obtained at intermediate temperatures. Permeances were estimated by non-linear fit of Arrhenius equation to the experimental data with satisfactory results. For the effect of pressure, the aroma compounds had higher selectivity at intermediate pressures, especially the 2,3-butanedione and 2,5-dimethyl pyrazine. Based on this fact, the best unit operating condition for the recovery of soluble coffee aromas in steady state was 20 ° C, 1800 Pa and 1.5 L / min. The results in unsteady state showed that the mole fractions increase with temperature featuring a selectivity governed by diffusion. The compounds 2,3-butanedione, furfural and 2,5-dimethyl pyrazine achieved the highest concentration in the intermediate temperature (303 K), possibly due to the effect of molecule decomposition. For the effect of pressure, the highest concentration of aroma compounds occurred at 1800 Pa. The developed model fitted well the experimental data in unsteady state operation and predicted the behavior of the molar fractions of the feed and retentate of pervaporation process over time.

Keywords: pervaporation, unsteady state, soluble coffee, parameter estimation, mathematic modeling, aroma recovery.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - DIAGRAMA DE BLOCOS DA FABRICAÇÃO DO CAFÉ SOLÚVEL. .28	28
FIGURA 2.2 - MODELO DE SORÇÃO-DIFUSÃO DO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO.35	35
FIGURA 2.3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE ALTERNATIVAS PARA CRIAR A FORÇA MOTRIZ NA PERVAPORAÇÃO; A) SISTEMA A VÁCUO; B) COM GÁS DE ARRASTE; C) POR AQUECIMENTO.....36	36
FIGURA 2.4 - FENÔMENO DE POLARIZAÇÃO POR CONCENTRAÇÃO.....46	46
FIGURA 3.1 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO APARATO EXPERIMENTAL DE PERVAPORAÇÃO: 1 – BANHO TERMOSTÁTICO; 2 – TANQUE DE ALIMENTAÇÃO ENCAMISADO; 3 – BOMBA DE DIAFRAGMA; 4 – MÓDULO DE MEMBRANAS; 5 – COLD TRAPS; 6 – VÁLVULA DE AGULHA; 7 – BOMBA DE VÁCUO; 8 – SENSORES DE TEMPERATURA; 9 – SENSORES DE PRESSÃO69	69
FIGURA 3.2 - DISPOSIÇÃO GERAL DO APARATO EXPERIMENTAL DE PERVAPORAÇÃO.70	70
FIGURA 3.3 - TANQUE DE ALIMENTAÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL.....71	71
FIGURA 3.4 - DISPOSIÇÃO DO MÓDULO DE PERVAPORAÇÃO (A) ABERTO E (B) FECHADO.....71	71
FIGURA 3.5 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO MÓDO DE PERVAPORAÇÃO.....72	72
FIGURA 4.1 - EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE O FLUXO DE ÁGUA E SOLUÇÃO INDUSTRIAL (PRESSÃO = 300 PA; VAZÃO = 1,6 L/MIN).78	78

FIGURA 4.2 - EFEITO DA PRESSÃO SOBRE O FLUXO DE ÁGUA E SOLUÇÃO INDUSTRIAL ($T_{ALIM} = 293.15\text{ K}$; VAZÃO = 1,6 L/MIN).....	79
FIGURA 4.3 - FLUXO DE PERMEAÇÃO DE ÁGUA E FLUXO DE PERMEAÇÃO INDIVIDUAL DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS EM DIFERENTES VAZÕES ($P = 300\text{ Pa}$; $T_{ALIM} = 293.15\text{ K}$).	80
FIGURA 4.4 - EFEITO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO SOBRE O FLUXO PARCIAL DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS: (A) 2,3-BUTANODIONA, 2,3-PENTANODIONA, BENZALDEÍDO E 2,5-DIMETIL PIRAZINA; (B) 3-METIL BUTANAL, ACETALDEÍDO, FURFURAL E 5-METIL FURFURAL.	82
FIGURA 4.5 - FLUXOS DE PERMEAÇÃO INDIVIDUAIS OBSERVADOS VS PREDITOS DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DO CAFÉ.....	83
FIGURA 4.6 - EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE O FATOR DE ENRIQUECIMENTO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS ($P = 300\text{ Pa}$).....	85
FIGURA 4.7 - EFEITO DA PRESSÃO DE PERMEADO SOBRE O FLUXO DE PERMEAÇÃO PARCIAL DOS COMPOSTOS (A) FURFURAL E 3-METIL BUTANAL; (B) BENZALDEÍDO E 5-METIL FURFURAL, (C) 2,3-BUTANODIONA E 2,3-PENTANODIONA E (D) 2,5-DIMETIL PIRAZINA E ACETALDEÍDO PARA A MEMBRANA PDMS ($T_{ALIM} = 20^{\circ}\text{C}$).....	87
FIGURA 4.8 - EFEITO DA PRESSÃO DE PERMEADO SOBRE O FATOR DE ENRIQUECIMENTO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS PARA A MEMBRANA PDMS ($T_{ALIM} = 20^{\circ}\text{C}$).....	89
FIGURA 4.9 - VOLUME DE CONTROLE ADOTADO PARA APLICAÇÃO DOS BALANÇOS DE MASSA PARA DESENVOLVIMENTO DO MODELO EM REGIME TRANSIENTE.....	93
FIGURA 4.10 - FRAÇÕES MOLARES DE PERMEADO EXPERIMENTAIS E CALCULADAS PELO MODELO EM REGIME TRANSIENTE A 300 PA E VAZÃO DE	

1,5 L/MIN PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS (A) 2,3-BUTANODIONA, (B) 2,3-PENTANODIONA, (C) 3-METIL BUTANAL E (D) BENZALDEÍDO.97

FIGURA 4.11 - FRAÇÕES MOLARES DE PERMEADO EXPERIMENTAIS E CALCULADAS PELO MODELO EM REGIME TRANSIENTE A 300 PA E VAZÃO DE 1,5 L/MIN PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS (A) ACETALDEÍDO, (B) FURFURAL, (C) 2,5-DIMETIL PIRAZINA E (D) 5-METIL FURFURAL.98

FIGURA 4.12 - FRAÇÕES MOLARES EXPERIMENTAIS E CALCULADAS PELO MODELO EM REGIME TRANSIENTE A 293 K E VAZÃO DE 1,5 L/MIN PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS (A) 2,3-BUTANODIONA, (B) 2,3-PENTANODIONA, (C) 3-METIL BUTANAL E (4) BENZALDEÍDO. 100

FIGURA 4.13 - FRAÇÕES MOLARES EXPERIMENTAIS E CALCULADAS PELO MODELO EM REGIME TRANSIENTE A 293 K E VAZÃO DE 1,5 L/MIN PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS (A) ACETALDEÍDO, (B) FURFURAL, (C) 2,5-DIMETIL PIRAZINA E (D) 5-METIL FURFURAL..... 101

FIGURA 4.14 - VALORES PREDITOS VS OBSERVADOS DA FRAÇÃO MOLAR DE PERMEADO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS ESTUDADOS NA PRESSÃO DE 300 PA E TEMPERATURA DE (A) 293 K; (B) 303 K; (C) 313 K; E NA TEMPERATURA DE 293 K E PRESSÃO DE (D) 1200 PA E (E) 1800 PA..... 103

FIGURA 4.15 - –FRAÇÃO MOLAR DE ALIMENTAÇÃO SIMULADA PELO MODELO EM REGIME TRANSIENTE PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS (A) 2,3-BUTANODIONA, (B) 2,3-PENTANODIONA, (C) 3-METIL BUTANAL E (D) BENZALDEÍDO A 300 Pa EM DIFERENTES TEMPERATURAS..... 104

FIGURA 4.16 - FRAÇÃO MOLAR DE ALIMENTAÇÃO SIMULADA PELO MODELO EM REGIME TRANSIENTE PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS (A) ACETALDEÍDO, (B) FURFURAL, (C) 2,5-DIMETIL PIRAZINA E (D) 5-METIL FURFURAL A 300 Pa EM DIFERENTES TEMPERATURAS. 105

FIGURA 4.17 - FRAÇÃO MOLAR DE ALIMENTAÇÃO SIMULADA PELO MODELO EM REGIME TRANSIENTE PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS (A) 2,3-BUTANODIONA, (B) 2,3-PENTANODIONA, (C) 3-METIL BUTANAL E (D) BENZALDEÍDO A 293 K EM DIFERENTES PRESSÕES..... 106

FIGURA 4.18 - FRAÇÃO MOLAR DE ALIMENTAÇÃO SIMULADA PELO MODELO EM REGIME TRANSIENTE PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS (A) ACETALDEÍDO, (B) FURFURAL, (C) 2,5-DIMETIL PIRAZINA E (D) 5-METIL FURFURAL A 293 K EM DIFERENTES PRESSÕES..... 107

FIGURA 4.19 - FRAÇÃO MOLAR DE RETENTADO SIMULADA PELO MODELO EM REGIME TRANSIENTE PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS (A) 2,3-BUTANODIONA, (B) 2,3-PENTANODIONA, (C) 3-METIL BUTANAL E (D) BENZALDEÍDO A 300 Pa E DIFERENTES TEMPERATURAS..... 108

FIGURA 4.20 - FRAÇÃO MOLAR DE RETENTADO SIMULADA PELO MODELO EM REGIME TRANSIENTE PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS (A) ACETALDEÍDO, (B) FURFURAL, (C) 2,5-DIMETIL PIRAZINA E (D) 5-METIL FURFURAL A 300 PA E DIFERENTES TEMPERATURAS..... 109

FIGURA 4.21 - FRAÇÃO MOLAR DE RETENTADO SIMULADA PELO MODELO EM REGIME TRANSIENTE PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS (A) 2,3-BUTANODIONA, (B) 2,3-PENTANODIONA, (C) 3-METIL BUTANAL E (D) BENZALDEÍDO A 298 K E DIFERENTES PRESSÕES..... 110

FIGURA 4.22 - FRAÇÃO MOLAR DE RETENTADO SIMULADA PELO MODELO EM REGIME TRANSIENTE PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS (A) ACETALDEÍDO, (B) FURFURAL, (C) 2,5-DIMETIL PIRAZINA E (D) 5-METIL FURFURAL A 298 K E DIFERENTES PRESSÕES..... 111

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – GRUPOS QUÍMICOS DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS IDENTIFICADOS NO CAFÉ.....	30
TABELA 2.2 - ASSOCIAÇÃO DOS COMPONENTES AROMÁTICOS DO CAFÉ AO ATRIBUTO DO AROMA.....	32
TABELA 2.3 - COMPARAÇÃO QUALITATIVA DE VÁRIOS TIPOS DE MÓDULOS DE MEMBRANA.....	57
TABELA 3.1 - COMPOSTOS DE AROMAS SELECIONADOS NA SOLUÇÃO INDUSTRIAL DE CAFÉ SOLÚVEL.....	67
TABELA 3.2 - PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DO CAFÉ SOLÚVEL ESTUDADOS NESTE TRABALHO.....	68
TABELA 3.3 - FAIXA DE OPERAÇÃO DAS VARIÁVEIS INVESTIGADAS NO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO.....	74
TABELA 4.1 - COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E RESISTÊNCIA DA CAMADA LIMITE LÍQUIDA CALCULADOS.....	81
TABELA 4.2 - ENERGIA DE ATIVAÇÃO APARENTE E DE PERMEAÇÃO E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO ESTIMADOS PARA OS FLUXOS DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS PARA A MEMBRANA PDMS	84
TABELA 4.3 - PERMEANCIAS ESTIMADAS PARA OS AROMAS DE CAFÉ SOLÚVEL E SEU RESPECTIVO COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO ($T_{ALIM}=20^{\circ}C$).	88
TABELA 4.4 - COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DO AJUSTE DO MODELO EM REGIME TRANSIENTE AOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	102

TABELA 4.5 - PERMEÂNCIAS ESTIMADAS PELO MODELO PARA AS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ESTUDADAS.	112
---	-----

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABIC	Associação Brasileira da Indústria de Café
ABICS	Associação Brasileira da Indústria de Café Solúvel
ANVISA	Agencia Nacional de Vigilância Sanitária
CNNPA	Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
MAPA	Ministério da Agricultura e Abastecimento
OIC	Organização Internacional do Café
OTV	<i>Odor Treshold Value</i>
PAN	poliacrilo nitrila
PB	polibutadieno
PDMS	polidimetil siloxano
PEBA	polieter block poliamida
PEI	polieter imida
POMS	polimetil octil siloxano
POPMI	oxidifenileno poliometimida
PP	polipropileno
PTFE	politetrafluor etileno
PVA	polivinil álcool
PET	polietileno tereftalato
A_m	área da membrana [m ²]
a_i	atividade composto i
$a_{i,l}$	atividade composto i fase líquida
$a_{i,g}$	atividade composto i fase gasosa
$a_{i,F,M}$	atividade composto i da alimentação, na membrana
BP	ponto de ebulição [°C]
$C_{i,M}$	concentração componente i na membrana
C_i	concentração componente i [mol/mol]
d_h	diâmetro hidráulico [m]
$D_{i,M}$	coeficiente de difusão na membrana [m ² /s]
D_i	coeficiente de difusão [m ² /s]

$E_{a,i}$	energia de ativação aparente [kJ/mol]
$E_{P,i}$	energia de ativação de permeação [kJ/mol]
F_1	vazão volumétrica do retido [m ³ /min]
F_2	vazão volumétrica da alimentação [m ³ /min]
F_3	vazão volumétrica de retentado [m ³ /min]
H	constante da lei de Henry [Pa]
J_i	fluxo de permeação específico do componente i [mol/m ² s]
J_i^0	fator pré-exponencial [mol/m ² s]
$J_{i,ref}^0$	fluxo de permeação específico do componente i no estado de referência
$J_{i,exp}$	fluxo de permeação do componente i experimental [mol/m ² s]
$J_{i,calc}$	fluxo de permeação do componente i calculado [mol/m ² s]
k_{bl}	coeficiente de transferência de massa da camada limite líquida [m/s]
l	comprimento do módulo [m]
l_M	espessura da membrana [m]
M	massa total no tanque de alimentação [kg]
M_a	massa do lado de alimentação do módulo de membranas [kg]
M_p	massa do lado de permeado no módulo de membranas [kg]
M_P	massa de permeado coletada [kg]
NE	número de experimentos
p_F	pressão no lado da alimentação [Pa]
p_i^0	pressão de vapor do componente i [Pa]
P	pressão total [Pa]
MM	massa molar [g/mol]
Q_i	permeabilidade do componente i [mol.m/m ² sPa];
Q_i^0	fator pré-exponencial [mol.m/m ² sPa];
$Q_{ov,i}$	permeância do componente i [mol/m ² sPa];
R	constante universal dos gases [kJ/mol.K]
Re	número de Reynolds
$R_{i,b}$	resistência à transferência de massa lado da alimentação [mol/m ² sPa]
$R_{i,M}$	resistência à transferência de massa lado da membrana [mol/m ² sPa]
S	entropia
Sh	número de Sherwood
Sc	número de Schmidt

t	tempo [min]
T	temperatura absoluta [K]
T_F	temperatura da alimentação [K]
T_{ref}	temperatura no estado de referência [K]
V_M^{BP}	volume molar no ponto de ebulição [cm ³ /mol]
\tilde{V}_i	volume molar [cm ³ /mol]
x_i	fração molar do componente i mais permeável na alimentação
x_j	fração molar do componente i menos permeável na alimentação
$x_{i,M}$	fração molar do componente i da alimentação, na membrana
$x_{P,i}$	fração molar/mássica do permeado [g/g] / [mol/mol]
$x_{F,i}$	fração molar/mássica da alimentação [g/g] / [mol/mol]
$x_{R,i}$	fração molar/mássica do retentado [g/g] / [mol/mol]
y_i	fração molar do componente i no permeado mais permeável
y_j	fração molar do componente i no permeado menos permeável

Símbolos gregos

α	seletividade
β	fator de enriquecimento
μ	potencial químico
μ_i^0	potencial químico do componente i no estado padrão ou de referência
$\mu_{i,l}^0$	potencial químico do componente i no estado líquido de referência
$\mu_{i,g}^0$	potencial químico do componente i no estado vapor de referência
μ_{iF}	potencial químico do componente i na alimentação
μ_{iP}	potencial químico do componente i no permeado
$\mu_{iF,M}$	potencial químico do componente i na alimentação na membrana
$\mu_{iP,M}$	potencial químico do componente i no permeado, na membrana
ρ_{ov}^m	densidade média molar [kg/m ³]
φ_i	coeficiente de fugacidade do componente i
γ_i	coeficiente de atividade do componente i ;
γ_i^∞	coeficiente de atividade em diluição infinita do componente i

$\gamma_{iF,M}$ coeficiente de atividade do componente i lado alimentação, na membrana

$\gamma_{iP,M}$ coeficiente de atividade do componente i lado permeado, na membrana

γ_w coeficiente de atividade da água

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	OBJETIVOS	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1	CAFÉ SOLÚVEL	26
2.1.1	<i>Compostos do Aroma do Café</i>	28
2.2	PERVAPORAÇÃO	33
2.2.1	<i>Histórico</i>	33
2.2.2	<i>Fundamentos da Pervaporação</i>	34
2.2.3	<i>Mecanismo da Pervaporação</i>	38
2.2.3.1	Força motriz da pervaporação	38
2.2.3.2	Transporte de massa através da membrana	40
2.2.4	<i>Membranas na Pervaporação</i>	48
2.2.5	<i>Efeito das variáveis do processo de pervaporação</i>	49
2.2.5.1	Efeito da vazão de alimentação	49
2.2.5.2	Efeito da concentração da alimentação	50
2.2.5.3	Efeito da interação polímero/soluto	51
2.2.5.4	Efeito da pressão de permeado	52
2.2.5.5	Efeito da temperatura de alimentação	53
2.2.6	<i>Módulos de pervaporação</i>	55
2.3	MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO	57
2.4	APLICAÇÕES DE PERVAPORAÇÃO PARA RECUPERAÇÃO DE COMPOSTOS DE AROMAS	60
2.5	CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE	64
3	MATERIAL E MÉTODOS	66
3.1	SOLUÇÃO INDUSTRIAL DE CAFÉ SOLÚVEL	66
3.2	MEMBRANA	69
3.3	APARATO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	69
3.4	ANÁLISE DOS COMPOSTOS AROMÁTICOS	74
3.5	MÉTODOS NUMÉRICOS	75

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
4.1	TESTES PRELIMINARES	77
4.2	OPERAÇÃO EM REGIME PERMANENTE	80
4.2.1	<i>Efeito da vazão de alimentação.....</i>	<i>80</i>
4.2.2	<i>Efeito da temperatura de alimentação</i>	<i>82</i>
4.2.3	<i>Efeito da pressão de permeado.....</i>	<i>86</i>
4.3	RESULTADOS E MODELAGEM EM REGIME TRANSIENTE	90
4.3.1	<i>Desenvolvimento do modelo.....</i>	<i>90</i>
4.3.2	<i>Modelo matemático.....</i>	<i>93</i>
5	CONCLUSÕES	113
5.1	CONCLUSÕES GERAIS	113
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	114
	REFERÊNCIAS.....	116

1 INTRODUÇÃO

O Brasil, hoje responsável por 30% do mercado internacional de cafés, é o maior produtor mundial, com um volume produzido equivalente à soma dos outros seis maiores produtores e, constitui-se no segundo mercado consumidor, somente abaixo dos Estados Unidos. Atualmente, o café é cultivado em 15 estados brasileiros, com destaque para Minas Gerais, Espírito Santo, São Paulo, Bahia, Paraná e Rondônia. Ademais, o café é um produto que se destaca econômica e socialmente na história brasileira com um dos principais itens de exportação (OIC, 2015).

A bebida de café possui um aroma bastante agradável que atrai os consumidores. O processo de fabricação do café torrado é determinante na qualidade e conseqüentemente, no aroma do produto final. Na etapa de torrefação, o emprego da alta 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, característica pelo aroma e sabor do café torrado (CLARKE, 1985; DELLA MODESTA, 1999). A contribuição de cada um desses compostos voláteis para o aroma final do café é bem variada, podendo ainda ocorrer interações sinérgicas e antagônicas entre esses diferentes compostos. Atualmente já foram identificados aproximadamente mais de mil compostos voláteis nesse produto (FELIPE *et al.*, 2000; AMSTALDEN *et al.*, 2001; FLAMENT *et al.*, 2002).

Na cadeia do café, a indústria de café solúvel é a principal geradora de receita pela exportação de produto com maior valor agregado. O segmento de café solúvel no Brasil é constituído por um pequeno número de empresas, pois seu processamento exige mais tecnologia e, conseqüentemente, maior investimento que a produção de café torrado e moído. O processo industrial de produção de café solúvel consiste na limpeza dos grãos, seguida da torrefação, moagem e a etapa de extração. A concentração, geralmente por evaporação térmica, e a desidratação por atomização são as etapas seguintes. Após a atomização, o café passa pelo processo de aglomeração para ser embalado (BASSOLI, 2006).

Durante o processamento de obtenção de café solúvel ocorrem transformações e perdas de aromas, que modificam quantitativamente e qualitativamente a fração de compostos voláteis. A perda de aromas, em comparação com os compostos voláteis presentes no café torrado e moído, pode atingir 89%. Além

disso, algumas destas transformações acarretam na formação de compostos que exercem impacto negativo no sabor e aroma do café solúvel quando comparado ao café preparado de forma convencional (BASSOLI, 2006).

Dentro desse contexto, uma alternativa que pode ser adotada para aumentar a percepção aromática do café solúvel seria adição de compostos voláteis naturais, recuperados em alguma etapa do seu processamento. Esta alternativa requer o desenvolvimento de duas novas etapas no processo de produção de café solúvel, sendo a primeira a qual os aromas naturais seriam recuperados e a segunda, onde estes seriam incorporados ao produto final.

Os processos utilizados para a recuperação dos aromas de café nas indústrias em outros países (HERRERA *et al.*, 1970; NESTEC e LIU, 1986) resumem-se basicamente ao umedecimento do café torrado e moído com um *spray* de água com o intuito de facilitar o desprendimento dos aromas. Em seguida, os aromas são carregados por um gás inerte e condensados. Finalmente, os aromas são adicionados ao extrato após concentração ou ao produto após a secagem. O inconveniente deste processo é o alto gasto energético e a possibilidade de degradação dos compostos envolvidos devido a oxidação pela luz e oxigênio. Atualmente, as indústrias brasileiras de café solúvel não fazem a recuperação desses aromas, fator este que possibilitaria um aumento na aceitabilidade e no valor agregado do produto brasileiro.

No Brasil, de acordo com a Resolução da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA) nº 12, de 1978 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), não são toleradas quaisquer adições de conservadores ou aditivos no café solúvel (BRASIL, 1978). Diante desse fato, o desenvolvimento de uma tecnologia para a recuperação dos aromas do café sem resultar na degradação dos mesmos é de fundamental relevância para aumentar o valor agregado desse produto.

Algumas alternativas de processos para a recuperação de aromas, mais especificamente para o café, vêm sendo investigadas como adsorção (CANTELI *et al.*, 2014; CARPINÉ *et al.*, 2013; SACANO *et al.*, 1996; SACANO *et al.*, 1999; ZUIM *et al.*, 2011), extração supercrítica (LUCAS e COCERO, 2006; LUCAS *et al.*, 2004), moagem úmida (BAGGENSTOSS *et al.*, 2010) e nanofiltração (VINCZE e VATAI, 2004; PAN *et al.*, 2013; BRAZINHA *et al.*, 2015). Entretanto, pouco destes trabalhos aborda a recuperação dos aromas de soluções reais multicomponentes, tendo como foco, em sua maioria, soluções sintéticas de um ou poucos compostos voláteis do café.

A pervaporação é um processo de separação por membranas que já vem sendo relatado na literatura para a recuperação de aromas de frutas e sucos de frutas (SHE e HWANG, 2006; PENG e LIU, 2003; GARCÍA *et al.*, 2008; ISCI *et al.*, 2006; RAFIA *et al.*, 2001; PEREIRA *et al.*, 2006), bebidas alcoólicas (KARLSSON *et al.*, 1995; CATARINO *et al.*, 2009; OLMO *et al.*, 2014) aromas lácteos (OVERINGTON *et al.*, 2008; OVERINGTON *et al.*, 2011) e frutos do mar (MARTÍNEZ *et al.*, 2011; MARTÍNEZ *et al.*, 2013; BOURSEAU *et al.*, 2014).

Um sistema de pervaporação surge como uma alternativa atraente para a indústria de alimentos do ponto de vista energético e de qualidade, uma vez que possibilita devido a operação em temperaturas amenas uma menor degradação de compostos termo sensíveis, como é o caso dos compostos voláteis presentes no café solúvel, além da não necessidade de adição de compostos químicos. Para o desenvolvimento de um processo industrial de recuperação de aromas do café utilizando pervaporação, faz-se necessário a determinação das condições de operação do sistema como temperatura e pressão e o tipo e as características da membrana a ser utilizada.

Com relação à utilização da pervaporação na recuperação dos aromas de café, foram encontrados poucos trabalhos na literatura (ASSIS, 2006; OLIVEIRA, 2007; CABRAL *et al.*, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2014). O desempenho foi avaliado pelo fluxo total de permeado e pelo fator de enriquecimento dos aromas, sugerindo que o desenvolvimento de um processo de pervaporação seria uma alternativa promissora para a recuperação dos aromas do café solúvel. Entretanto, um estudo sistemático do desempenho do processo de pervaporação não foi investigado pelos autores.

Essa investigação deve ser realizada com vistas ao rendimento e seletividade dos aromas envolvidos, uma vez que nem todos os compostos voláteis presentes no café conferem aroma agradável ao consumidor. Contudo, não se encontram disponíveis na literatura dados experimentais que determinem as melhores condições de temperatura e pressão e caracterizem a seletividade que pode ser alcançada pelo processo de pervaporação na recuperação dos aromas do café solúvel.

Neste contexto, a modelagem e a simulação do processo de pervaporação entram como uma ferramenta promissora para verificar a influência das variáveis de processo, possibilitando um maior entendimento do processo e uma transição para a escala industrial.

1.1 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de um processo de pervaporação para recuperação de aromas provenientes de uma solução industrial do café solúvel.

Para alcançar o objetivo desta proposta, os seguintes objetivos específicos foram delineados:

- a) Projeto, montagem e testes preliminares de uma unidade experimental de pervaporação para recuperação de aromas do café solúvel;
- b) Determinação e obtenção do fator de enriquecimento dos aromas no processo de pervaporação em regime permanente em uma membrana hidrofóbica densa;
- c) Determinação das condições de operação mais adequadas da unidade com vistas ao desempenho na recuperação dos aromas desejados em regime permanente;
- d) Avaliação da influência das variáveis de processo como temperatura e pressão no comportamento do processo de pervaporação em regime transiente;
- e) Modelagem e simulação do processo de pervaporação em regime transiente visando o *scale-up* de uma unidade industrial.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão da literatura abordando as principais características e os compostos aromáticos do café solúvel, juntamente com os fundamentos do processo de pervaporação para a recuperação de aromas.

2.1 CAFÉ SOLÚVEL

Originário da Etiópia, centro da África, o café foi difundido tornando-se uma das bebidas mais consumidas e apreciadas no mundo, atingindo o segundo lugar entre as *commodities* agrícolas, mundialmente comercializadas (ABIC, 2014). A cultura do café, da produção até o processamento, consolida uma expressiva força sócio-econômica em função dos mais de 25 milhões de empregos gerados em todo o mundo (LIN *et al.*, 2005).

O mundo moderno e o desenvolvimento de novas tecnologias propiciaram a disponibilidade de facilidades no preparo da bebida de café, proporcionando conforto e rapidez, desde o uso de filtros de papel descartáveis a diferentes tipos de máquinas elétricas. Ainda para facilitar o preparo dessa bebida, o uso do café solúvel ou instantâneo vem sendo difundido. Sua praticidade conduz a uma boa aceitabilidade pelos consumidores, entretanto, a qualidade da bebida de café instantâneo é ainda inferior à bebida do café filtrado (SANZ *et al.*, 2002).

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria de Café Solúvel (ABICS), estima-se que, em 2015, cerca de 52% do consumo mundial de café ocorra sob a forma de café solúvel. O café, do gênero *Coffea*, possui um grande número de espécies, na qual se colocam representativa e economicamente importantes a *Coffea arabica* (arábica) e *Coffea canephora* (robusta), que abrangem as mais cultivadas para o consumo (MAZZAFERA *et al.*, 1998; CASAL *et al.*, 2000). A espécie arábica é considerada economicamente mais importante, correspondendo a 70% da produção mundial (LIN *et al.*, 2005). Sua predominância na preferência de consumo deve-se essencialmente a suas características de aroma e sabor serem superiores às do café robusta (MENDES *et al.*, 2001).

Mundialmente, o Brasil é considerado o maior produtor e exportador de café, seguido pelo Vietnã, Colômbia e Indonésia, atingindo uma produção mundial em média de 141 milhões de sacas/ano (OIC, 2015). Segundo o Ministério da Agricultura e Abastecimento (MAPA) a produção nacional de café para a safra de 2014 foi estimada em mais de 45 milhões de sacas de café beneficiado, onde 69,5% foram de arábica e 30,5% de robusta. Destaca-se entre as regiões brasileiras o Estado de Minas Gerais como maior produtor com 44,8%, em segundo lugar o Espírito Santo representando 27% seguido por São Paulo com 8% da produção total. A produção nacional de café solúvel é praticamente voltada para o mercado internacional, uma vez que o hábito da maioria dos brasileiros é tomar o café filtrado. Entre os principais países importadores do nosso café solúvel encontram-se em primeiro lugar os EUA, seguido pela Rússia e Alemanha (ABICS, 2015).

O consumo de café solúvel atingiu um crescimento relevante, o que mostra um avanço importante e reflete o interesse pelas inovações introduzidas no setor, aumentando assim o dinamismo da exportação deste produto. As indústrias têm procurado melhorar a sua qualidade aprimorando o processamento, desde a introdução de grãos com melhor qualidade até a diminuição de perdas de aromas ou ainda a recuperação de aromas, acrescentando-os ao produto final (ABIC, 2015).

Particularmente, no caso do Brasil, o aumento da demanda pelo café solúvel decorre da proliferação das novas marcas e da crescente preferência pelos novos produtos de misturas para o preparo rápido, como o *cappuccino*, bebidas à base de café em ampla gama de estabelecimentos e café descafeinado (ABICS, 2015). A composição do café solúvel depende, além das condições do processamento, das espécies e variedades dos grãos utilizados nas misturas. O café robusta é a principal matéria-prima usada na elaboração do café solúvel, por apresentar taxas de extração de sólidos solúveis superiores ao arábica (CLARKE e MACRAE, 1987; MORGANO *et al.*, 2002), embora sua qualidade seja inferior ao arábica em relação à bebida.

No processamento do café solúvel, os grãos torrados e moídos são submetidos à extração sob pressão e alta temperatura (180 °C). O extrato é então concentrado em evaporadores para posterior desidratação, e em alguns casos, submetido a uma etapa de aglomeração, originando o café solúvel em pó ou granulado. (NOGUEIRA, 2003; LIMA, 2005). Um diagrama de blocos do processo do café solúvel está apresentado na FIGURA 2.1.

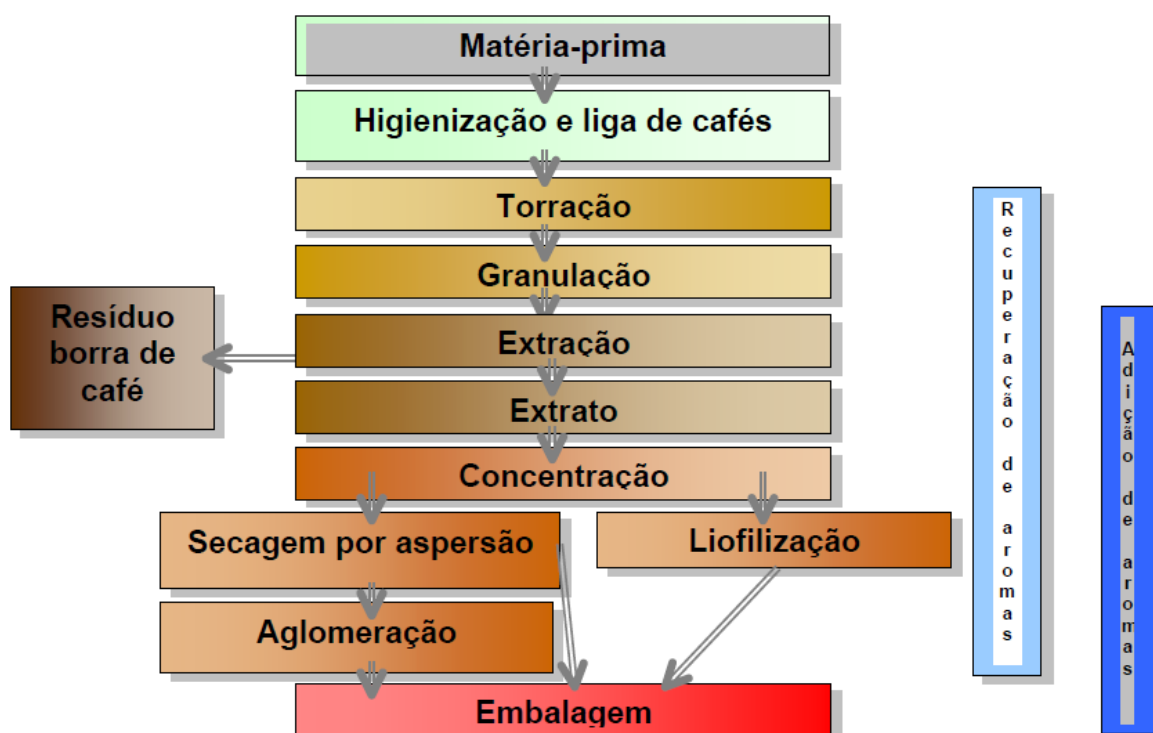


FIGURA 2.1 - DIAGRAMA DE BLOCOS DA FABRICAÇÃO DO CAFÉ SOLÚVEL.
 FONTE: BASSOLI (2006).

No que se refere à tecnologia de desidratação, na indústria são usados dois métodos de preparo do solúvel: liofilização (*freeze-drying*) e atomização (*spray-drying*). A liofilização é considerada a melhor tecnologia, pois reduz as perdas de compostos de aroma do extrato durante o processo de secagem. Na atomização, parte dos componentes aromatizantes pode ser perdida. Embora a liofilização seja um processo com custo elevado, o café processado possui qualidade superior, resultando em um produto de maior valor agregado (LANGRISH e FLETCHER, 2001; RATTI, 2001; MACLEOD *et al.*, 2006). Alguns tipos de café solúvel recebem a aplicação de óleo da borra de café, na etapa de aglomeração, para melhorar as características sensoriais do produto (LUCAS e COCERO, 2006).

2.1.1 Compostos do Aroma do Café

O aroma é conhecido como um fator determinante na qualidade do sabor de um alimento, sendo o resultado da combinação de diferentes substâncias voláteis,

que contribuem de forma conjunta na sua percepção, em um processo dinâmico de uma série de ocorrências (PIGGOTT, 2000). Ele atribui sensações bem diferenciadas em um produto alimentício, e é determinante na sua aceitação ou rejeição pelo consumidor (MESTRES *et al.*, 2000). A maioria dos aromas naturais resulta de misturas de compostos químicos, biologicamente ativos, apresentando estruturas complexas de vários grupos funcionais, encontrados em diferentes concentrações (GÓMEZ *et al.*, 1994).

Os compostos voláteis e não-voláteis do café são importantes precursores do *flavor*, incluindo a formação do aroma, na qual a quantidade e composição destes podem ter um efeito decisivo na qualidade do produto final (DE MARIA *et al.*, 1999). Destacam-se, na composição química do grão, diversos constituintes voláteis e não-voláteis, tais como: açúcares, ácidos, compostos fenólicos, cafeína, aldeídos, cetonas, ácidos graxos, proteínas e algumas enzimas, entre outros, que juntos conferem ao café sabor e aroma peculiares (COSTA e CHAGAS, 1997).

Dentre os processos e tratamentos que o grão de café é submetido após a colheita, a torrefação é o mais importante para a qualidade final da bebida, principalmente para a formação do aroma e sabor. É durante a torrefação que acentuadas transformações físicas e químicas ocorrem no produto, modificando inteiramente suas características. Reações de condensação entre grupamentos aminos e grupos carbonilas (reações de Maillard), caramelização da sacarose e reações degradativas de trigonelina, ácidos clorogênicos, proteínas e polissacarídeos são apenas alguns exemplos de reações de compostos presentes nos grãos verdes envolvidos no processo. Embora os mecanismos dessas complexas transformações ainda não estejam completamente elucidados, essas reações são indispensáveis para a formação do aroma e do sabor característicos da bebida de café (TRUGO & MACRAE, 1984; CARVALHO *et al.*, 1997; CASAL *et al.*, 2000; MORAIS *et al.*, 2003).

O café processado contém mais compostos voláteis do que qualquer outro alimento ou bebida. Alguns estudos têm revelado que um determinado número de componentes voláteis, chegando a mais de 800 presentes no café, é responsável pelo aroma do café torrado (BLANK & GROSCH, 1991; CZERNY *et al.*, 1999; DE MARIA *et al.*, 1999). Esses grupos funcionais identificados no café torrado encontram-se listados na TABELA 2.1, segundo Clarke e Vitzthum, (2001).

TABELA 2.1 – GRUPOS QUÍMICOS DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS IDENTIFICADOS NO CAFÉ.

GRUPO QUÍMICO	QUANTIDADE
Furanos	126
Compostos sulfurados	100
Pirazinas	86
Cetonas	85
Hidrocarbonetos	80
Pirróis	66
Fenóis	49
Aldeídos	37
Ésteres	33
Ácidos carboxílicos	28
Álcoois	24
Piridinas	20
Outros	20

FONTE: SEMMELROCH e GROSCH, 1995.

Segundo Semmelroch e Grosch (1996), não existe um único composto de impacto e sim o conjunto de diferentes compostos que confere um aroma revelador da qualidade da matéria-prima, do grau de torrefação e da forma de extração da bebida. Cada composto apresenta um aroma diferenciado caracterizado como agradável ou não, assim como em quantidades diferentes. Nem sempre os compostos em maior concentração no café são os de maior relevância para o aroma. O aroma é resultado da sinergia entre os diversos constituintes da mistura e dependerá não só da concentração, mas do poder odorífico de cada substância.

O sabor característico do café deve-se à presença e aos teores de diversos componentes presentes na fração volátil do café torrado. Eles podem ser classificados em compostos heterocíclicos e não-heterocíclicos (alifáticos, alicíclicos e aromáticos). Em vários alimentos processados, os compostos heterocíclicos têm sido descritos. No café, por exemplo, já foram identificados e quantificados mais de 300 compostos incluindo pirróis, tiazóis, tiofenos imidazólicos. Esses compostos, formados durante a reação de Maillard, possuem baixa massa molar, conferem odor e sabor a alimentos torrados e apresentam atividade antioxidante (YANAGIMOTO *et al.*, 2002; YANAGIMOTO *et al.*, 2004).

No estudo de De Maria *et al.* (1999) foi relatado que a maioria dos compostos identificados no café torrado são heterocíclicos e suas características sensoriais

relacionam-se aos principais atributos do aroma e sabor do café. Dentre os heterocíclicos destacam-se as classes dos furanos, piridinas, pirróis e pirazinas. Os furanos, componentes que possuem odor de caramelo e açúcar queimado, são considerados de impacto no aroma do café por apresentarem limiares de detecção sensorial relativamente baixos, tais como os compostos 2-tio-hidroximetil-furano, 2-metil-furano e caveofurano. As pirazinas, em especial as alquilpirazinas, tais como 2-etil-3,5-dimetil-pirazina, 2-vinil-5-metil-pirazina e isopropil-pirazina, desempenham um importante papel nos aromas do café e da bebida, com notas aromáticas de tostado, queimado e *nutty*. As piridinas são descritas como verdes, amargas, sendo a 2-metilpiridina responsável pela sensação adstringente de avelã. Os pirróis, cuja concentração aumenta com o grau de torração, podem apresentar odor desagradável (alquil- e acil-pirróis). Os alquil-pirróis em baixas concentrações fornecem aroma doce e levemente queimado. Nenhum composto oxazol e tiazol foi identificado como componente de impacto para o aroma de café, entretanto o 2-metil-2-acetil-tiofeno foi considerado relevante, embora encontrado em baixíssima quantidade.

Dentre os compostos não-heterocíclicos, podem se destacar as classes dos fenóis, aldeídos, cetonas, compostos sulfurados, álcoois, ácidos carboxílicos, entre outras. Os aldeídos apresentam aromas florais e frutais como os das cetonas, que também podem ser adocicados e amanteigados. Já os compostos fenólicos possuem aroma de fumaça, queimado, com notas medicinais e secas, aparecendo em concentrações pequenas no café torrado. Os compostos sulfurados contribuem de forma decisiva para o aroma final do café torrado, apesar de estarem em baixas concentrações (MOREIRA *et al.*, 2000).

Apesar do sinergismo na estrutura complexa do aroma do café, estudos têm apontado alguns componentes como de impacto para o aroma característico do café e dependendo da sua concentração, apresentam atributos sensoriais bem diversificadas como frutal, amanteigado, malte, picante, pungente, assado e queimado (BLANK e GROSCH, 1992; SEMMELROCH & GROSCH, 1995; CLARKE & VITZTHUM, 2001). A TABELA 2.2 mostra a associação de vários compostos aromáticos do café a vários atributos de aromas.

TABELA 2.2 - ASSOCIAÇÃO DOS COMPONENTES AROMÁTICOS DO CAFÉ AO ATRIBUTO DO AROMA.

Componente	Atributo	Componente	Atributo
Acetaldeído	Frutal, pungente	2-Furfuriltiol	Assado
Metanodiol	Sulfuroso, pútrido	Dimetiltrisulfeto	Repolho
Propanal	Frutal	1-Octen-3-ona	Cogumelo
Metilpropanal	Frutal, Malte	5-Metil furfural	Picante, Caramelo
2,3-Butanodiona	Amanteigado	Guaiacol	Fenólico, Queimado
3-Metilbutanal	Malte	Furfural	Vegetal
2-Metilbutanal	Malte, Frutal	2,5-Dimetil pirazina	Nozes
2,3-Pentanodiona	Amanteigado	Benzaldeído	Amêndoas, Cereja
Metional	Batata fervida	4-Vinilguaiacol	Fenólico, picante
2-Metil-3-furanotiol	Carne fervida	(E)- β -Damascenona	Mel, Frutal

FONTE: SEMMELROCH e GROSCH, 1995, FLAMENT, 2002.

Czerny *et al.* (1999) quantificaram 28 compostos aromáticos considerados de impacto no café arábica com diferentes graus de torra (suave, média e forte) e de quatro localidades distintas. Os resultados demonstraram a influência da torra na concentração dos compostos guaiacol, 4-etilguaiacol, propanal, 2(5)-etil-4-hidroxi-5(2)-metil-3(2H)furanona, metanotiol, 2-furfuriltiol, 3-metil-2-buten-1-ol. Em relação à procedência do café, as concentrações do 2,3-butanodiona, 2,3 pentanodiona, 3-isobutil-2-metoxipirazina, 4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2H)furanona, 4-vinilguaiacol, 4-etilguaiacol, 2-furfuriltiol, 3-mercapto-3-metilbutilformato e 3-metil-2-buten-1-tiol foram semelhantes em relação aos diferentes locais de origem.

Sanz *et al.* (2001) identificaram 122 compostos voláteis de café arábica torrado e moído, mediante o uso da técnica de *headspace* estático e cromatografia a gás com detector de massas e observaram que furanos, pirazinas e cetonas encontravam-se em maiores quantidades. Outras classes também foram identificadas, tais como, álcoois, aldeídos, ésteres, pirróis, piridinas, compostos sulfurados, entre outros.

Viegas e Bassoli (2007) identificaram 88 compostos voláteis no café solúvel, usando o sistema de cromatografia gasosa-espectrometria de massas (GC-MS). Foram estabelecidos 20 valores de índice de retenção linear (LRI) inéditos na literatura consultada. Foram identificados compostos importantes como o metional, furaneol, 2-furfuriltiol e o ácido isovalérico.

2.2 PERVAPORAÇÃO

2.2.1 Histórico

Em 1917, P.A. Kober foi o primeiro a introduzir o termo “pervaporação”, derivado de “permeação” e “evaporação”, em um artigo publicado no *Journal of the American Chemical Society*. Kober foi o primeiro a reconhecer a habilidade da técnica em separar misturas líquidas, na corrente de alimentação, em gasosas, na corrente de permeado, sobretudo usando condições moderadas de temperatura e pressão. A característica especial da pervaporação é que a transição de fase existe no processo do líquido (na corrente de alimentação) para vapor (na corrente de permeado).

No ano de 1950, Binning e associados da *American Oil Company (AMOCO)* no Texas conduziram o primeiro grande trabalho sobre pervaporação (HO e SIRKAR, 1992). A primeira publicação sobre pervaporação foi de Heisler em 1956, cujo trabalho tratava da separação de mistura de etanol-água usando membranas de celofane.

A motivação para aplicar o processo de pervaporação em indústrias começou quando Loeb e Sourirajan desenvolveram, em 1960, membranas para osmose inversa de acetato de celulose, assimétricas e de alto fluxo. Conseqüentemente, o processo de pervaporação tornou-se um grande competidor de técnicas complicadas e de alto consumo energético, como extração e destilação sob baixa pressão (NEEL, 1991). Isso porque a pervaporação apresenta baixo consumo energético, simplicidade de operação, alto fator de separação e custos relativamente baixos (SVANG-ARIYASKUL, 2005). Segundo Cussler (1997) a seletividade de um único estágio de destilação pode ser melhorada significativamente por uma membrana de pervaporação seletiva. Em 1991, Huang publicou pela editora Elsevier, *Pervaporation Membrane Separation Process*, o primeiro livro abrangente sobre pervaporação.

Em 1982, a pervaporação apareceu como uma aplicação de sucesso em planta piloto para desidratação da mistura etanol-água proveniente da fermentação de biomassa, em São Paulo, pela companhia *Gesellschaft fur Trenntechnik (GFT)*. Alguns anos depois, mais de 20 plantas com diferentes capacidades (2.000 a 15.000 L/dia) começaram a serem construídas na Europa e nos Estados Unidos (TUSEL e BALLWEG, 1983). Outras companhias, LURGI GmbH. e MITSUI *Engineering* e

Shipbuilding Co. também iniciaram nos negócios da pervaporação sob licença da GFT (TUSEL e BALLWEG, 1983).

Em 1988, a primeira planta de pervaporação em larga escala foi concluída em Bethenville (França) com a capacidade de produção de 150.000 l/dia de etanol anidro. Uma década depois a pervaporação como técnica para remoção de compostos orgânicos de águas contaminadas começou a ser desenvolvida pela *Membrane Technology and Research* (TUSEL e BALLWEG, 1983).

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

2.2.2 Fundamentos da Pervaporação

A separação seletiva de líquidos por pervaporação é um resultado de sorção seletiva e de difusão de um componente através de uma membrana densa. O processo de pervaporação se difere de outros processos de membrana pelo fato de que existe uma mudança de fase das moléculas permeadas na interface da membrana. O mecanismo de pervaporação pode ser descrito pelo mecanismo de solução-difusão ou sorção-difusão proposto por Binning *et al.*, (1961). De acordo com este modelo, a sorção seletiva do componente de uma mistura líquida tem lugar na interface da membrana, seguido por difusão através da membrana e dessorção do lado permeado.

Com base no mecanismo de pervaporação acima proposto, o mesmo pode ser dividido em três passos distintos:

- i. Sorção: Na interface membrana/líquido, a membrana sorve os componentes de acordo com o seu comportamento de sorção relativa.
- ii. Difusão: Os componentes sorvidos se difundem através da membrana inchada sob um gradiente de potencial químico.
- iii. Dessorção: A dessorção do permeado ocorre abaixo da película da membrana.

A seletividade e a produtividade dependem da sorção e da difusão. A sorção é ditada pelas propriedades termodinâmicas, a saber, o parâmetro de solubilidade do sistema soluto/material da membrana. Por outro lado, o tamanho, forma, massa molecular do soluto, e a disponibilidade de volume livre do polímero em grande parte governam a segunda propriedade, o coeficiente de difusão. Para uma membrana ideal, tanto a sorção e processos de difusão devem favorecer o soluto escolhido.

A dessorção no outro lado da membrana é geralmente considerada rápida e não seletiva. As difusividades em fase gasosa na etapa final de transporte são muito elevadas e, portanto, esta etapa oferece a menor resistência ao transporte global do processo. Como um processo de separação, a pervaporação baseia-se na diferença de permeabilidades de membrana, que são dependentes das propriedades termodinâmicas dos componentes a serem separados. A FIGURA 2.2 esquematiza as etapas envolvidas no transporte dos permeantes.

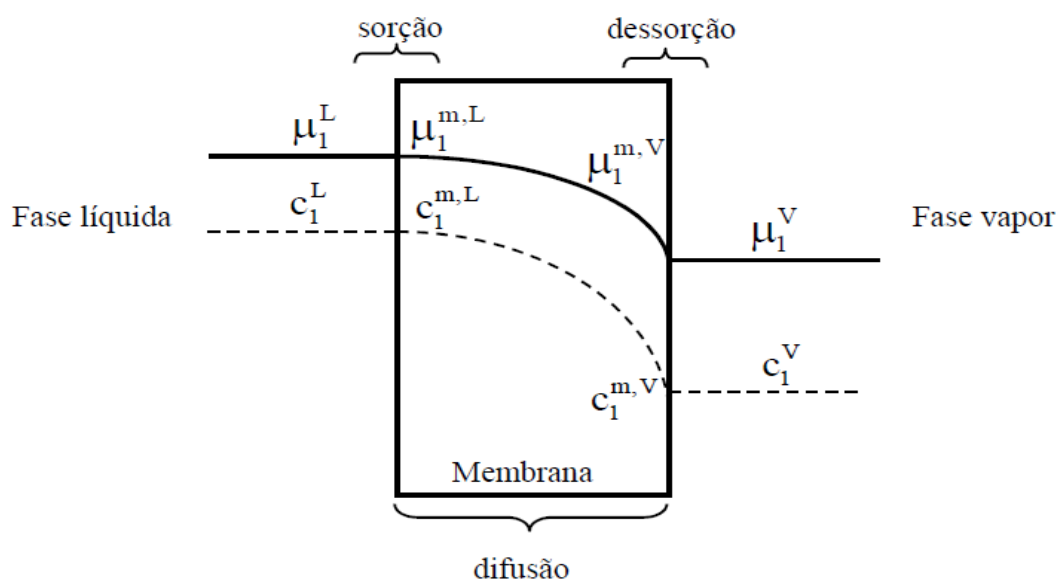


FIGURA 2.2 - MODELO DE SORÇÃO-DIFUSÃO DO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO.
 FONTE: ADAPTADO DE WIJIMANS E BAKER, (1995).

O potencial químico é a força motriz do processo de pervaporação, levando em consideração fatores como o estado termodinâmico do permeante na fase líquida, a interação polímero-penetrante e os efeitos entrópicos. Por simplicidade e conveniência, o gradiente de concentração, ou de pressão parcial, é amplamente adotado como força motriz para a pervaporação. Dessa maneira, os efeitos de não idealidade são representados com expressões semi-empíricas, tanto para relacionar

a concentração dos permeantes na fase líquida com a concentração na membrana, como para descrever a dependência do fluxo de permeado com a concentração (VILANI, 2006).

De acordo com George e Thomas (2001) a diferença de concentração, ou de pressão parcial, pode ser criada aplicando-se vácuo no lado do permeado para manter a pressão parcial dos componentes menor que suas correspondentes pressões parciais de equilíbrio no lado da alimentação. A pervaporação a vácuo é a mais utilizada nos módulos desse processo, porém outros procedimentos estão disponíveis. A FIGURA 2.3 representa esquematicamente a pervaporação a vácuo (A), pervaporação com purga de gases inertes (B), e a pervaporação térmica (C).

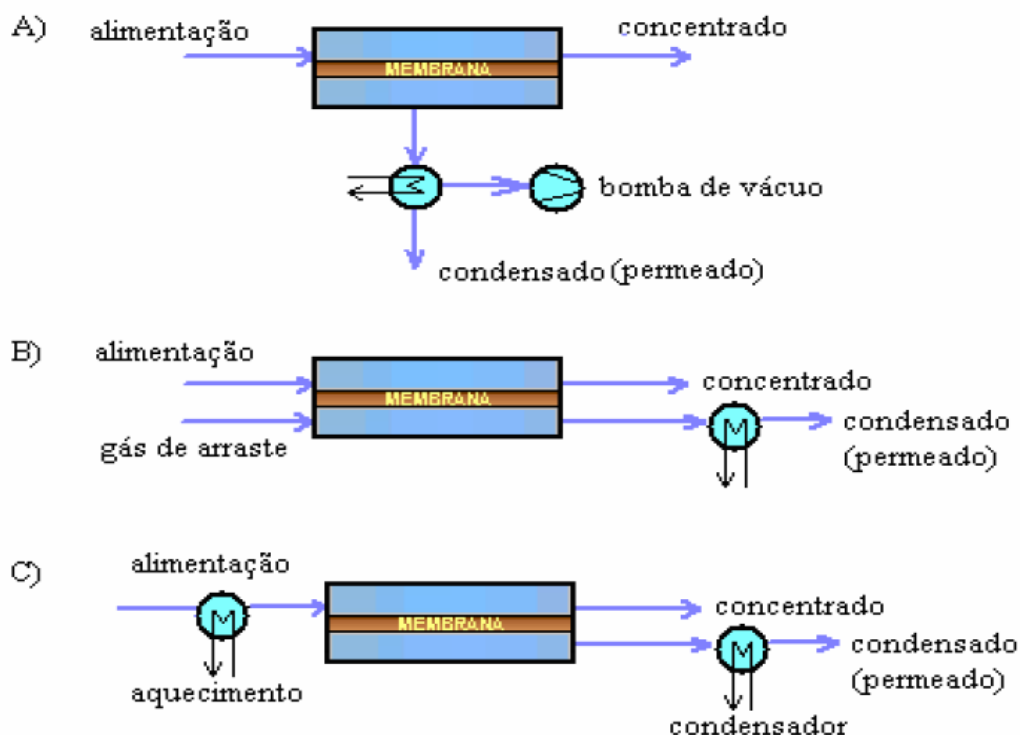


FIGURA 2.3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE ALTERNATIVAS PARA CRIAR A FORÇA MOTRIZ NA PERVAPORAÇÃO; A) SISTEMA A VÁCUO; B) COM GÁS DE ARRASTE; C) POR AQUECIMENTO.

FONTE: ADAPTADO DE MULDER (1996).

A meta dos processos de separação com membranas, incluindo a separação por pervaporação, é alcançar alto fluxo e alta pureza do produto. A seletividade pode ser determinada pelo fator de separação (α), o qual pode ser calculado pela Equação (2.1). O maior valor de α implica em alta seletividade, segundo Mulder (1996).

$$\alpha = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (2.1)$$

sendo y_i e y_j , são as frações dos componentes i e j no permeado e x_i e x_j são as frações dos componentes i e j na mistura alimentada; i é o componente preferencialmente permeado e j é o componente não preferencialmente permeado.

Quando o fator de separação α é unitário, nenhuma separação ocorre. A membrana se torna semi-permeada quando α alcança valores infinitos. O fator de enriquecimento (β), apresentado na Equação (2.2), é uma alternativa para expressar as características de separação. É conveniente usar β apenas quando se trata de soluções de alimentação diluídas e seu valor se aproxima de α quando a seletividade for muito alta (MULDER, 1996).

$$\beta = \frac{y_i}{x_i} \quad (2.2)$$

Outro parâmetro importante a ser monitorado no processo de pervaporação é o fluxo de permeado (J) que pode ser expresso pelo valor da massa de permeado (M_p), obtida em estado estacionário por unidade de área de membrana (A_m) e de tempo (Δt) conforme a Equação (2.3) a seguir:

$$J = \frac{M_p}{A_m \Delta t} \quad (2.3)$$

O fluxo do permeado e a seletividade do processo são funções da solubilidade e do coeficiente de difusão do permeante na membrana. A seleção do tipo de membrana utilizada na operação é previamente feita de acordo com o tipo de solução-problema a ser separada.

2.2.3 Mecanismo da Pervaporação

2.2.3.1 Força motriz da pervaporação

No caso de um sistema multicomponente, sem efeitos de defluxo, ou seja, competição de permeação entre as moléculas, a transferência de massa depende somente da diferença de potencial químico do componente permeante i , $\Delta\mu_i$. A diferença de potencial químico pode ser descrita geralmente como (LIPNIZKI, 1999):

$$\mu_i(T) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i + \int_{p_i^0}^p \tilde{V}_i dp - \int_{T_i^0}^T S_i dT \quad (2.4)$$

sendo μ_i^0 o potencial químico no estado padrão ou de referência; R a constante universal dos gases; T a temperatura absoluta; a_i a atividade do componente permeante; \tilde{V}_i o volume molar e S a entropia.

Na alimentação, o componente i está em condição líquida. Como resultado, a atividade do componente i na fase líquida, $a_{i,l}$, pode ser expressa pelo produto da fração molar do componente i , x_i , e seu coeficiente de atividade, γ_i :

$$a_{i,l} = x_i \cdot \gamma_i \quad (2.5)$$

No permeado, o componente i está em condição de gás/vapor. Então, a atividade do componente i na fase gasosa, $a_{i,g}$, pode ser expressa pelo produto da fração molar do componente i , y_i , seu coeficiente de fugacidade, φ_i , e a razão da pressão total P pela pressão de vapor do componente i puro, p_i^0 , conforme mostra a Equação (2.6):

$$a_{i,g} = y_i \cdot \varphi_i \cdot \frac{P}{p_i^0} \quad (2.6)$$

Assumindo que a diferença de temperatura através da membrana é negligenciável, o processo de pervaporação pode ser considerado como sendo isotérmico. Com isso, o último termo da Equação (2.4) pode ser desprezado. Além disso, substituindo a atividade da Equação (2.4) pelas Equações (2.5) e (2.6), o potencial químico do lado da alimentação e do lado do permeado pode ser descrito pelas Equações (2.7) e (2.8), respectivamente:

$$\mu_{i,l}(T) = \mu_{i,l}^0(T) + RT \ln(x_i \cdot \gamma_i) + \tilde{V}_i(p_F - p_i^0) \quad (2.7)$$

$$\mu_{i,g}(T) = \mu_{i,g}^0(T) + RT \ln\left(y_i \cdot \varphi_i \cdot \frac{P}{p_i^0}\right) + \tilde{V}_i(P - p_i^0) \quad (2.8)$$

sendo $\mu_{i,l}^0$ e $\mu_{i,g}^0$ os potenciais químicos no estado de referência líquido e gasoso, respectivamente.

Das Equações (2.7) e (2.8) a diferença de potencial químico através da membrana pode ser expressa por:

$$\Delta\mu_{i,PV} = RT \ln\left(\frac{x_i \cdot \gamma_i \cdot p_i^0}{y_i \cdot \varphi_i \cdot p_P}\right) + \tilde{V}_i(p_F - P) \quad (2.9)$$

Como a diferença de pressão através da membrana é usualmente 1 bar, o termo $\tilde{V}_i(p_F - P)$ pode ser desprezado para a maioria das aplicações de pervaporação (RAUTENBACH *et al.*, 1989). Para pressões baixas o coeficiente de fugacidade φ_i é geralmente assumido sendo igual a 1. De acordo com as considerações acima, a Equação (2.9) pode ser reduzida a:

$$\Delta\mu_{i,PV} = RT \ln\left(\frac{x_i \cdot \gamma_i \cdot p_i^0}{y_i \cdot P}\right) \quad (2.10)$$

A partir da Equação (2.10) vários parâmetros de processo que influenciam a força motriz podem ser analisados. O coeficiente de atividade do lado da alimentação será primeiramente influenciado pelas concentrações dos componentes da mistura. A

influência da temperatura sobre o coeficiente de atividade no intervalo de temperatura usado para a pervaporação é geralmente baixo e pode, então, ser desprezado. A força motriz pode também ser aumentada através do aumento da pressão de vapor do lado da alimentação, pelo aumento da temperatura ou reduzindo a pressão no lado do permeado. Deve ser notado que na Equação (2.10) assume-se que $-S_i < \tilde{V}_i p \ll RT \ln a_i$ (LIPNIZKI, 1999; LIU *et al.*, 1996).

Uma das limitações a ser considerada é o desempenho do sistema quando a pressão de permeado se aproxima de zero. Isto idealiza o caso de “vácuo ideal”, entretanto, somente pode ser alcançado se não há transferência de massa na membrana. A força motriz e a transferência de massa através da membrana aumentam quando a pressão de permeado diminui então esta condição de contorno não pode ser realizada.

2.2.3.2 Transporte de massa através da membrana

O modelo de sorção-difusão se tornou a explicação fenomenológica mais aceita para o transporte de massa através de membranas densas na pervaporação. Binning *et al.* (1961) usaram primeiramente o modelo de solução-difusão para descrever a pervaporação através de um filme polimérico homogêneo. Lee (1975) desenvolveu equações gerais de permeação para diferentes operações de transporte para membranas de solução-difusão e mostrou sua aplicabilidade para a pervaporação.

A Primeira Lei de Fick é muitas vezes considerada como um ponto inicial adequado para desenvolvimento de um modelo de solução-difusão para membranas homogêneas densas:

$$J_i = -D_i(x) \frac{dC_i(x)}{dx} \quad (2.11)$$

sendo J_i o fluxo do componente i ; D_i a difusividade, C_i a concentração do componente i e x o comprimento.

Assumindo condições ideais, como por exemplo, onde o coeficiente de difusão termodinâmico é igual ao coeficiente de difusão observado, a Equação (2.11) pode ser reescrita como:

$$J_i = \frac{-C_i(x)D_i(x)}{RT} \frac{d\mu_i}{dx} \quad (2.12)$$

Assumindo uma permeação isotérmica, a Equação (2.12) pode ser reescrita como (LEE, 1975):

$$J_i = \frac{-C_i(x)D_i(x)}{RT} \left(RT \frac{d \ln a_i(x)}{dx} + \tilde{V}_i \frac{dP}{dx} \right)_T \quad (2.13)$$

No processo de pervaporação a diferença de pressão entre o lado de alimentação e o lado de permeado é cerca de 1 bar. Sob essa consideração o gradiente de pressão deve ser desconsiderado respeitando o gradiente de atividade. Então, a Equação (2.13) pode ser reduzida a:

$$J_i = C_i(x)D_i(x) \frac{d \ln a_i(x)}{dx} \quad (2.14)$$

No modelo de sorção-difusão uma abordagem aproximada do equilíbrio termodinâmico entre a fase líquida da alimentação fora da membrana e a fase líquida da alimentação na membrana e entre a fase vapor do permeado e a fase vapor de permeado na membrana é assumida. Então, o potencial químico nos limites da membrana é igual ao potencial químico nas soluções adjacentes de alimentação e permeado, como segue:

$$\mu_{iF,M} = \mu_{i,F} \quad (2.15a)$$

$$\mu_{iP,M} = \mu_{i,P} \quad (2.15b)$$

sendo $\mu_{iF,M}$ e $\mu_{iP,M}$ os potenciais químicos da alimentação e do permeado na membrana, respectivamente e μ_{iF} e μ_{iP} os potenciais químicos da alimentação e do permeado, respectivamente.

Baseado nisso, a seguinte relação pode ser obtida para a interface do lado da alimentação:

$$a_{iF,M} = a_{iF} \quad (2.16)$$

sendo $a_{iF,M}$ a atividade na interface do lado da alimentação.

Assumindo que a pressão na membrana é constante e igual a pressão no lado da alimentação, para a atividade da interface do lado do permeado, $a_{iP,M}$, segue que:

$$a_{iP,M} = a_{iP} \exp\left(-\frac{\tilde{V}_{i,l}}{RT}(p_F - P)\right) \quad (2.17)$$

sendo p_F e P as pressões de alimentação e permeado, respectivamente.

Usando a expansão em Série de Taylor para a função exponencial reduzida para o segundo termo, a Equação (2.17) pode ser simplificada a:

$$a_{iP,M} = a_{iP} \left(1 - \frac{\tilde{V}_{i,l}}{RT}(p_F - P)\right) \quad (2.18)$$

Assumindo um coeficiente de difusão independente da concentração, a Equação (2.14) pode ser modificada, em relação a coordenada x , como segue:

$$J_i = \frac{D_{i,M} C_{i,M}}{l_M x_{i,M}} \left(\frac{a_{iF}}{\gamma_{iF,M}} - \frac{a_{iP} \left(1 - \frac{\tilde{V}_{i,l}}{RT}(p_F - P)\right)}{\gamma_{iP,M}} \right) \quad (2.19)$$

sendo para o componente i : $D_{i,M}$ a difusividade na membrana; $C_{i,M}$ a concentração na membrana; l_M a espessura da membrana; $x_{i,M}$ a fração molar do componente i na fase

líquida na membrana e $\gamma_{iF,M}$ e $\gamma_{iP,M}$ os coeficientes de atividade da alimentação e do permeado na membrana.

Para pervaporação de compostos orgânicos diluídos, se a concentração de soluto orgânico for muito baixa, o coeficiente de atividade do componente i pode ser aproximado pelo coeficiente de atividade do componente i em diluição infinita $\gamma_i \approx \gamma_i^\infty$ no lado líquido da membrana. A mesma abordagem é válida para o solvente água, onde comportamento de água pura em soluções de alimentação diluídas é assumido. Então, é possível considerar que o coeficiente de atividade da água γ_w e a fração molar de água x_w aproximam-se de 1 (SHE, 2005).

A diferença de pressão entre os lados de alimentação e permeado é comumente baixa e, conseqüentemente, desprezada (esta é uma hipótese conservadora desde que negligenciando o termo reduz a força motriz e, conseqüentemente, o fluxo). Adicionalmente, o coeficiente de atividade por toda a membrana é considerado constante. Isto gera:

$$J_i = \frac{D_{i,M} C_{i,M}}{a_{i,M}} \frac{1}{l_M} (a_{iF} - a_{iP}) \quad (2.20)$$

Uma estimação dos parâmetros $D_{i,M}$, $a_{i,M}$ e $C_{i,M}$ independentes um do outro parece ser bastante difícil e pode levar a resultados altamente imprecisos devido a uma possível correlação entre eles. Para resolver este problema, estes parâmetros são reunidos no parâmetro fenomenológico permeabilidade, Q_i , o qual pode ser determinado para cada sistema de componentes através de experimentos. Então, a seguinte equação para o transporte de massa através de uma membrana densa pode ser obtida para a pervaporação:

$$J_i = \frac{Q_i}{l_M} (a_{iF} - a_{iP}) \quad (2.21)$$

A Equação (2.21) de transporte de massa para membranas densas baseia-se nas seguintes hipóteses:

- A pressão através da membrana é constante e igual a pressão sobre o lado da alimentação. A queda de pressão através da membrana é baixa e pode, então, ser desprezada;
- A temperatura sobre os lados de alimentação e permeado é igual, então a temperatura através da membrana é constante;
- O coeficiente de difusão $D_{i,M}$, a atividade $a_{i,M}$ e a concentração $C_{i,M}$ são constantes através da membrana.

Uma relação do tipo Arrhenius é comumente usada para descrever a influência da temperatura de alimentação sobre o parâmetro de permeabilidade, e também pode ser estendida para o fluxo de permeado:

$$Q_i(T_F) = Q_i^0 \exp\left(-\frac{E_{p,i}}{RT_F}\right) \quad (2.22)$$

sendo Q_i^0 a permeabilidade do componente i no estado de referência; $E_{p,i}$ a energia de ativação de permeação do componente i ; R a constante universal dos gases e T_F a temperatura da alimentação.

Conceituar o transporte de massa no processo de pervaporação restrito apenas ao transporte de massa através da membrana conduz geralmente a uma superestimação da eficiência do processo. O modelo de resistências-em-série, amplamente relatado pela literatura (CÔTÉ e LIPSKI, 1988; LIPNIZKI *et al.*, 2002; SCHAFFER e CRESPO, 2007; SHE e HWANG, 2006), impõe que o processo de pervaporação é ainda influenciado pela camada limite de concentração no lado da alimentação, a estrutura de suporte (no caso de membranas compostas) e a camada limite de concentração no lado do permeado. Estes fatores adicionais têm de ser levados em conta na concepção do processo. Entre as diferentes resistências que influenciam o transporte de massa na pervaporação, a camada limite de concentração no lado da alimentação é uma das resistências chave no processo global e pode mesmo dominar o processo de separação (CÔTÉ e LIPSKI, 1988). Vários trabalhos (WIJIMANS *et al.*, 1996; VANE *et al.*, 1999; NAGY *et al.*, 2013; BEKER *et al.*, 1997) analisaram a influência da camada limite de concentração indicando que a influência desta camada é significativa, especialmente para os compostos orgânicos voláteis (COVs) em sistemas reais.

Com o intuito de incluir este efeito adicional no fluxo, a Equação (2.21) pode ser generalizada pela introdução de uma resistência global de transferência de massa $R_{i,ov}$ do lado da alimentação para o lado do permeado como:

$$J_i = \frac{1}{R_{i,ov}} (a_{iF} - a_{iP}) \quad (2.23)$$

Para a pervaporação de compostos orgânicos diluídos em soluções aquosas, a resistência na camada limite do lado permeado é negligenciada (Jl *et al.*, 1994). A razão desta consideração é que o coeficiente de difusão na fase gasosa é maior que na fase líquida por um fator de 10^4 . Assumindo que a transferência de massa é dominada pela transferência de massa através da camada limite de concentração no lado da alimentação e através da camada da membrana seletiva, a resistência à transferência de massa total de um componente i pode ser descrita por:

$$\frac{1}{R_{i,ov}} = \frac{1}{R_{i,b}} + \frac{1}{R_{i,M}} = \frac{\gamma_i^\infty}{k_{bl}\rho_{ov}^m} + \frac{I_M}{Q_{i,M}} \quad (2.24)$$

sendo $R_{i,b}$ e $R_{i,M}$ as resistências de transferência de massa do lado da alimentação e da membrana, respectivamente; ρ_{ov}^m a densidade média molar e k_{bl} o coeficiente de transferência de massa para a camada limite.

Introduzindo a Equação (2.24) na Equação (2.23) a transferência de massa global da pervaporação pode ser descrita por:

$$J_i = \frac{1}{\frac{\gamma_i^\infty}{k_{bl}\rho_{ov}^m} + \frac{I_M}{P_{i,M}}} (a_{iF} - a_{iP}) \quad (2.25)$$

Em geral, o coeficiente de transferência de massa global é definido por uma série de resistências individuais de transferência de massa para a camada limite da concentração e da membrana. Desde que a membrana rejeite o componente menos permeável, este componente se acumula na membrana (CÔTÉ e LIPSKI, 1988).

Então o transporte pela membrana tende a ser difusivo, uma vez que o fluxo na camada limite de transferência de massa adjacente à superfície da membrana é laminar. A força motriz baseia-se em um gradiente de concentração negativo, ou seja, um enriquecimento dos componentes menos permeáveis na superfície da membrana em comparação com o *bulk*. Esta camada de uma concentração mais elevada é descrita como a camada limite de concentração enquanto que o fenômeno é chamado de polarização por concentração. Assim, no estado estacionário, o mesmo deve ser transportado de volta para o volume da corrente de alimentação, de acordo com a FIGURA 2.4.

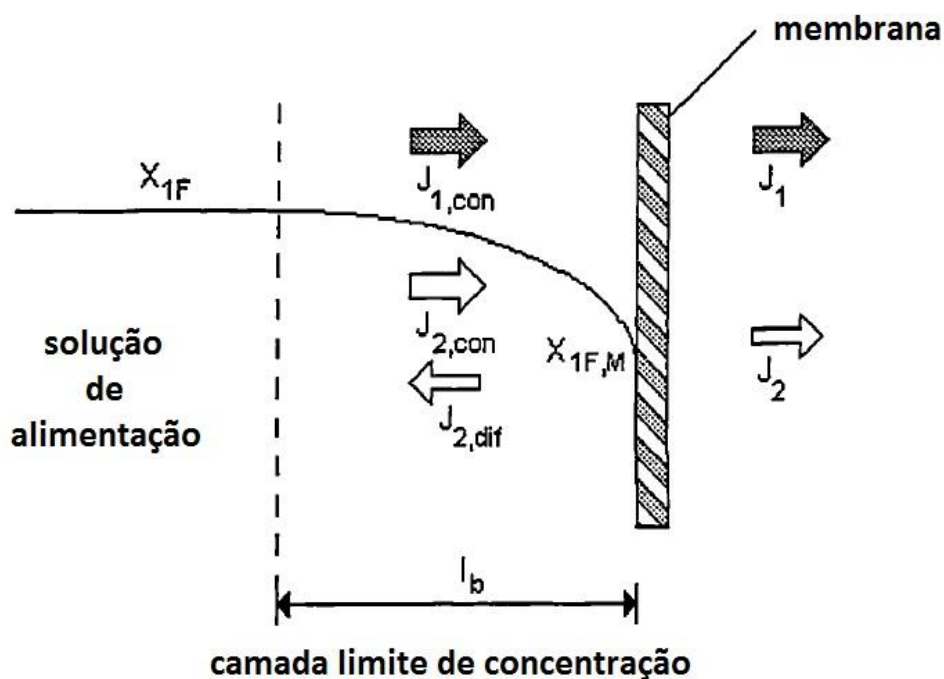


FIGURA 2.4 - FENÔMENO DE POLARIZAÇÃO POR CONCENTRAÇÃO.
 FONTE: Adaptado de LIPNIZKI (1999).

A influência da polarização por concentração sobre o processo global depende do fluxo dos componentes através da membrana, bem como o regime de escoamento no lado da alimentação. Para estimar o coeficiente de transferência de massa na camada limite de concentração a correlação semi-empírica de Sherwood pode ser geralmente aplicada (DOTREMOND *et al.*, 1994). Para pervaporação com escoamento co-corrente esta correlação pode ser escrita como:

$$Sh = a.Re^b.Sc^c.\left(\frac{d_h}{l}\right)^d \quad (2.26)$$

sendo Sh o número de Sherwood; Re o número de Reynolds; Sc o número de Schmidt; d_h o diâmetro hidráulico e l o comprimento do módulo.

O modo convencional para descrever o número de Sherwood é como uma relação entre o coeficiente de difusão D_{ji} , o diâmetro hidráulico e o coeficiente de transferência de massa para a camada limite de concentração:

$$Sh = \frac{k_{bl}d_h}{D_{ji}} \quad (2.27)$$

O ajuste das variáveis a , b , c , e d na Equação (2.26) baseia-se no padrão de escoamento, nos tipos de módulos e no regime de escoamento aplicado. Listas de fatores de ajuste específicos para estas variáveis podem ser encontrados na literatura para diferentes tipos de módulos (DOTREMOND *et al.*, 1994; COOPER e USHER, 1983). O parâmetro D_{ji} pode ser calculado pelo método de Wilke-Chang (POLING *et al.*, 2001).

Usando estas abordagens das Equações (2.26) e (2.27), o coeficiente de transferência de massa através da camada limite pode ser calculado e a resistência global de transferência de massa pode ser obtida usando a Equação (2.24). O efeito de polarização por concentração é de particular importância se grandes fluxos através da membrana são combinados com o regime de escoamento laminar ou regime de baixa turbulência. No entanto, apesar dos fluxos da pervaporação organofílica serem baixos comparados aos fluxos da pervaporação hidrofílica ou outro processo de membranas, o fenômeno de concentração por polarização é importante quando o fator de separação é grande. Isto é verdadeiro para uma série de compostos orgânicos voláteis e por isso a resistência à transferência de massa deve ser incluída na concepção de processos de pervaporação.

2.2.4 Membranas na Pervaporação

Na pervaporação uma membrana compreende em uma camada densa e fina a qual separa componentes ou misturas a partir de uma corrente inicial. Geralmente três diferentes tipos de membranas podem ser aplicados na pervaporação:

- Membranas simétricas;
- Membranas assimétricas;
- Membranas compostas.

Uma das características principais dos tipos de membrana usados na pervaporação é a seleção de um polímero apropriado para uma dada aplicação. Geralmente três diferentes classes de membranas podem ser definidas dependendo de sua aplicação, e, conseqüentemente, o componente da alimentação preferencialmente permeado:

- Membranas Hidrofílicas: o componente preferencial é a água a qual é separada de uma mistura aquosa-orgânica na alimentação sendo preferencialmente permeada através da membrana. Os principais materiais desta classe são: polivinilalcool (PVA), polivinilalcool / poliácridonitrila (PVA/PAN), polieterimida (PEI), 4,4'-oxidifenileno poliomelitimida (POPMI);
- Membranas Hidrofóbicas: o componente preferencial são os compostos orgânicos onde são separados de uma mistura aquosa-orgânica na alimentação sendo preferencialmente permeados através da membrana. Os principais materiais desta classe são: polidimetilsiloxano (PDMS), polieter-block-poliâmida (PEBA), polidimetilsiloxano / polimetiloctilsiloxano (PMDS/POMS), politetrafluoroetileno (PTFE), polibutadieno (PB), polipropileno (PP) e etileno-propileno-dieno-monômero (EPDM).

As membranas mais bem sucedidas na pervaporação até agora são as membranas compostas de PVA/PAN para pervaporação hidrofílica e organofílica e a membrana PDMS para pervaporação hidrofóbica, característica da recuperação de aromas. Uma revisão detalhada sobre membranas poliméricas usadas no processo de pervaporação pode ser encontrada em Shao e Huang (2007) e Habert et al. (2006).

2.2.5 Efeito das variáveis do processo de pervaporação

O desempenho da separação na pervaporação é determinado pela natureza físico-química do material da membrana e das espécies a serem separadas, pela estrutura e morfologia da membrana, e pelas condições de processo (FENG e HUANG, 1996). A pervaporação é um processo que ocorre sob a força motriz do gradiente de potencial químico que pode ser formulado em função da temperatura, atividade e pressão, conforme descrito na Equação (2.21). As variáveis de processo, incluindo a concentração de alimentação e as pressões e temperaturas da alimentação e do permeado, podem afetar diretamente o potencial químico, e o desempenho da pervaporação mudará quando as condições de processo variarem (MUJIBUROHMAN, 2008).

2.2.5.1 Efeito da vazão de alimentação

A polarização por concentração é um fenômeno que ocorre devido a seletividade da transferência de massa. A seletividade de permeação resulta na diminuição da concentração componentes sobre a superfície da membrana. Nos processos de microfiltração, ultrafiltração e osmose inversa, a concentração por polarização é um sério problema que causa a redução no fluxo e grau de separação (MUJIBUROHMAN, 2008).

Pereira *et al.*, (1998), em seu estudo sobre a transferência de massa na remoção de contaminantes orgânicos da água por pervaporação evidenciaram a dependência do fluxo permeado com as condições hidrodinâmicas do sistema, especialmente, no caso de soluções diluídas. Para pequenas espessuras de membrana, aumentando a vazão de alimentação, os autores verificaram que o fluxo de orgânico permeado aumentou.

Crespo *et al.*, (2007) estudaram a otimização das condições hidrodinâmicas durante a recuperação de um perfil complexo de aromas por pervaporação. Os autores evidenciam que a escolha da espessura da camada seletiva da membrana

deve ser escolhida com cuidado, para prevenir que altos índices do fenômeno de polarização por concentração.

Peng *et al.* (2003) indicaram que quando a resistência total ao transporte de massa dos componentes é controlada pela resistência da camada limite líquida, a vazão de alimentação é um fator crítico na eficiência da pervaporação. Isto pode ocorrer quando a difusividade do soluto na água é baixa e a resistência da membrana é pequena, quando comparada à resistência total ao transporte, o que normalmente ocorre com membranas de pequena espessura.

No processo de pervaporação a formação de incrustações ou *fouling*, geralmente, não é significativa, principalmente devido ao baixo fluxo de permeado. Desta forma, a pervaporação é mais convenientemente utilizada para a remoção de componentes presentes em baixas concentrações. No caso de soluções aquosas diluídas contendo componentes orgânicos voláteis, devido à baixa concentração do componente orgânico na fase líquida, combinada com o transporte preferencial do mesmo através da membrana, a concentração de orgânico cai drasticamente próxima à superfície da membrana diminuindo o fluxo permeado, e em alguns casos, tornando a difusão na fase líquida a etapa determinante do processo (ALMEIDA, 2007).

Ademais, diversos autores, investigando a remoção de compostos orgânicos voláteis de soluções aquosas diluídas por pervaporação, constataram que o fluxo permeado de água não é influenciado pela polarização de concentração (MULDER, 1996; PENG *et al.*, 2003; PEREIRA *et al.*, 1998; MARTÍNEZ *et al.* 2011).

2.2.5.2 Efeito da concentração da alimentação

Em adição ao efeito da força motriz para a transferência de massa, a concentração da alimentação também afeta a permeabilidade da membrana. Baseado no modelo de sorção-difusão, o movimento de um permeante através de uma membrana é iniciado com a sorção para a superfície da membrana, seguido pela difusão e dessorção. Na etapa de sorção, a quantidade de permeante captado na membrana é afetada pela concentração da alimentação. Na etapa de difusão, a difusividade é afetada pela concentração local do permeante (GREENLAW *et al.*, 1977; BINNING *et al.*, 1961; HUANG e LI, 1968; MULDER e SMOLDERS, 1984). A

concentração de permeante local relata a quantidade de permeante sorvido pela membrana. Claramente, uma mudança na concentração afetará a solubilidade e a difusividade dos componentes no interior da membrana, e influenciará na permeabilidade da membrana.

Pereira *et al.*, (1998) comprovaram que o fluxo permeado aumenta com a concentração de orgânico na alimentação. No entanto, o fluxo de água não foi influenciado. De acordo com Peng *et al.*, (2003), a solubilidade do soluto na membrana pode ser considerada ideal quando os efeitos de inchamento não são intensos. Neste caso, uma relação linear entre a concentração de orgânico e o seu fluxo pode ser estabelecida. Porém, dependendo do grau de inchamento, o fluxo de água poderá aumentar ou diminuir. Geralmente, quando o inchamento da membrana é moderado, o fluxo de água permanece constante.

Martínes *et al.*, (2013) observou que em comparação com um sistema binário, o soluto apresentou um aumento na permeabilidade numa mistura multicomponente. Este fato indica que a presença de outros compostos na solução de alimentação podem afetar a seletividade da membrana devido a interações entre diferentes compostos e a interação de compostos com a membrana. Este fenômeno é conhecido como acoplamento de fluxo ou *coupling*.

Outros estudos de pervaporação de misturas multicomponentes de compostos orgânicos também observaram interações positivas ou negativas entre os compostos permeantes (ISCI *et al.*, 2006; KANANI *et al.*, 2003; SAMPRANPIBOON *et al.*, 2000).

2.2.5.3 Efeito da interação polímero/soluto

Membranas hidrofílicas preferencialmente adsorvem água, enquanto que as membranas organofílicas absorvem compostos orgânicos com características polares preferencialmente. Em geral, os polímeros vítreos têm uma boa interação com a água, enquanto polímeros elastoméricos são mais adequados para atrair compostos orgânicos. Além disso, segundo Feng e Huang (1997), membranas poliméricas iônicas também têm atraído a atenção.

A fim de prever a permeação preferencial entre os líquidos que estão em contato com uma determinada membrana, com o intuito de ajudar a seleção de

membranas mais adequadas, algumas abordagens teóricas foram desenvolvidas. Em princípio, a predição é baseada nas diferentes interações entre os componentes a serem separadas com a membrana. Uma maneira de medir esta interação entre um permeante e uma membrana de maneira qualitativa é a utilização do parâmetro de solubilidade (FENG E HUANG, 1997).

Pereira *et al.*, (1998) demonstraram que quanto mais afastada da idealidade é a solução polímero/soluto, maior é a resistência ao transporte de massa do orgânico através da membrana. Além disso, verificaram que o coeficiente de transferência de massa na fase líquida parece ser também afetado pela afinidade entre o polímero e o soluto, sendo maior para soluções em que há maior afinidade.

2.2.5.4 Efeito da pressão de permeado

Para maximizar a força motriz, comumente é usada uma constante pressão sobre o lado da alimentação e uma baixa pressão (vácuo) sobre o lado do permeado. Lee (1975) mostrou teoricamente que uma pressão muito alta na alimentação na osmose inversa poderia ter efeito similar na pervaporação em termos de fluxo e seletividade, e isso foi confirmado experimentalmente por Greenlaw *et al.*, (1977).

De acordo com Ribeiro (2002), se a pressão do permeado aumenta, a fugacidade do soluto também aumenta, o que pode causar o inchamento da membrana no lado permeado, aumentando a resistência à etapa de dessorção. Dependendo das condições operacionais, esta etapa pode se tornar a mais lenta do mecanismo sorção - difusão e, possivelmente, a controladora do processo. O valor de pressão crítico é aquele próximo à pressão de saturação do permeante, a partir da qual a dessorção passa realmente a ser a etapa controladora.

Peng *et al.* (2003) afirmam que a pressão no lado permeado não impacta no coeficiente de transporte de massa dos componentes, mas afeta o fluxo dos mesmos através da força motriz para o processo. No trabalho de Ji *et al.* (1994) foi verificado que pressões reduzidas no lado do permeado tornam o fluxo convectivo no permeado o modo dominante de transporte de massa do componente orgânico. Contudo, a altas pressões de permeado o fluxo difusivo foi o transporte de massa dominante e ocasionou o fenômeno de acoplamento da transferência de massa.

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

De acordo com Aroujalian e Raisi (2007) se o componente menos volátil é a espécie permeante mais rápida, a seletividade diminui com o aumento da pressão de permeado. Em contrapartida, se a espécie permeante mais rápida é também o componente mais volátil, a seletividade aumenta com o aumento da pressão.

2.2.5.5 Efeito da temperatura de alimentação

A temperatura é uma variável operacional importante, pois afeta as características de alimentação / membrana e a força motriz do processo. As propriedades dos compostos, tanto na solução de alimentação (difusividade e viscosidade) e na membrana (permeabilidade) são afetadas pela variação da temperatura. Além disso, na pervaporação, as moléculas que permeiam se difundem através dos volumes livres da membrana, produzidos aleatoriamente pelo movimento térmico da cadeia de polímero nas regiões amorfas. À medida que a temperatura aumenta, a frequência e a amplitude aumentam na cadeia polimérica. Como resultado, o volume livre da membrana aumenta. Assim, a taxa de difusão de moléculas individuais que permeiam aumenta, levando a um elevado fluxo de permeação quando a temperatura aumenta (ISCI *et al.*, 2006).

O fluxo de permeação, assim com a permeabilidade, como função da temperatura segue uma relação do tipo Arrhenius:

$$J_i(T_F) = J_i^0 \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT_F}\right) \quad (2.28)$$

sendo $E_{a,i}$ a energia de ativação aparente e J_i^0 o fator pré-exponencial.

A energia de ativação aparente descreve a dependência global do fluxo de permeação com a temperatura e inclui a dependência da temperatura na força motriz do processo (OLSSON e TRAGARDH, 1999). Na literatura $E_{a,i}$ é comumente calculado através do ajuste linear no gráfico de $\ln J$ vs $1/T$ (FENG e HUANG, 1996). Entretanto, como mostrado por Schwaab e Pinto (2007), o uso da chamada forma linear da equação de Arrhenius é muito discutida e deve ser evitada. De acordo com estes autores, a estrutura matemática intrínseca desta equação introduz uma forte dependência entre o fator pre-exponencial e a energia de ativação, tornando a estimação dos valores corretos destes parâmetros muito difícil. Com o intuito de evitar esta dificuldade, a reparametrização da equação de Arrhenius é sugerida introduzindo uma temperatura de referência (SCHWAAB *et al.*, 2008):

$$J_i(T_F) = J_{i,ref}^0 \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{R}\left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (2.29)$$

sendo $J_{i,ref}^0$ o fluxo de permeação específico na temperatura de referência T_{ref} . A temperatura de referência é usualmente definida com uma temperatura média adequada dos dados experimentais analisados. Por exemplo, Veglio *et al.*, (2001) sugerem o uso da média inversa:

$$\frac{1}{T_{ref}} = \frac{1}{NE} \sum_{i=1}^{NE} \frac{1}{T_i} \quad (2.30)$$

sendo NE o número de temperaturas experimentais e T_i a temperatura para os experimentos individuais. De acordo com Schwaab e Pinto (2007), a própria definição da temperatura de referência permite a eliminação da correlação paramétrica, beneficiando a precisão da estimação destes parâmetros.

Oliveira *et al.*, (2002) em seu trabalho de remoção de compostos orgânicos voláteis (COV) de soluções aquosas verificaram que um aumento de temperatura na alimentação acarretou um aumento do coeficiente de transferência de massa da fase líquida.

Rufino (1996) em seu trabalho constatou que membranas de etileno-propileno-dieno (EPDM) e o copolímero etileno-acetato de vinila (EVA) apresentaram aumento na seletividade e no fluxo permeado, para os solutos orgânicos acetato de etila, butanoato de etila e hexanoato de etila, com o aumento de temperatura.

Peng *et al.*, (2003) citaram que, na separação de COV de soluções aquosas, um aumento de temperatura provoca um aumento dos fluxos permeados de orgânico e de água, contudo o comportamento da seletividade é mais complexo.

2.2.6 Módulos de pervaporação

Os módulos de pervaporação foram basicamente adaptados a partir dos projetos de módulos já utilizados em outras aplicações de separação por membranas, tais como osmose inversa, nanofiltração e ultrafiltração. No entanto, a principal diferença é que, neste último caso as aplicações pertencem principalmente a um tratamento de soluções predominantemente aquosas. Portanto, as colas, juntas, etc, para serem utilizadas não necessitam de qualquer consideração especial exceto para obter-se uma forte ligação (MULDER, 2000).

No caso de pervaporação um dos dois lados do módulo (alimentação - permeado) está em contato com um solvente orgânico. Este solvente pode danificar a cola/junta utilizada. Portanto, a seleção do material da cola/junta precisa de atenção especial. No caso de desidratação de compostos orgânicos o lado de alimentação está em contato com um meio predominantemente orgânico, enquanto que para a remoção de compostos orgânicos de recuperação de água, o lado do permeado tem de suportar a interação do solvente orgânico (PABBY *et al.*, 2009).

Finalmente, no caso de orgânico-orgânico onde as separações tanto do lado de alimentação e de permeado têm de ser concebidas adequadamente, considerando a presença de compostos orgânicos que podem ter um poder elevado como solvente. Assim, além da força da ligação do solvente, a resistência da cola é também importante. Em vista disso, módulo a placa-e-quadro era inicialmente muito mais popular do que o módulo em espiral (PABBY *et al.*, 2009).

No caso de desidratação de compostos orgânicos, membranas altamente hidrofílicas são usadas. Por outro lado, para a remoção de água de compostos

orgânicos uma membrana organofílica é usada. Em ambos os casos, o soluto a ser removido está em uma quantidade menor. No entanto, uma vez que o soluto está presente em quantidades muito menores no lado de alimentação, a polarização por concentração pode ser um problema grave. Para solucionar este problema, o projeto do lado de alimentação precisa de alguma atenção, permitindo que a transferência de massa seja rápida do líquido para a superfície da membrana de modo a atingir o fluxo da membrana intrínseca. Geralmente, o número de Reynolds do fluxo no lado de alimentação deve ser suficientemente elevado de modo a superar a concentração por polarização. Esta condição implica em uma entrada de alta turbulência por causa de altas taxas de fluxo no lado da alimentação (MULDER, 2000).

É possível encontrar diversos modelos de módulos de membrana e estes são baseados em todos os dois tipos de configuração de membrana, (i) folha plana e (ii) tubular. Estes são placa-e-quadro, enrolada em espiral, tubular, capilar, e de fibras ocas. A escolha e disposição do módulo de membrana em um sistema baseiam-se em considerações econômicas com os parâmetros corretos de engenharia sendo empregados para alcançar este objetivo. Alguns aspectos a serem considerados são: (i) a natureza do problema de separação; (ii) facilidade de limpeza; (iii) facilidade de manutenção; (iv) compacidade do sistema e (v) substituição da membrana (PABBY *et al.*, 2009)

A TABELA 2.3 apresenta uma comparação qualitativa dos vários tipos de módulos disponíveis e que podem ser usados como um guia de referência para a seleção do módulo.

TABELA 2.3 - COMPARAÇÃO QUALITATIVA DE VÁRIOS TIPOS DE MÓDULOS DE MEMBRANA.

Propriedades	Tubular	Placa-e-quadro	Envelope	Espiral enrolado	Capilar	Fibra oca
Densidade de empacotamento	Baixo	Baixo	Moderado ^a	Moderado	Alto	Muito alto
Investimento	Alto	Alto	Moderado ^a	Moderado	Moderado	Baixo
<i>Fouling</i>	Baixo		Moderado ^a	Moderado	Alto	Muito alto
Limpeza	Excelente	Bom	Bom ^a	Fraco	Pobre	Muito pobre
Reposição de Membranas	Sim/Não	Sim	Sim ^a	Não	Não	Não

FONTE: MULDER, 2000. ^aDADOS NÃO DISPONÍVEIS. AVALIADOS DAS DESCRIÇÕES DISPONÍVEIS EM BRUSCHKE, 2001.

2.3 MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO

A modelagem e a simulação numérica de processos químicos e de alimentos constituem uma importante ferramenta no desenvolvimento de técnicas de supervisão e otimização de processos. Enquanto os modelos em estado estacionário podem ser aplicados para o projeto de processos, modelos dinâmicos são necessários para investigar aspectos de controle de processos, distúrbios ou otimização de processos transientes. Ademais, a simulação de processos é identificada como uma importante alternativa para conectar dados experimentais com o projeto de módulos de separação e condições de processo para *scale-up* industrial (LIPNIZKI et al., 2002).

Estas ponderações podem ser estendidas para o processo de pervaporação. Em particular, a pervaporação é conhecida em exibir um comportamento dinâmico de transferência de massa muito lento, e pode demorar vários minutos ou horas para atingir o estado estacionário, com relativa baixa quantidade de permeado (BAUSA e MARQUARDT, 2001). Além disso, o número de publicações que aborda a modelagem de recuperação de aromas por pervaporação hidrofóbica usando uma solução real

como alimentação é muito limitado (LIPNIZKI *et al.*, 2002; EL ZANATI *et al.*, 2006; SHE e HWANG, 2006; BAUSA e MARQUARDT, 2001; VALENTÍNYI *et al.*, 2013).

Lipnizki *et al.*, (2002) desenvolveram uma simulação do processo de pervaporação para sistemas multicomponentes de 10 aromas de relevância para a indústria de alimentos, onde foi verificada a influência de variáveis de processo como a pressão de permeado e a temperatura de alimentação e parâmetros como a área de membrana sobre o desempenho do processo. Foi adotado o método de elementos finitos em sucessão para combinar as características da membrana com a geometria do módulo. Foram observados que ambas as variáveis têm efeito significativo sobre o desempenho do processo e a verificação do comportamento dos mesmos torna a simulação como uma significativa ferramenta a ser adotada para projetar unidades de escala industrial.

Trifunovic *et al.* (2006) investigaram os aspectos de projeto de módulo usando a pervaporação hidrofóbica, através de uma ferramenta de simulação para recuperação de aromas através do modelo fundamentado em Lipnizki *et al.*, (2002). Foi aplicado a simulação para quatro compostos aromáticos, dois alcoóis (n-butanol e n-hexanol) e dois ésteres (i-amil acetato e etilbutirato), usando uma membrana composta com uma camada seletiva de 5 μ de polioctilmetilsiloxano (POMS) sobre um suporte de polieterimida (PEI). Como resultado, a composição de permeado pode ser manipulada mudando a geometria do módulo e as condições operacionais, onde os efeitos foram mais significativos sobre os ésteres, com maiores taxas de recuperação que para os alcoóis.

Gomes *et al.* (2007) desenvolveram um modelo matemático para descrever o comportamento dos processos de pervaporação com forte controle da concentração por polarização sob condições comuns não-isotérmicas e não-estacionárias, utilizando módulos de membrana placa-e-quadro. Para este efeito, a geometria do módulo e as taxas de transporte de calor e massa no sistema foram incorporadas. Correlações existentes entre os números de Nusselt e Sherwood e os números de Reynolds, Prandtl e Schmidt foram utilizadas e parâmetros de ajuste foram estimados. Os resultados da simulação mostraram influência significativa do perfil de temperatura e vazão sobre o coeficiente de transferência de massa.

Lovasz *et al.* (2009) estudaram a modelagem de pervaporação, onde foram investigadas as ligações entre os parâmetros do modelo da misturas binárias e ternárias. Foram usadas a mistura água/etanol como mistura binária e água/etanol/2-

propanol como mistura ternária, envolvendo uma membrana composta PERVAP 2210 PVA/ PAN. Os parâmetros do modelo foram capazes de descrever o sistema, simultaneamente, em função da temperatura e da faixa de alimentação de água 0,5-10 em massa. Para a estimação de parâmetros, o *software* matemático GAMS foi usado. A comparação dos valores medidos e simulados mostrou que os parâmetros do componente mais permeante (água) podem ser tomados a partir de qualquer das medições binárias ou das medições ternárias.

Alvares *et al.* (2006) desenvolveram um modelo matemático para o processo de pervaporação, considerando um modelo preditivo para o coeficiente de difusão. Através das equações do modelo, um simulador chamado PERVAP foi desenvolvido para avaliar o desempenho do processo de pervaporação. Para a validação do modelo, a separação da mistura azeotrópica de água/etanol foi estudada por meio de simulação, utilizando uma membrana hidrofílica, poliéterimida (PEI) e dados experimentais obtidos a partir da literatura. A previsão do coeficiente de difusão foi realizada considerando a teoria de volume-livre e os parâmetros foram determinados a partir das propriedades do polímero e do componente puro. O método de contribuição de grupo foi também utilizado para prever os parâmetros de integração entre os componentes binários e o polímero. Os resultados mostraram que foi possível quebrar o ponto azeotrópico e verificar a influência de variáveis do processo como a pressão de *downstream*.

El-Zanati *et al.* (2006) apresentaram um estudo sobre a modelagem e simulação para a separação de butanol a partir de uma solução aquosa usando pervaporação. Uma célula especialmente produzida foi usada para separar o butanol a partir de soluções de butanol/água com concentrações diferentes de butanol (6-8-11-16-20-50) g/L. Uma mistura de 250 cm³ de butanol a 33°C foi usada para alimentar a célula, enquanto que a pressão do lado de permeação foi aproximadamente de 0 bar. Os resultados revelaram que a concentração de butanol se altera de forma não linear durante as primeiras 3h, e depois prossegue linearmente. A porcentagem de remoção de butanol aumenta com a concentração de alimentação. A permeabilidade da membrana utilizada foi determinada experimentalmente. Um modelo em resistência em série foi utilizado para simular a pervaporação. A concentração de butanol na alimentação durante a pervaporação foi prevista usando o modelo desenvolvido. Houve uma concordância entre a concentração de butanol na

alimentação do tanque e da célula de pervaporação experimental e previstos, a partir do modelo desenvolvido.

She e Hwang (2006) realizaram um estudo experimental sobre o processo de pervaporação nos principais aromas de tres sistemas aquosos reais (maçã, laranja e chá preto). Foi desenvolvido um modelo em regime contínuo, e as equações de transferencia de massa foram desenvolvidas nos princípios do não-equilíbrio termodinâmico. Um balanço material linearizado para a simulação, foi desenvolvido para calcular a recuperação e perdas percentuais dos compostos aromáticos estudados ao longo do tempo. Foi observado a perda significativa de aromas no processo de recuperação.

Pereira et al. (2010) desenvolveram modelos matemáticos, considerando a concentração e a temperatura por polarização e efeitos não isotérmicos para analisar o desempenho de pervaporação em um reator contínuo com membranas de pervaporação, tanto em condições isotérmicas e condições não isotérmicas. O reator contínuo, com cinco membranas em série, operando a 70°C, levou a 98% de conversão do ácido láctico e 96% de lactato de etila.

2.4 APLICAÇÕES DE PERVAPORAÇÃO PARA RECUPERAÇÃO DE COMPOSTOS DE AROMAS

O aroma é uma mistura complexa de compostos orgânicos voláteis de várias classes químicas (alcoóis, ésteres, aldeídos, cetonas, etc.) que estão tipicamente presentes em níveis de partes por milhão (ppm) em fontes naturais. Durante o processamento na indústria de alimentos a matéria prima é submetida a tratamentos térmicos (por ex., pasteurização e concentração de bebidas) resultando, muitas vezes, na perda aromática (TRIFUNOVIC *et al.*, 2006).

Tratamentos a altas temperaturas podem induzir a evaporação de compostos aromáticos característicos ou levar a mudanças químicas irreversíveis nos componentes aromáticos sensíveis ao calor. Ambas estas mudanças levam a uma redução na qualidade do produto final. Atualmente, processos convencionais para a recuperação de aromas consistem em recuperar compostos de aromas de efluentes ou removê-los antes da matéria prima ser submetida ao tratamento térmico (chamado

de “*stripping* de aromas”). No primeiro caso, as mudanças no complexo de aromas induzidas pela temperatura não podem ser evitadas e no segundo caso, o uso de aditivos, como solventes e adsorventes, se faz necessário, os quais limitam a faixa de aplicação do produto final e requerem etapas adicionais de purificação (TRIFUNOVIC *et al.*, 2006).

Recentemente, a atenção vem sendo focada na pervaporação como um método alternativo de concentração, por causa de suas vantagens sobre os métodos convencionais de recuperação de aromas, como a alta seletividade, baixo custo energético, temperaturas moderadas de operação, mecanismos de separação química e sem necessidade de adição de aditivos (GARCIA *et al.*, 2008). Na pervaporação hidrofóbica, os componentes voláteis hidrofóbicos como os aromas passam através de uma membrana polimérica mais prontamente que a água, onde são concentrados no permeado (OVERINGTON *et al.*, 2008).

Ischi *et al.* (2006) determinaram os efeitos da temperatura de alimentação, concentração de alimentação e pressão de permeado sobre a recuperação de compostos do aroma do morango por pervaporação. Os experimentos foram realizados usando uma membrana hidrofóbica, PERVAP 1070 (PMDS). Com o aumento da temperatura ou a diminuição da pressão de *downstream*, o fluxo mássico e a seletividade aumentaram na pervaporação da solução aquosa de metil butirato. O aumento da concentração de alimentação acarretou em altos fluxos orgânicos, porém com baixa seletividade nas soluções aquosas binárias de metil butirato e etil butirato. Além disso, a presença de outros compostos de aromas afetou negativamente a seletividade destes compostos.

Overington *et al.* (2008) concentraram os componentes de aromas de derivados de leite usando pervaporação. Um modelo de solução aquosa diluída contendo ácidos, esterés e cetonas (os quais contribuem para o aroma de derivados de leite) foi concentrado passando através de membranas de pervaporação. A solução de alimentação multicomponente foi composta de ácido acético, ácido butanoico, etilbutanoato, etilhexanoato, etiloctanoato, 2-heptanona e 2-nonanona. Membranas de PMDS e POMS de diferentes espessuras foram estudadas onde as membranas PMDS obtiveram maiores fluxos. Os fluxos aumentaram com a temperatura da alimentação e diminuíram com a pressão de permeado. Os autores observaram que ésteres e cetonas permearam através da membrana mais rapidamente que os ácidos. Ésteres de baixo peso molecular e cetonas foram enriquecidos em maior quantidade

que moléculas maiores, mas a influência da massa molecular foi mais complexa para os ácidos, devido aos mecanismos de sorção-difusão na membrana.

Kanani *et al.* (2003) usaram a pervaporação para recuperar compostos de aromas de chá. Oito compostos sintéticos foram estudados: trans-2-hexenal, linalol, cis-3-hexenol, 3-metilbutanal, 2-metilpropanal, belzilalcool, fenilacetaldéido e β -ionona com membranas POMS e PMDS. Foram usados sistemas binários e um sistema multicomponente para verificar o efeito da concentração de alimentação e a seletividade. Como resultado, os autores observaram que a seletividade variou de componente para componente, independente do tipo de membrana utilizada.

Martinez *et al.* (2011) investigaram a separação de soluções diluídas de compostos voláteis do efluente de caranguejos marrons através da pervaporação com o intuito de obter uma fração valiosa aromática. Foi realizado um estudo sistemático dos compostos aromáticos característicos do efluente do caranguejo marrom, a fim de identificar os componentes voláteis típicos. Uma membrana hidrofóbica com uma camada de POMS foi usada nos experimentos. O efeito de algumas variáveis de processo foi estudado como a vazão de alimentação, a concentração de alimentação, temperatura de alimentação e pressão de permeado. Como resultados os autores observaram que diferentes comportamentos foram identificados para o fluxo de permeado com a pressão de permeado. Com o aumento da pressão de permeado, o fator de enriquecimento dos compostos menos voláteis diminuiu, entretanto o fator aumentou para os compostos mais voláteis, sugerindo uma otimização destas variáveis.

Garcia *et al.* (2008) utilizaram a pervaporação para o estudo do composto volátil trans-hex-2-en-1-ol, caracterizado como o aroma de impacto majoritário da fruta *bilberry*. Foi utilizada uma membrana de PMDS capilar e um modelo baseado no mecanismo sorção-difusão. A influência da composição do solvente (mistura água/etanol), concentração inicial, vazão de alimentação e temperatura foi estudada. Como resultado, observou-se uma alta seletividade da membrana, alcançando fatores de enriquecimento entre 100 e 200. A resistência à transferência de massa foi verificada na membrana de pervaporação. Os experimentos mostraram uma dependência linear do fluxo de permeação do composto sobre a pressão de permeado.

Rafia *et al.* (2011) usaram o processo de pervaporação para recuperar compostos voláteis do suco de limão usando uma membrana composta de POMS-

PVDF-PP, onde o suco natural do limão foi utilizado para otimizar o processo de pervaporação. Foram investigados vários parâmetros operacionais, onde três compostos foram estudados, α e β -pineno e limoneno, os quais foram apontados como responsáveis pelo aroma característico do suco de limão. Os resultados demonstram que um decréscimo da pressão de permeado aumentou o fluxo e o fator de enriquecimento, e que o fluxo de água aumentou com a temperatura mais significativamente do que o fluxo de aromas.

Raisi e Aroujalian (2011) realizaram um estudo de pervaporação com soluções modelos binárias e ternárias de compostos voláteis de romã, investigando o efeito da espessura da membrana e o fenômeno de acoplamento sobre o fluxo de permeação e o fator de enriquecimento. Várias membranas compostas de POMS e PMDS foram testadas para a pervaporação e comparadas com seu desempenho de separação. Os resultados mostraram que o fluxo de permeação através de ambos os tipos de membranas diminuiu significativamente com o aumento da espessura da membrana, enquanto os fatores de enriquecimento aumentaram. O efeito de acoplamento foi avaliado qualitativamente comparando o fluxo parcial das soluções aromáticas binárias e ternárias. Foi observado que a permeação de certos aromas foi afetada pela presença de outros compostos voláteis.

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

Com relação a utilização do processo de pervaporação na recuperação de aromas do café, Assis (2006) estudou a utilização do processo de pervaporação para extrair compostos voláteis da bebida de café. Foi utilizada uma faixa de temperatura entre 25 a 45°C. Para identificação dos aromas, foi utilizada a técnica de GC-MS. O autor observou um aumento da concentração dos compostos no permeado em relação a solução da bebida de café, com um aumento significativo de compostos heterocíclicos, como furanos, pirazinas e pirróis.

Oliveira *et al.*, (2014) estudou a identificação dos compostos aromáticos extraídos de um efluente industrial da indústria de café solúvel através do processo de pervaporação. Foi utilizada uma membrana de PDMS e identificação dos aromas

por GC-MS e uma faixa de variação de 25 a 45°C. Foram identificados mais de 73 compostos aromáticos no permeado em comparação aos 33 compostos da solução de alimentação.

Cabral *et al.*, (2008) avaliou a pervaporação de bebida de café. Duas membranas de folha plana foram avaliadas, de polidimetilsiloxano (PDMS) e copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), a três temperaturas de processo (25°C, 35°C e 45°C). Fluxo de permeado total e o fator de enriquecimento de alguns compostos foram calculados para avaliar o desempenho do processo. O perfil aromático da bebida de café foi determinado por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC-MS). Membrana PDMS exibiu um fluxo de permeado elevado quando comparado com o EPDM. Ao aumentar a temperatura do processo de um efeito positivo sobre o fluxo de permeado foi observado, de acordo com a equação de Arrhenius. A membrana de PDMS, apresentou os maiores fatores de enriquecimento para muitas substâncias, o que indica que esta membrana é mais seletiva para a recuperação de compostos de aroma de bebidas de café.

2.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE

Pela revisão da literatura apresentada neste capítulo, é possível constatar que o café solúvel possui diversas classes químicas que caracterizam os compostos aromáticos voláteis de sua composição. Esses compostos são perdidos devido às condições operacionais características de sua produção. A recuperação dos compostos aromáticos acarretaria em um café solúvel com maior valor agregado, concedendo a oportunidade de exportação ser mais promissora.

Verifica-se também, pelos trabalhos disponíveis na literatura que a pervaporação é um processo que possui alta seletividade para a recuperação de aromas e baixo consumo energético, consistindo de um mecanismo de separação físico em temperaturas moderadas de operação e sem a necessidade de aditivos. Devido a essas características, o processo de pervaporação surge como uma alternativa promissora para a realização da recuperação de aromas do café solúvel. Apesar de alguns trabalhos terem sido realizados com foco nesse tema, a literatura é escassa ao se tratar da determinação das principais variáveis de processo envolvendo

o processo de pervaporação para a recuperação de aromas do café. A maioria dos trabalhos encontrados na recuperação de aromas refere-se a suco de frutas e poucos destes reportam uma análise abrangente do processo de pervaporação de sistemas multicomponente, estabelecendo foco apenas em soluções binárias e ternárias.

Com relação à modelagem do processo de pervaporação para a recuperação de aromas, poucos estudos são encontrados na literatura. Os trabalhos que desenvolveram modelos, de maneira geral, não apresentam, entretanto estudos característicos de sistemas multicomponentes de aromas naturais levando em consideração as influências das condições de processo juntamente com parâmetros estruturais, como o tempo de vida útil da membrana, planejamento estrutural, entre outros. Cabe salientar que a disponibilidade de dados experimentais do processo de pervaporação em regime transiente é escassa na literatura (REUTENBACH e HOMMERICH, 1998; BAUSA e MARQUARDT, 2001; EL-ZANATI et al. 2006; SHE e HWANG, 2006, PEREIRA et al. 2010; MARTÍNEZ et al. 2013) principalmente para perfis de concentração do permeado ao longo do tempo, que não foram relatados até o momento. Os trabalhos retratam somente perfis da concentração na alimentação, retentado e variação do volume do tanque. Dentro deste contexto, pode-se afirmar que o estudo abrangente da pervaporação para a recuperação dos aromas característicos do café solúvel trata-se de um assunto de relevância e pouco explorado na literatura, o que traz motivação para a realização do presente trabalho.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os métodos adotados no presente trabalho para a recuperação de compostos do aroma de uma solução industrial de café solúvel pelo processo de pervaporação em regime permanente e regime transiente.

3.1 SOLUÇÃO INDUSTRIAL DE CAFÉ SOLÚVEL

Para o processo de pervaporação, foi utilizada como matéria prima um extrato aquoso de café solúvel, cedido pela Companhia Iguazú de Café Solúvel, obtido na etapa de concentração na linha de produção do café solúvel. Este extrato, previamente caracterizado na empresa, apresentou características físico-químicas semelhantes às da água que por sua vez, contribui com mais de 99% da composição do extrato, definindo um sistema multicomponente aquoso altamente diluído.

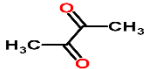
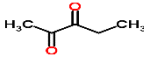
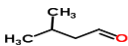
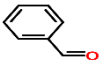
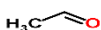
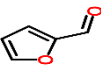
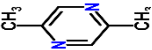
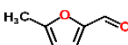
A amostra foi coletada na linha de produção da empresa, armazenada em embalagens plásticas hermeticamente fechadas e volumetricamente controladas, e logo congelada. Após análise cromatográfica, esta foi enviada à UFPR acondicionada em embalagens de isopor, refrigeradas com gelo seco a -78°C . Após recebidas, estas eram armazenadas em *freezer* a -18°C , até sua utilização, com o objetivo de conservar os compostos voláteis do café até sua utilização nos experimentos. Foram utilizados distintos lotes de amostras para a realização dos experimentos, entretanto, para cada lote era realizada uma análise cromatográfica para sua caracterização.

Mas de 88 compostos aromáticos desta solução foram identificados usando o método *headspace* de extração dinâmica em fase sólida com cromatografia gasosa acoplada com detector de espectrometria de massa (HS-SPDE-GC/MS). Dentre eles oito compostos aromáticos foram selecionados para descrever a solução industrial aquosa do café solúvel neste trabalho: duas cetonas, 2,3-butanodiona (CAS n° 431-03-8) e 2,3-pentanodiona (CAS n° 600-14-6); tres aldeídos, 3-metilbutanal (CAS n° 590-86-3), benzaldeído (CAS n° 100-52-7) e acetaldeído (CAS n° 75-07-0); dois furanos, furfural (CAS n° 98-01-1) e 5-metilfurfural (CAS n° 620-02-0) e uma pirazina, 2,5-dimetilpirazina (CAS n° 123-32-0). Os compostos furfural e acetaldeído conferem características negativas ao aroma do café enquanto os outros seis compostos proporcionam características desejáveis no aroma do café (FLAMENT, 2002). Os oito

compostos escolhidos foram os aromas voláteis com a maior concentração identificados na solução de alimentação.

A TABELA 3.1 apresenta a concentração na solução de alimentação conforme a análise cromatográfica, as características organolépticas, a estrutura química e os valores do *odor threshold* (OTV) em água para os os compostos voláteis selecionados. O valor de OTV é a menor concentração de um composto volátil que é perceptível pelo olfato humano.

TABELA 3.1 - COMPOSTOS DE AROMAS SELECIONADOS NA SOLUÇÃO INDUSTRIAL DE CAFÉ SOLÚVEL.

Composto Aromático	Estrutura Química	Concentração (ppb)	Características Organolépticas	OTV* (ppb)
2,3-butanodiona		52,54	doce, amanteigado, cremoso e leitoso.	15
2,3-pentanediona		102,32	amanteigado doce, cremoso, laticínios ligeiramente tostado	30
3-metilbutanal		327,90	frutado	1000
benzaldeído		278,33	doce, oleosa, amêndoa e cereja	160
acetaldeído		1148,93	purgente	15
furfural		2552,69	vegetal, nuance adstringente queimado.	175000
2,5-dimetilpirazina		219,14	nozes	1000
5-metilfurfural		1398,30	picante odor quente e doce e caramelo	0.4

*FONTE: FLAMENT (2002).

Como é possível observar na TABELA 3.1, a concentração dos compostos de aromas selecionados na solução de alimentação é menor que 3 ppm (massa de orgânicos por massa de água), correspondendo a uma solução aquosa diluída. Também, é possível verificar nesta mesma Tabela, que os compostos escolhidos apresentam diferentes características organolépticas e distintas classes químicas.

As propriedades físico-químicas dos aromas selecionados, usadas para o cálculo do fluxo de permeado e para o desenvolvimento do modelo matemático do processo de pervaporação em regime transiente, são listadas na Tabela 3.2.

TABELA 3.2 - PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DO CAFÉ SOLÚVEL ESTUDADOS NESTE TRABALHO.

Composto	MM	BP [°C]	$p^{S_{20^{\circ}\text{C}}}$ [Pa]	$\gamma^{\infty}_{20^{\circ}\text{C}}$	VM ^{BP} [cm ³ /mol]	H _{20°C} x10 ⁻⁴ [Pa]
2,3-butanodiona	86,09	88,00	8303,81	13,00	88,80	10,00
2,3-pentanodiona	100,11	108,00	2918,54	282,00	121,00	38,80
3-metilbutanal	86,13	92,50	6574,13	164,00	118,90	89,30
benzaldeído	106,12	178,80	181,00	273,00	122,60	13,80
acetaldeído	44,05	20,20	128522,76	4,00	58,80	47,10
furfural	96,08	161,00	297,30	60,60	83,90	1,80
2,5-dimetilpirazina	108,14	154,00	530,62	35,80	108,40	1,90
5-metilfurfural	110,11	187,00	255,97	324,00	99,40	8,30

MM: MASSA MOLAR; BP: PONTO DE EBULIÇÃO; $p^{S_{20^{\circ}\text{C}}}$: PRESSÃO DE VAPOR A 20°C; $\gamma^{\infty}_{20^{\circ}\text{C}}$: COEFICIENTE DE ATIVIDADE EM DILUIÇÃO INFINITA A 20°C; VM^{BP}: VOLUME MOLAR NO PONTO DE EBULIÇÃO; H_{20°C}: CONSTANTE DA LEI DE HENRY A 20°C.

O volume molar para todos os compostos de aroma foi estimado pelo método de Tyn e Calus e pela relação de Vetere (POLING *et al.*, 2001). As pressões de vapor foram obtidas usando a biblioteca do *software* Chemcad 6 (2008) exceto para o composto 2,3-pentanodiona, que foi obtido de Martínez *et al.*, (2013) e para o composto 5-metil furfural, que foi obtido de Loma *et al.*, (2014). Os coeficientes de atividade em diluição infinita em água foram estimados usando o método preditivo UNIFAC-Dortmund, exceto para os compostos 2,3-pentanodiona, 3-metilbutanal e benzaldeído, os quais foram obtidos da literatura (MARTÍNEZ *et al.*, 2012). As constantes da lei de Henry foram obtidas de Yaws, (1999) e pela multiplicação do coeficiente de atividade em diluição infinita e a pressão de vapor, de acordo com Martínez *et al.*, (2012).

3.2 MEMBRANA

Para todos os experimentos de pervaporação foi utilizada uma membrana hidrofóbica polimérica de folha plana fornecida pela empresa Pervatech BV (Holanda). A membrana possui camada funcional de polidimetilsiloxano (PDMS) e material de suporte de polietileno tereftalato (PET). A folha plana foi cortada em formato esférico com um diâmetro de 8 cm para atingir uma área de membrana efetiva de 50 cm² no módulo de pervaporação.

3.3 APARATO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A FIGURA 3.1 apresenta o diagrama esquemático do aparato experimental do processo de pervaporação desenvolvido e utilizado nos experimentos deste trabalho.

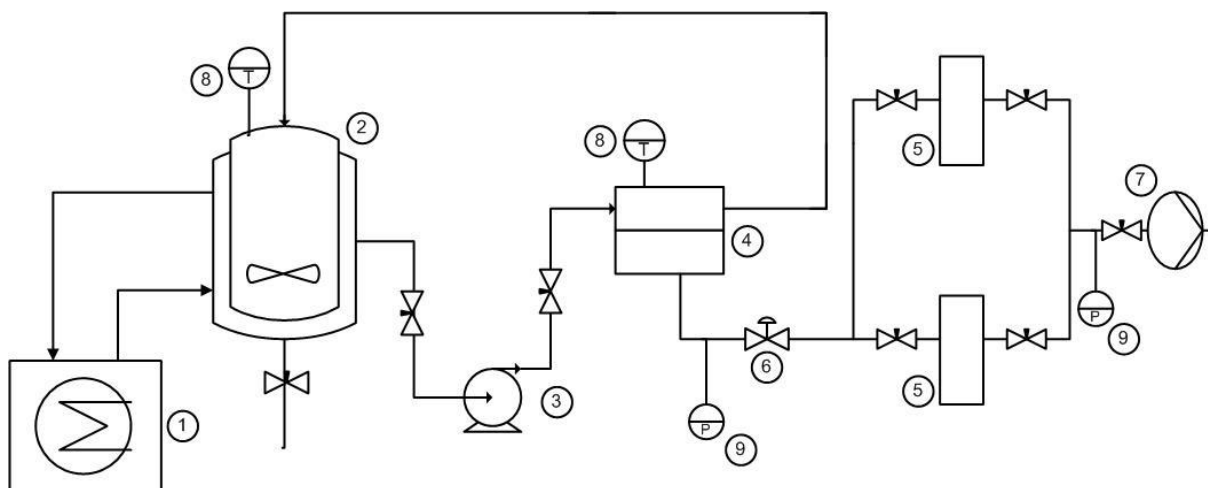


FIGURA 3.1 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO APARATO EXPERIMENTAL DE PERVAPORAÇÃO: 1 – BANHO TERMOSTÁTICO; 2 – TANQUE DE ALIMENTAÇÃO ENCAMISADO; 3 – BOMBA DE DIAFRAGMA; 4 – MÓDULO DE MEMBRANAS; 5 – COLD TRAPS; 6 – VÁLVULA DE AGULHA; 7 – BOMBA DE VÁCUO; 8 – SENSORES DE TEMPERATURA; 9 – SENSORES DE PRESSÃO

De acordo com a FIGURA 3.1.a solução de alimentação foi recirculada sobre a membrana (4), retornando para o tanque de alimentação encamisado (2) com capacidade máxima de 4 L, usando uma bomba de duplo diafragma de deslocamento positivo (3) (Bomax, Brasil) com controle de vazão. A temperatura foi controlada

recirculando água da camisa do tanque em um banho ultratermostático (1) (Quimis, Brasil). A pressão de permeado foi medida logo abaixo do módulo de membranas (4) usando um vacuômetro digital (9) (Modelo VDR-920, Instrutherm, Brasil) e regulada, sendo este o ajuste fino da variável, através de uma válvula de agulha (6). O permeado era coletado em armadilhas de vidro (*cold traps*) (5) (modelo Corning, EUA) que eram resfriadas por submersão em nitrogênio líquido. O vácuo exercido sobre o lado do permeado no módulo de membranas foi produzido por uma bomba de vácuo (7) (modelo RV12, Edwards, Reino Unido).

O aparato experimental do sistema de pervaporação desenvolvido é mostrado nas FIGURAS 3.2 e 3.3. Toda a unidade, inclusive as tubulações, foi construída em aço inox 316.



FIGURA 3.2 - DISPOSIÇÃO GERAL DO APARATO EXPERIMENTAL DE PERVAPORAÇÃO.

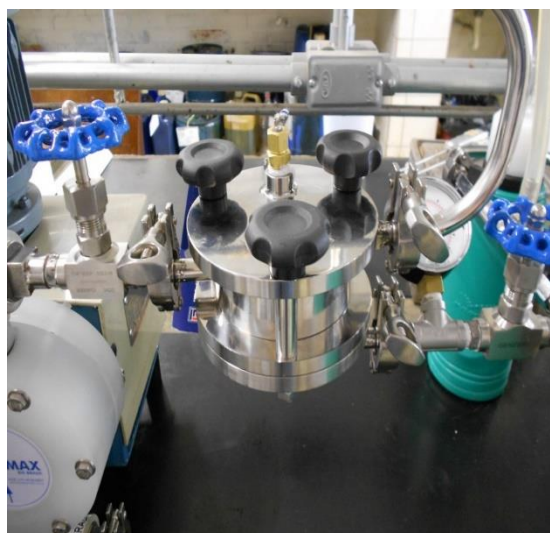


FIGURA 3.3 - TANQUE DE ALIMENTAÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL.

O módulo de pervaporação desenvolvido e o seu diagrama esquemático são apresentados nas FIGURAS 3.4 e 3.5, respectivamente. O módulo utilizado é do tipo placa e quadro de geometria cilíndrica, construído em aço inox 316. Entre a seção de alimentação e de permeado, foi incluída uma tela de aço para dar sustentação a membrana de pervaporação, como mostra a FIGURA 3.3 a.



(a)



(b)

FIGURA 3.4 - DISPOSIÇÃO DO MÓDULO DE PERVAPORAÇÃO (A) ABERTO E (B) FECHADO.

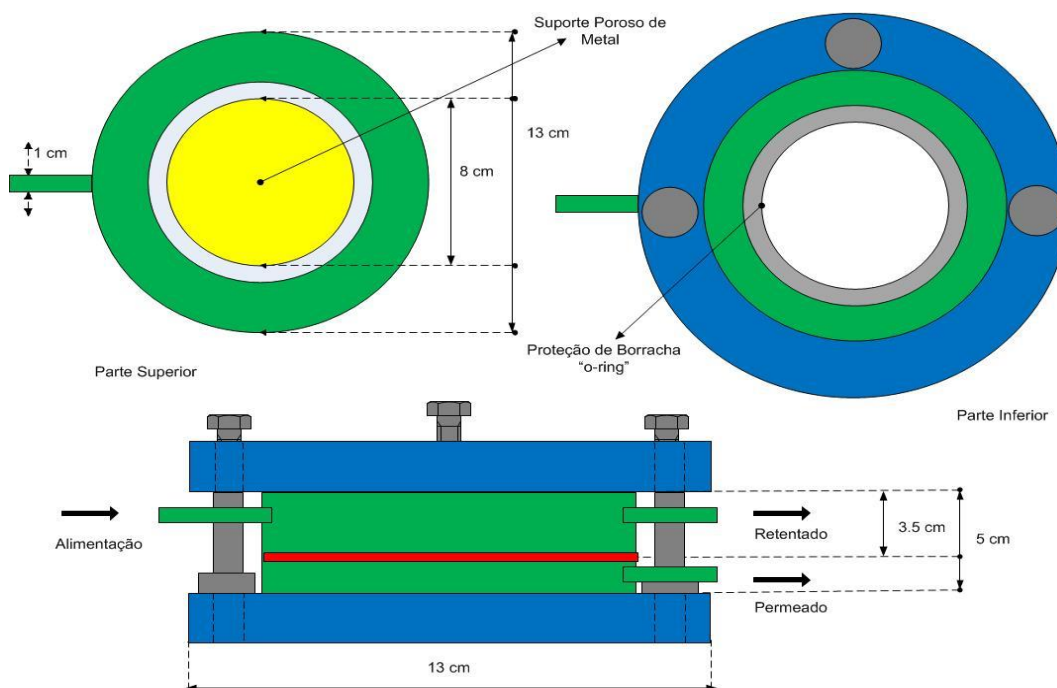


FIGURA 3.5 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO MÓDO DE PERVAPORAÇÃO

Com o intuito de realizar um estudo sistemático do processo de pervaporação na recuperação de aromas da solução industrial de café solúvel, foram realizados experimentos para avaliar efeito de variáveis de processo com a temperatura de alimentação, pressão de permeado e a vazão de alimentação em regime permanente; a influencia da pressão de permeado e da temperatura de alimentação em regime transiente e experimentos utilizando agua pura como solução de alimentação para fins de validação da unidade experimental e monitoramento do desempenho das membranas.

Para os experimentos realizados em regime permanente, novas membranas foram condicionadas antes de cada experimento de pervaporação recirculando aproximadamente 500 mL de água destilada a 30°C através do aparato experimental por 12 horas em máximo vácuo (300 Pa) no lado do permeado. Foi assumido que 12 horas eram suficientes para intumescer a membrana e alcançar o estado estacionário. Inicialmente, o extrato aquoso congelado era colocado no tanque de alimentação totalizando um volume máximo de 3,5 L, e posteriormente o mesmo foi vedado com o intuito de não permitir a perda dos compostos voláteis até a condição experimental ser alcançada. Devido ao grande volume de solução no tanque de alimentação em comparação com a quantidade de permeado coletada (aproximadamente 2 mL), a concentração dos componentes voláteis no tanque de alimentação se manteve

aproximadamente constante durante o experimento. Após vedação do tanque de alimentação, o banho termostático era ligado para estabilizar a temperatura de operação. Por seguinte, a vazão de alimentação era ligada controlada pela bomba de diafragma. Como ultima etapa, a bomba de vácuo era acionada e o vácuo era ajustado pela válvula de agulha, só então o experimento teve início.

Antes do início de cada experimento, ou seja, antes da bomba de vácuo ser acionada, a solução de alimentação era recirculada na vazão e temperatura estudada durante 30 minutos, com o intuito de estabilizar a temperatura e a fluidodinâmica do processo. Cada experimento em regime permanente durou 6 horas. Amostras de permeado de aproximadamente 2 mL foram coletadas em triplicata a cada 2 horas nos *colds traps* de vidro submersos em nitrogênio líquido (-196°C). Para a coleta das amostras de permeado, apenas um dos dois *cold traps* em paralelo foi usado primeiramente, e a armadilha ativa era mudada a cada 1 hora para assegurar que as amostras de permeado fossem removidas durante cada corrida experimental.

Amostras de alimentação de 2 mL aproximadamente foram coletadas em triplicata no início de cada experimento diretamente no tanque de alimentação, determinando a concentração no tempo inicial. Após coletadas, as amostras de permeado foram descongeladas e pesadas em balança analítica, acondicionadas em frascos ambar hermeticamente fechados e identificados, após foram armazenadas, juntamente com as amostras da alimentação em *freezer* a -18°C para posterior análise.

A validação da unidade experimental, assim como a avaliação do comportamento da membrana PDMS foi investigado utilizando água pura como solução de alimentação com as mesmas condições de vazão, temperatura e pressão utilizadas nos experimentos com a solução industrial em regime permanente, onde o fluxo de água foi calculado e comparado periodicamente, para observar o desempenho e a necessidade de troca do disco de membrana.

Para os experimentos em regime transiente, o procedimento experimental foi semelhante ao utilizado em regime permanente. Entretanto um volume de 500 mL foi usado inicialmente no tanque de alimentação. Neste caso, a concentração diminuiu com o progresso do experimento devido a quantidade da solução de alimentação ser muito menor. Também, não foi realizado o acondicionamento da membrana, com o intuito de que o estado estacionário fosse atingido ao longo do tempo e para cada experimento um novo disco de membranas era utilizado, preservando suas

características originais. O tempo total dos experimentos em regime transiente foi de 600 minutos, com amostras coletadas no tempo 0, 90, 180, 300, 420 e 600 minutos.

A faixa de investigação de cada variável do processo de pervaporação está resumida na TABELA 3.3. As faixas de operação foram modificadas do regime permanente para o regime transiente com o intuito de restringir os limites mínimo e máximo das variáveis do processo devido ao número de experimentos e o tempo experimental ser maior.

TABELA 3.3 - FAIXA DE OPERAÇÃO DAS VARIÁVEIS INVESTIGADAS NO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO.

Variável	Regime permanente		Regime transiente	
	Valor mínimo	Valor máximo	Valor mínimo	Valor máximo
Vazão [L/min]	1,0	3	1,5	1,5
Temperatura [°C]	10	40	20	40
Pressão [Pa]	300	2200	300	1800

A seletividade dos compostos aromáticos estudados foi quantificada com o fator de enriquecimento (β) conforme a Equação (2.2), e o fluxo de permeado total (J), calculado pela Equação (2.3). O fluxo parcial de cada componente foi calculado multiplicando sua fração mássica no permeado pelo fluxo total. Os fluxos total e individual eram medidos em triplicata, de acordo com as condições experimentais em regime permanente e transiente e a média das tres medidas foi reportada como o fluxo de cada condição experimental. Sempre que os erros experimentais são reportados ao longo do trabalho (barra de erros), se referem a média aritmética, com um intervalo de confiança de 95%, calculados da triplicata de amostra.

3.4 ANÁLISE DOS COMPOSTOS AROMÁTICOS

A análise quantitativa dos compostos aromáticos para todas as amostras foram realizadas em triplicata usando a metodologia descrita em Viegas e Bassoli (2007) no laboratório de análises da empresa Cia. Iguazú de Café Solúvel, em Cornélio Procópio, PR.

As amostras eram transferidas para frascos para *headspace* (Agilent 20 mL) onde eram selados imediatamente com septos de silicone. Os frascos foram mantidos em banho de óleo termostaticado, à temperatura constante de 70 °C. Após atingido o equilíbrio térmico, com uma fibra de PDMS retraída na agulha, o septo foi perfurado e a fibra foi exposta ao *headspace* da amostra. Após 30 min de extração, as análises foram conduzidas em um sistema de cromatografia gasosa modelo Agilent 6890N (Modo Scan – varredura 35 a 400 u.m.a) acoplado com detector de massa (GC-MS). Foi utilizada uma coluna capilar polar modelo HP-Innowax (60 m x 320 µm x 0.25 µm). O injetor operou em modo *splitless* com temperatura constante de 250 °C. O forno foi programado para uma temperatura inicial de 40 °C (5 min), 40 a 60 °C, 4 °C/min (5 min), 60 a 250 °C, 8 °C/min (3 min). O gás de arraste hélio (5,0 analítico) manteve a vazão constante igual a 1,2 mL/min.

O detector de massas operou nas seguintes condições: energia de ionização: 70 eV, temperatura da interface: 280 °C, temperatura do quadripolo: 150 °C, temperatura da fonte de íons: 230 °C. Os dados gerados foram analisados utilizando o *software* MSD Chemstation acoplado com a biblioteca de espectros de massa NIST/2002.

3.5 MÉTODOS NUMÉRICOS

O ajuste não-linear da equação de Arrhenius para estimação das energias de ativação aparente dos compostos voláteis no processo de pervaporação em regime permanente foi implementado no *software* Statistica (Starsoft). A função objetivo utilizada foi a função de mínimos quadrados, conforme a Equação (3.1), minimizada pelo método de Levenberg-Marquardt.

$$FO = \sum_1^n (J_{i,exp} - J_{i,calc})^2 \quad (3.1)$$

onde $J_{i,exp}$ e $J_{i,calc}$ são os fluxos de permeação experimentais e calculados, respectivamente, e n é o número de compostos. Foram estimados dois parâmetros (energia de ativação aparente (E_{ai}) e o fator pré-exponencial ($J_{i,0}$)) para cada composto

estudado com quatro temperaturas experimentais. A Equação 3.2 apresenta a relação do fluxo de permeado (J_i) com a temperatura por uma equação do tipo Arrhenius.

$$J_i = J_{i,0} \exp\left(-\frac{Ea_i}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (3.2)$$

Para realizar as simulações do modelo diferencial em regime transiente do processo de pervaporação, um código computacional foi implementado em linguagem FORTRAN 90 no compilador Intel Visual Fortran (Intel). Foi utilizado para integração do sistema de equações diferenciais o método de *Runge Kutta* de passo adaptado através da rotina *rkqs* (Press *et al.*, 1992). Para a estimação dos parâmetros, foi utilizado o algoritmo estocástico enxame de partículas (*Particle Swarm Optimization – PSO* (KENNEDY e EBERHART, 1995) com configurações e parâmetros internos adaptados de Da Ros, *et al.*, (2013). A estimação de parâmetros foi feita 5 vezes para cada problema.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os testes preliminares da validação da unidade experimental desenvolvida, os resultados do processo de pervaporação em regime permanente, o desenvolvimento do modelo e a influência das variáveis do processo de pervaporação em regime transiente.

4.1 TESTES PRELIMINARES

Com o propósito de verificar o comportamento da membrana PDMS e validação da unidade experimental, os efeitos da temperatura de alimentação e da pressão de permeado foram estudados usando água pura como solução de alimentação em regime permanente. A temperatura e a pressão foram variadas na mesma faixa da solução industrial de café solúvel, a uma vazão de alimentação fixa de 1,6 L/min. A FIGURA 4.1 mostra a influência da temperatura no fluxo de água e no fluxo orgânico total. Os dados referentes ao fluxo orgânico serão abordados com mais detalhes no Item 4.2, usados aqui como finalidade de comparação.

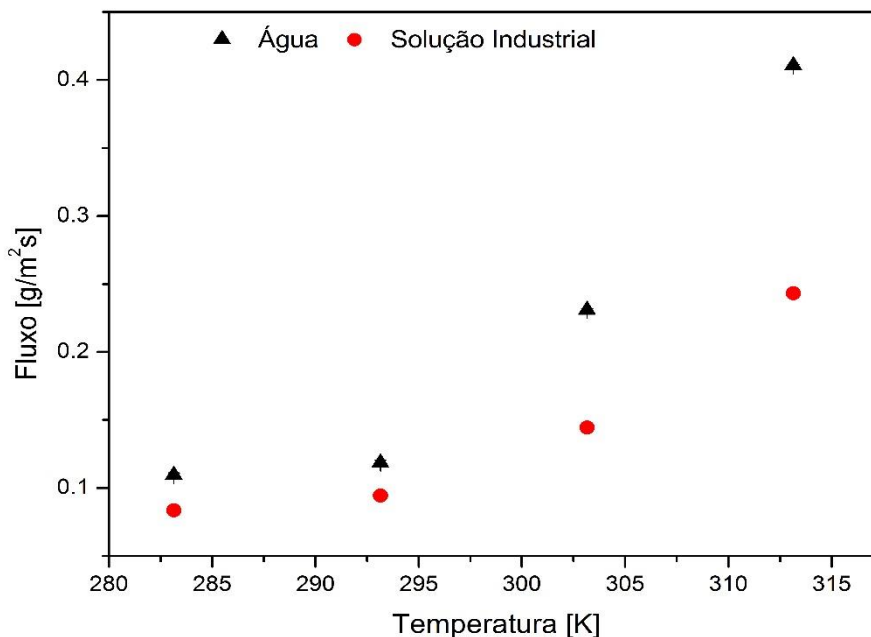


FIGURA 4.1 - EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE O FLUXO DE ÁGUA E SOLUÇÃO INDUSTRIAL (PRESSÃO = 300 PA; VAZÃO = 1,6 L/MIN).

É possível observar que na FIGURA 4.1 que o fluxo de água e o fluxo da solução industrial total aumentam exponencialmente com a temperatura. Este comportamento permite demonstrar a dependência de ambos os fluxos com a temperatura através de uma relação do tipo Arrhenius, conforme a Equação 3.2. A energia de ativação aparente da água foi estimada em 40,92 kJ/mol através da regressão não-linear. Este resultado é condizente com os resultados apontados por Martínez *et al.*, (2013) e She e Hwang, (2006), para o mesmo tipo de membrana, embora estes trabalhos tenham usado a linearização da equação de Arrhenius.

A FIGURA 4.2 apresenta o efeito da pressão de permeado sobre o fluxo de água e o fluxo da solução industrial de café solúvel. Todas amostras foram realizadas em triplicata, com intervalo de confiança de 95%.

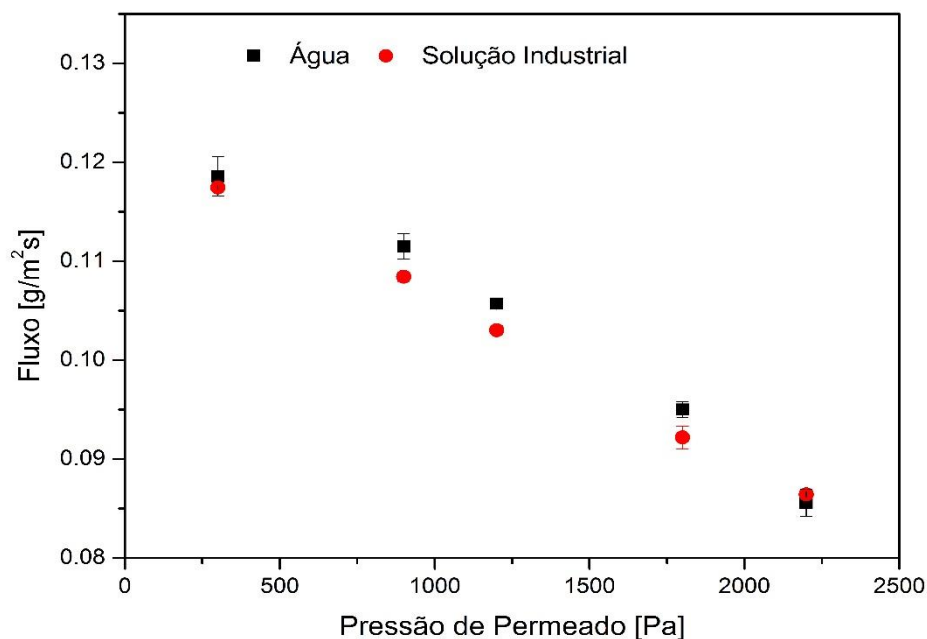


FIGURA 4.2 - EFEITO DA PRESSÃO SOBRE O FLUXO DE ÁGUA E SOLUÇÃO INDUSTRIAL ($T_{ALIM} = 293.15 \text{ K}$; VAZÃO = 1,6 L/MIN)

De acordo com a FIGURA 4.2 é possível verificar que ambos os fluxos solução industrial e de água seguem o comportamento do modelo de sorção-difusão de pervaporação, como descrito na Equação (2.21). Em outras palavras, com o aumento da pressão de permeado, os fluxos de permeação diminuem como consequência da diminuição do gradiente de pressão parcial. Um comportamento similar foi obtido por Martínez *et al.*, (2011) para uma membrana de polioctilmetilsiloxano (POMS), por She e Hwang, (2004) para uma membrana composta de PDMS e por García *et al.*, (2008) para uma membrana de PDMS. No presente trabalho, a permeância (Q_i/l_M) da água foi calculada a partir dos dados de fluxo de permeação e da força motriz do processo (pressão de permeado) e foi constante para a faixa de temperatura e pressão investigada ($4,2 \times 10^{-7} \pm 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$). Estes resultados apontam que a unidade de pervaporação teve um comportamento esperado para a membrana estudada, no qual a transferência de massa é governada pelo modelo de sorção-difusão.

4.2 OPERAÇÃO EM REGIME PERMANENTE

4.2.1 Efeito da vazão de alimentação

A influência da vazão de alimentação sobre o fluxo parcial J_i dos compostos voláteis do café solúvel é mostrada na FIGURA 4.3. O efeito da camada limite foi estudado na pervaporação do sistema multicomponente em uma faixa de vazão de 1 a 3 L/min, para a configuração do aparato experimental e módulo de membranas desenvolvidos.

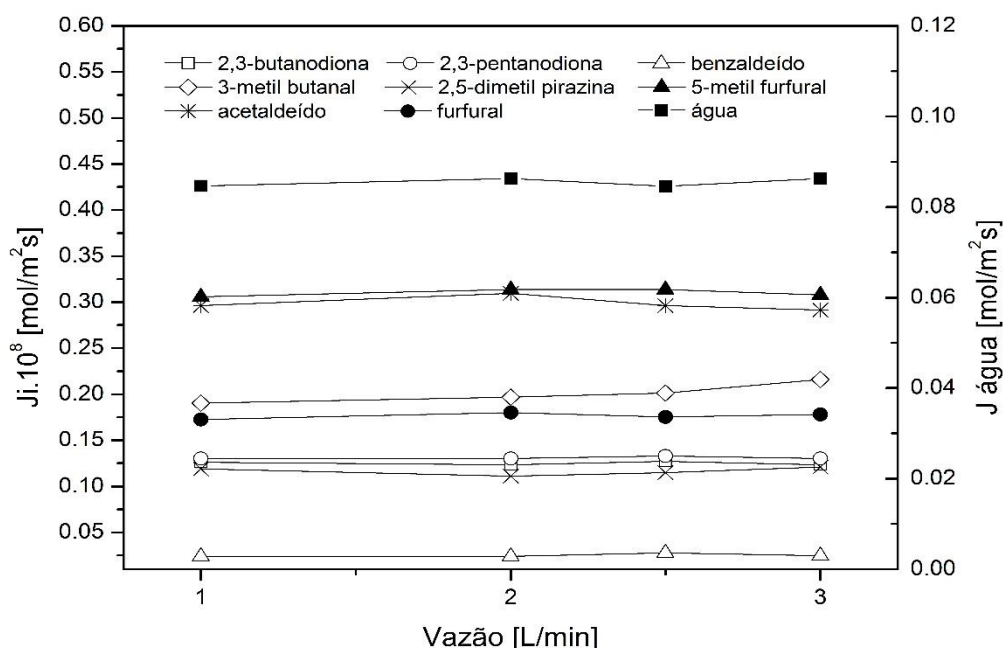


FIGURA 4.3 - FLUXO DE PERMEAÇÃO DE ÁGUA E FLUXO DE PERMEAÇÃO INDIVIDUAL DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS EM DIFERENTES VAZÕES ($P = 300$ PA; $T_{\text{ALIM}} = 293.15$ K).

De acordo com García *et al.*, (2008), membranas hidrofóbicas como a PDMS são mais permeáveis a compostos orgânicos do que a água, causando uma diminuição da concentração dos compostos em uma camada limite líquida. Então, o fenômeno de polarização por concentração ocorre. Conforme o modelo de resistências-em-série, quando a resistência da camada limite é dominante, a transferência de massa através da membrana aumenta com a vazão devido a uma

redução na espessura da camada limite. Entretanto, se as condições hidrodinâmicas são otimizadas, a resistência da membrana deve ser o passo limitante no processo de separação por pervaporação.

Como mostrado na FIGURA 4.3, o fluxo de água e os fluxos individuais não foram afetados pelo aumento da vazão, com um erro médio de 10^{-6} , permanecendo praticamente constantes. Este fato implica que a resistência à transferência de massa destes compostos de aromas é governada pela resistência exercida pela membrana. Com o objetivo de confirmar esta hipótese, a influência aparentemente dominada pela resistência da membrana foi investigada calculando o coeficiente de transferência de massa da camada limite líquida, k_{bl} , de acordo com a correlação de Sherwood, mostrada na Equação (2.27). Não foi observado relativa significância na resistência à transferência de massa pela camada limite, desde que o valor de k_{bl} , levam a uma resistência da camada limite $R_{i,b}$ menor que 1% em relação à resistência total, indicada pelas permeâncias mostradas no Item 4.2.3, conforme mostra a TABELA.4.1.

TABELA 4.1 - COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E RESISTÊNCIA DA CAMADA LIMITE LÍQUIDA CALCULADOS.

Compostos	Vazão							
	1 L/min		1,5 L/min		2 L/min		3 L/min	
	k_{bl}	$R_{i,b}$	k_{bl}	$R_{i,b}$	k_{bl}	$R_{i,b}$	k_{bl}	$R_{i,b}$
2,3-butanodiona	0.263	1.354	0.274	1.410	0.289	1.487	0.298	1.532
2,3-pentanodiona	0.190	0.128	0.198	0.133	0.208	0.141	0.215	0.145
3-metil butanall	0.883	0.455	0.919	0.474	0.970	0.500	0.999	0.515
benzaldeído	0.170	1.915	0.177	1.994	0.187	2.104	0.193	2.167
acetaldeído	4.832	5.222	5.030	5.436	5.307	5.735	5.466	5.906
furfural	0.116	3.575	0.121	3.721	0.127	3.926	0.131	4.043
2,5-dimetil pirazina	0.037	1.076	0.038	1.120	0.040	1.182	0.042	1.217
5-metil furfural	0.011	0.071	0.011	0.074	0.012	0.078	0.012	0.080

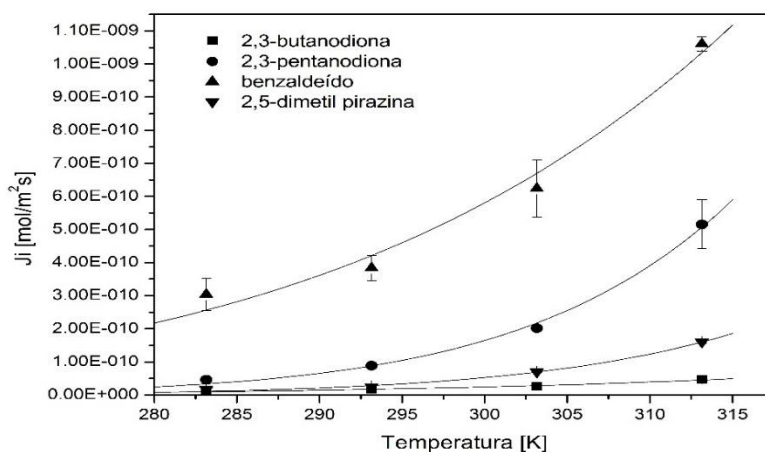
k_{bl} (m/s); $R_{i,b}$ ($\times 10^4$ mol/m²sPa).

De acordo com Lipniski *et al.*, (2002), um número de Reynolds maior que 2300 para módulos placa e quadro caracterizam um comportamento turbulento, onde o fenômeno de concentração por polarização pode ser negligenciado. Entretanto, Martínez *et al.*, (2011) afirma que o coeficiente de transferência de massa obtido pela correlação de Sherwood pode ser sobrestimado, e uma atenção necessária é recomendada. A partir destes resultados, para todos os outros experimentos,

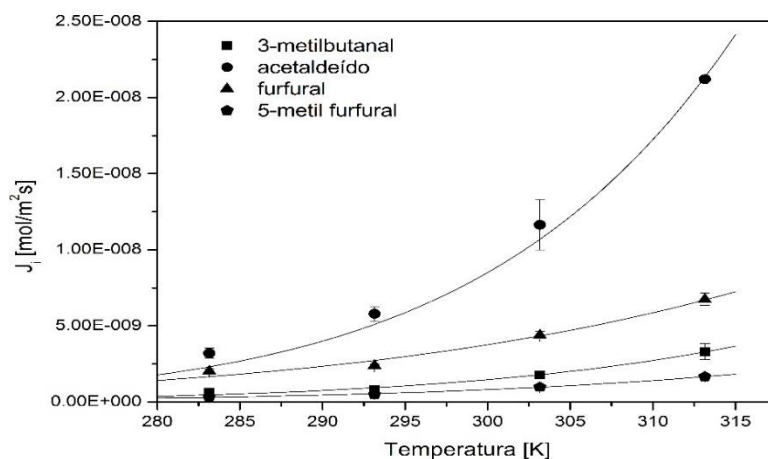
envolvendo os efeitos de temperatura e pressão, uma vazão intermediária de 1,5 L/min foi fixada.

4.2.2 Efeito da temperatura de alimentação

A FIGURA 4.4 mostra o efeito da temperatura sobre o fluxo parcial dos compostos voláteis estudados e o ajuste da equação de Arrhenius. Os experimentos foram realizados a uma pressão de 300 Pa.



(a)



(b)

FIGURA 4.4 - EFEITO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO SOBRE O FLUXO PARCIAL DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS: (A) 2,3-BUTANODIONA, 2,3 PENTANODIONA, BENZALDEÍDO E 2,5-DIMETIL PIRAZINA; (B) 3-METIL BUTANAL, ACETALDEÍDO, FURFURAL E 5-METIL FURFURAL.

Como mostra a FIGURA 4.4, para todos os compostos orgânicos, o fluxo de permeação aumentou com a temperatura. Além disso, também é possível perceber o bom ajuste da equação do tipo Arrhenius aos dados experimentais.

A FIGURA 4.5 demonstra os valores preditos e observados para a estimação não-linear das energias de ativação aparente dos compostos voláteis estudados.

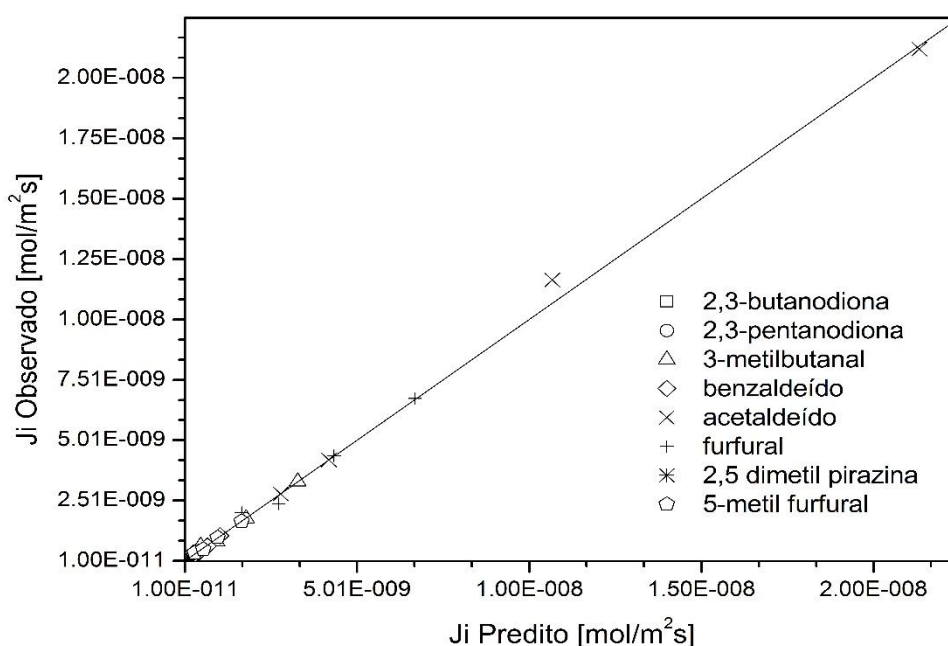


FIGURA 4.5 - FLUXOS DE PERMEÇÃO INDIVIDUAIS OBSERVADOS VS PREDITOS DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DO CAFÉ.

O resultado mostrado na FIGURA 4.5 corrobora o bom ajuste da equação de Arrhenius em sua forma não linear, com um coeficiente de correlação maior que 0,99 para todos os compostos, descrevendo a dependência do fluxo individual com a temperatura.

De acordo com Olsson e Tragardh (1999), a energia de ativação da permeação $E_{p,i}$ descreve o efeito da temperatura sobre a permeabilidade da membrana, e pode ser estimada subtraindo a entalpia de vaporização ΔH_v da energia de ativação aparente calculada. Também, $E_{p,i}$ pode ser expresso com a energia de ativação do composto permeante que difunde pela membrana, E_D , mais a entalpia de dissolução, ΔH_s (FENG e HUANG, 1997; FENG e HUANG, 1999).

A TABELA 4.2 reporta as energias de ativação aparentes e de permeação estimadas para os compostos voláteis do café solúvel e água. Um alto valor do parâmetro de energia de ativação aparente $E_{a,i}$ indica um comportamento mais sensível de um certo composto com a mudança de temperatura (MARTÍNEZ *et al.*, 2013).

TABELA 4.2 - ENERGIA DE ATIVAÇÃO APARENTE E DE PERMEÇÃO E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO ESTIMADOS PARA OS FLUXOS DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS PARA A MEMBRANA PDMS

Composto	E_a [kJ/mol]	E_p [kJ/mol]	R
2,3-butanodiona	37,32	4,51	0,997
2,3-pentanodiona	66,87	32,19	0,998
3-metil butanall	48,07	14,75	0,995
benzaldeído	34,31	-10,71	0,985
acetaldeído	54,66	28,92	0,998
furfural	34,28	-5,55	0,991
2,5-dimetil pirazina	66,34	18,78	0,998
5-metil furfural	42,45	-7,29	0,997
água	40,92	-	0,996

É possível observar da TABELA 4.2 que para a maioria dos compostos orgânicos, os valores de $E_{a,i}$ são maiores do que o valor de $E_{a,i}$ da água, exceto para os compostos 2,3-butanodiona, benzaldeído e furfural, indicando alta sensibilidade com a mudança de temperatura. Entretanto, estas diferenças não foram tão altas. Resultados similares foram encontrados por Martínez *et al.*, (2013) para 2,3-pentanodiona (66,3 kJ/mol), 3-metil butanal (54,4 kJ/mol) e benzaldeído (37,5 kJ/mol), porém, estes autores fizeram o uso de uma mistura multicomponente sintética, com um número de compostos menores e, portanto, com menos interações entre os compostos, além do ajuste linear da equação de Arrhenius.

Para os compostos orgânicos do café solúvel estudados neste trabalho, a energia de ativação da permeação foi calculada subtraindo ΔH_v , resultando na seguinte ordem, de acordo com a Tabela 4.2: $E_{p,benzaldeído} < E_{p,5\text{-metil furfural}} < E_{p,furfural} < E_{p,2,3\text{-butanodiona}} < E_{p,3\text{-metil butanal}} < E_{p,2,5\text{-dimetil pirazina}} < E_{p,acetaldeído} < E_{p,2,3\text{-pentanodiona}}$. Valores negativos de $E_{p,i}$ indicam que a permeabilidade da membrana diminui com a temperatura. O nível de contribuição da entalpia de dissolução e do coeficiente de difusão pode acarretar

em valores negativos ou positivos de $E_{p,i}$. Este comportamento, para o benzaldeído, 5-metil furfural e furfural, onde os valores de $E_{p,i}$ são negativos, indica que para estes compostos aromáticos a temperatura tem maior efeito sobre a sorção. Entretanto, para os outros compostos aromáticos do café solúvel, o efeito da temperatura, na membrana PDMS estudada, tem maior influência sobre a difusão que sobre a sorção.

Estes resultados discordam com o comportamento observado por Martínez *et al.*, (2013) e She e Hwang, (2004) para membranas PDMS. Entretanto, diferentes compostos com distintas classes químicas foram estudados nestes trabalhos, o que pode alterar o comportamento geral da membrana pervaporativa. Além disso, uma solução real envolvendo outros compostos orgânicos, mesmo em baixas concentrações, pode promover mudanças no comportamento termodinâmico da solução de alimentação com a membrana de pervaporação estudada.

A FIGURA 4.6 demonstra o fator de enriquecimento nas quatro temperaturas estudadas neste trabalho para os oito compostos aromáticos da solução real de café solúvel.

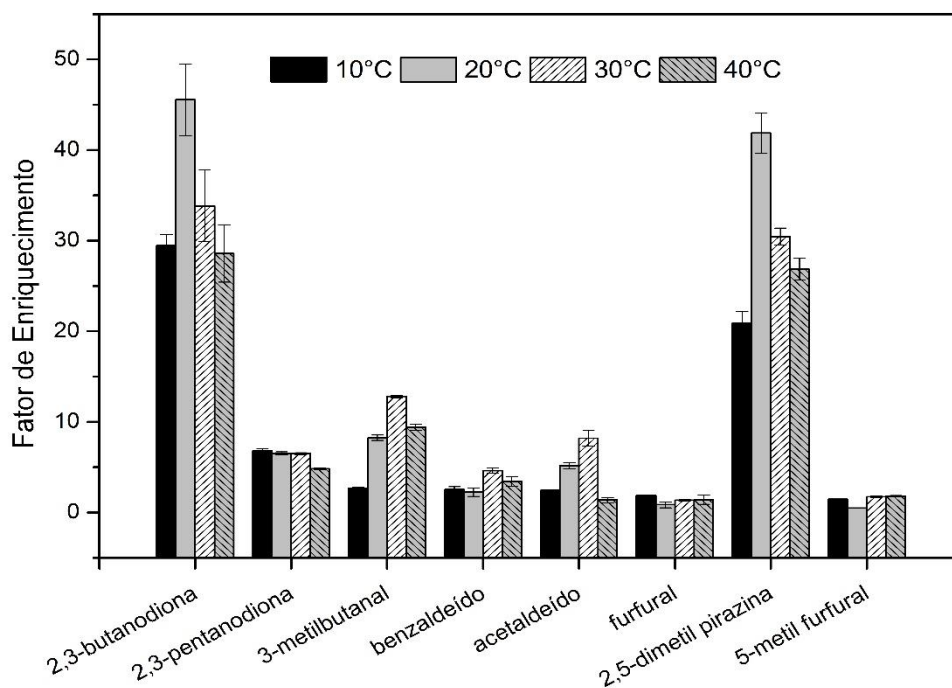


FIGURA 4.6 - EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE O FATOR DE ENRIQUECIMENTO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS (P = 300 Pa).

De acordo com a FIGURA 4.6, não é possível generalizar para a membrana hidrofóbica PDMS que os fatores de enriquecimento para os compostos voláteis do café solúvel aumentam com a temperatura. Para a maioria dos compostos aromáticos, a temperatura de 10 °C apresentou o menor fator de enriquecimento. Os compostos 2,3-butanodiona e 2,5-dimetil pirazina apresentaram os maiores fatores de enriquecimento em uma temperatura de 20 °C. Os compostos furfural e 5-metil furfural, do grupo químico furfural, não mostraram mudanças perceptíveis na faixa de temperatura estudada. O efeito da temperatura sobre a seletividade depende das mudanças de sorção e difusão dos compostos aromáticos através da membrana.

É possível observar que na temperatura de 20 °C houve um aumento significativo em compostos de aromas desejáveis, como a 2,3-butanodiona e a 2,5-dimetilpirazina juntamente com a diminuição dos dois compostos com características indesejáveis como o acetaldeído e o furfural, oferecendo uma condição experimental favorável ao controle da proporção destas características de aromas. Outro fato é a diminuição do fator de enriquecimento para os compostos 2,3-butanodiona e a 2,5-dimetilpirazina, devido a uma provável diminuição da solubilidade destes compostos em temperaturas mais altas.

Dessa forma, diferenças como mostradas na FIGURA 4.6, são comuns e reportadas na literatura (AROUJALIAN e RAISI, 2007; TRIFUNOVIC et al., 2006; LIPNIZKI et al., 2002) onde vários compostos de distintas classes químicas compõem a solução.

4.2.3 Efeito da pressão de permeado

A pressão de permeado é uma das mais importantes variáveis de processo, o qual, com a temperatura de operação, determina a força motriz de todo o processo (RAFIA *et al.*, 2011). A pressão no lado de permeado foi estudada na faixa de 300 - 2200 Pa, ou seja, no menor vácuo possível realizado por todo o aparato experimental e em pressões mais altas, chegando próxima à pressão de saturação da água pura. Conforme Isci *et al.* (2006), mudanças na pressão afetam diretamente o gradiente de potencial químico através da membrana, por essa razão o fluxo de permeação é influenciado. De acordo com o modelo de sorção-difusão, mostrado na Equação

(2.22), conforme o aumento da pressão de permeado, a força motriz de permeação sobre a membrana diminui, resultando em uma redução no fluxo de permeação. A FIGURA 4.7 ilustra este fato, onde os fluxos orgânicos individuais dos compostos aromáticos presentes no extrato industrial de café solúvel foram plotados em função da pressão parcial, juntamente com a reta ajustada aos dados.

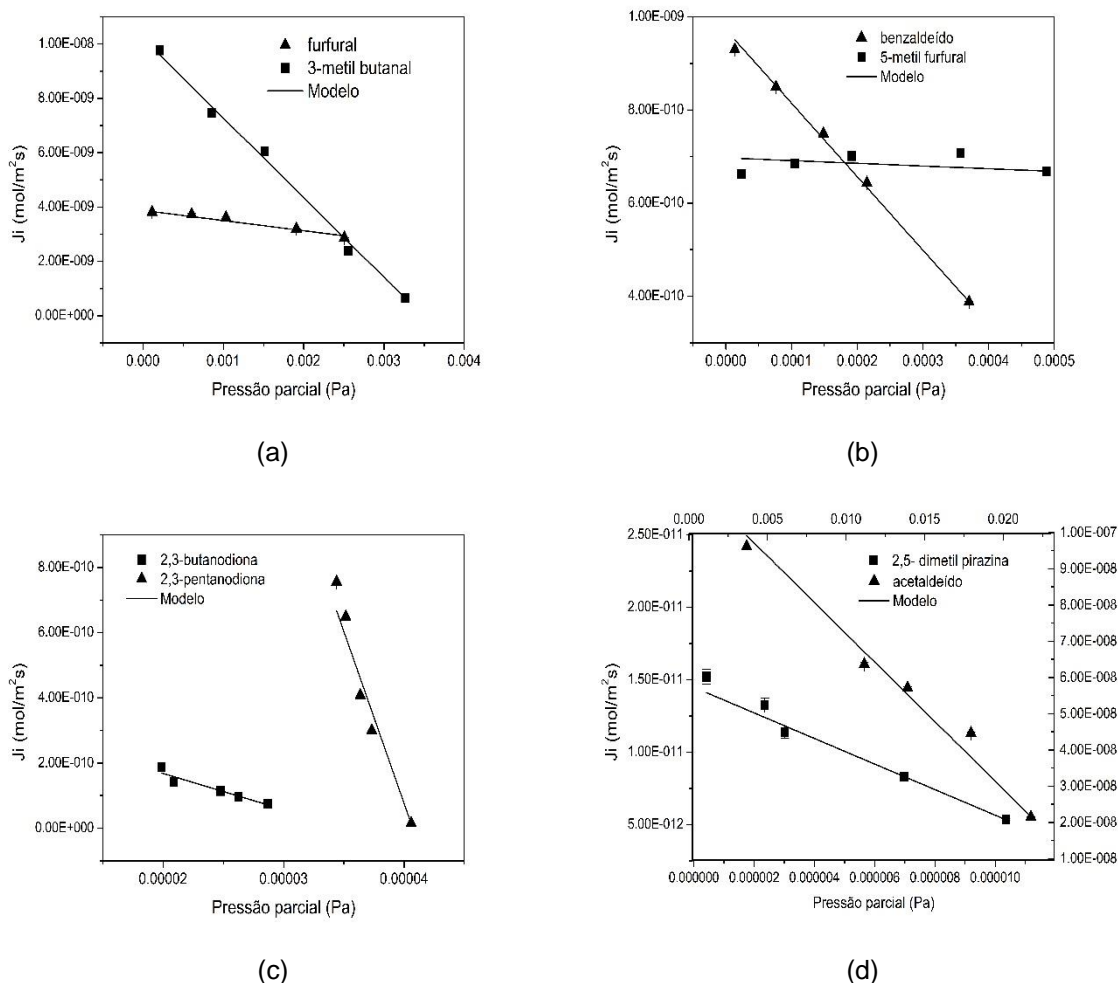


FIGURA 4.7 - EFEITO DA PRESSÃO DE PERMEADO SOBRE O FLUXO DE PERMEAÇÃO PARCIAL DOS COMPOSTOS (A) FURFURAL E 3-METIL BUTANAL; (B) BENZALDEÍDO E 5-METIL FURFURAL, (C) 2,3-BUTANODIONA E 2,3-PENTANODIONA E (D) 2,5-DIMETIL PIRAZINA E ACETALDEÍDO PARA A MEMBRANA PDMS ($T_{ALIM} = 20^{\circ}\text{C}$)

O fluxo de permeação normalizado com a pressão ou permeância $Q_{ov,i}$ (Q_i/lM) foi calculado do gráfico do fluxo versus a pressão parcial na FIGURA 4.7 por regressão linear de acordo com a Equação (4.1) e os resultados são mostrados na TABELA 4.3.

$$J_i = Q_{ov,i} (x_{F,i} \gamma_i^{\infty} p_i^{sat} - x_{P,i} P) \quad (4.1)$$

sendo J_i o fluxo de permeação do componente i ($\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$); $Q_{ov,i}$: a permeância do componente i ($\text{mol}/\text{m}^2\text{sPa}$); p_i^{sat} a pressão de vapor do componente i (Pa); P a pressão do sistema (Pa) e γ_i^∞ o coeficiente de atividade em diluição infinita do componente i ;

TABELA 4.3 - PERMEANCIAS ESTIMADAS PARA OS AROMAS DE CAFÉ SOLÚVEL E SEU RESPECTIVO COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO ($T_{ALIM}=20^\circ\text{C}$).

Composto	$Q_{OV,i} \cdot 10^7$ [$\text{mol}/\text{m}^2\text{sPa}$]	R^2
2,3-butanodiona	11,10	0,93
2,3-pentanodiona	1,05	0,97
3-metilbutanal	3,73	0,97
benzaldeído	15,70	0,99
acetaldeído	42,80	0,98
furfural	29,30	0,99
2,5-dimetilpirazina	8,82	0,99
5-metil furfural	0,58	0,96

A permeabilidade da membrana depende das propriedades do composto permeante, como a estrutura química, tamanho molecular, hidrofobicidade, coeficiente de atividade e a pressão de vapor de equilíbrio e também a interação entre os permeantes e o material da membrana. Segundo Olsson *et al.* (2002), para pequenas moléculas permeantes do mesmo grupo químico, a permeabilidade não é influenciada significativamente pelo tamanho do permeante, devido que os coeficientes de difusão quando diminuem o equilíbrio é estabelecido pelo aumento dos coeficientes de solubilidade. Os coeficientes de solubilidade aumentam à medida que as moléculas tornam-se mais hidrofóbicas com o aumento em tamanho, ao passo que os coeficientes de difusão como diminuir a mobilidade das moléculas diminui com o aumento do tamanho. No entanto, no ponto em que o tamanho crítico do permeante for excedido, a permeabilidade começa a diminuir drasticamente com o aumento do tamanho do permeante, tal qual o seu tamanho se aproxima da distância intermolecular das cadeias de polímero na membrana. Esta distância pode ser relacionada com o grau de reticulação das cadeias de polímero. Como mostrado na TABELA 4.3 os compostos 5-metil furfural e 2,3-pentanodiona apresentaram menor permeância devido aos seus tamanhos moleculares ou alto volume molar. O

composto acetaldeído apresentou a maior permeabilidade para a membrana estudada.

Como mostrado na FIGURA 4.7, o efeito da pressão de permeado o fluxo do composto 5-metil furfural foi aproximadamente desprezado em comparação com os outros compostos aromáticos estudados, fato este importante, já que este composto possui uma característica sensorial desejável. Este resultado permite afirmar que deve existir uma pressão de permeado otimizada baseada no fluxo orgânico e no custo de operação, desde que um baixo vácuo para aplicações industriais é preferido em comparação com um sistema de alto vácuo, por ser mais caro. Além disso, a pressão de permeado irá influenciar na concentração relativa dos compostos voláteis na mistura, e conseqüentemente na característica sensorial do permeado. Também é possível observar pela FIGURA 4.7 que obteve-se um bom ajuste do modelo de sorção-difusão para todos os compostos aromáticos, o que é corroborado com os coeficientes de correlação mostrados na TABELA 4.3.

A FIGURA 4.8 apresenta o efeito da pressão de permeado sobre o fator de enriquecimento dos oito compostos voláteis do café solúvel estudados.

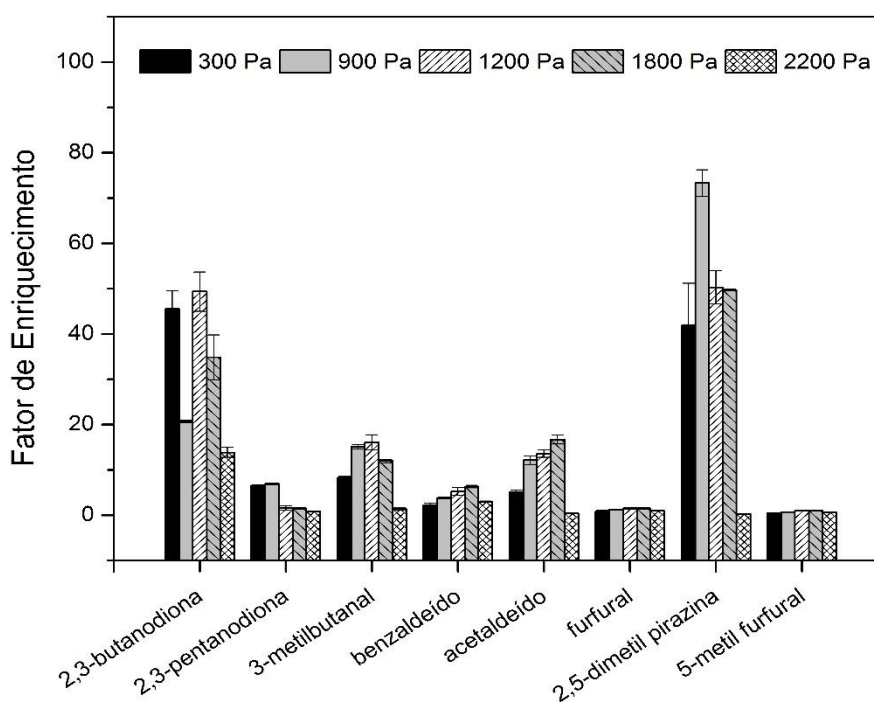


FIGURA 4.8 - EFEITO DA PRESSÃO DE PERMEADO SOBRE O FATOR DE ENRIQUECIMENTO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS PARA A MEMBRANA PDMS ($T_{ALIM} = 20^{\circ}C$).

A partir desta FIGURA é possível verificar que para os compostos furfural e 5-metil furfural, cujos valores da constante da lei de Henry são mais baixos, o fator de enriquecimento se manteve praticamente constante com a pressão de permeado. Por outro lado, para os compostos 2,3-butanodiona na pressão de 1200 Pa e 2,5-dimetil pirazina na pressão de 900 Pa, o aumento do fator de enriquecimento com a pressão de permeado é destacável. Sobretudo, o maior fator de enriquecimento para estes compostos foi obtido em uma pressão de permeado intermediária. Este fato foi apontado por Wijimans *et al.*, (1996), que mostram uma característica peculiar do processo de pervaporação, desde que a separação pode ser melhorada pela diminuição da força motriz do processo. Para os compostos acetaldeído e 3-metil butanal, com maiores valores da constante da lei de Henry, o fator de enriquecimento também aumentou com a pressão de permeado, mas de uma maneira mais leve e exceto para a pressão mais alta de 2200 Pa, que representa a menor força motriz do processo de pervaporação estudada. Similarmente ao efeito da temperatura, o controle da pressão de permeado favorece o aumento da concentração de compostos voláteis de características positivas e a diminuição da concentração de compostos com características negativas, fato este importante na caracterização do permeado quanto a análise sensorial, e o balanço dos compostos recuperados quanto a faixa de operação das variáveis do processo. O comportamento do composto benzaldeído nesta FIGURA difere da literatura (SHE e HWANG, 2004; MARTÍNEZ *et al.*, 2011; MARTÍNEZ *et al.*, 2013), entretanto deve ser apontado que os resultados apresentados neste trabalho referem-se a uma solução industrial e que a presença de outros compostos aromáticos, mesmo em concentrações muito baixas podem promover mudanças nas propriedades termodinâmicas da solução de alimentação.

4.3 RESULTADOS E MODELAGEM EM REGIME TRANSIENTE

4.3.1 Desenvolvimento do modelo

Um modelo em regime transiente para transferência de massa do processo de pervaporação para a recuperação de aromas do extrato industrial de café solúvel foi

desenvolvido para a unidade experimental usada neste trabalho. O modelo apresentado é baseado nos balanços de massa no tanque de alimentação e nas regiões de alimentação e permeado do módulo de membranas levando em consideração a mudança de concentração dos compostos aromáticos na alimentação, resultando em um sistema de equações diferenciais ordinárias.

As hipóteses assumidas são as que seguem:

- As concentrações dos compostos aromáticos e da água no tanque de alimentação e nas regiões do módulo de membranas foi função somente do tempo, sendo desprezíveis as variações espaciais:

$$\begin{aligned}x_{F,i} &= x_{F,i}(t) \\x_{R,i} &= x_{R,i}(t) \\x_{P,i} &= x_{P,i}(t)\end{aligned}\tag{4.2}$$

onde $x_{F,i}$, $x_{R,i}$ e $x_{P,i}$ são as frações molares da alimentação, do retentado e do permeado, para o componente i ; respectivamente, e t é o tempo.

- Devido à baixa pressão de permeado usada, a solução no lado do permeado do módulo de membranas foi admitida como um gás ideal;
- O fluxo de permeação dos compostos orgânicos através da membrana foi fundamentado no modelo de sorção-difusão, baseado em Martínez et al., (2013), como define a Equação (4.1):

$$J_i = Q_{ov,i} (x_{F,i} \gamma_i^\infty p_i^{sat} - x_{P,i} P)\tag{4.1}$$

onde:

J_i : fluxo de permeação do componente i (mol/m²s);

$Q_{ov,i}$: permeância do componente i (mol/m²sPa);

p_i^{sat} : pressão de vapor do componente i (Pa);

P : pressão de permeado (Pa);

γ_i^∞ : coeficiente de atividade em diluição infinita do componente i ;

- Para estimação dos coeficientes de atividade em diluição infinita, foi utilizado o método de contribuição de grupos UNIFAC-Dortmund (GMEHLING et al. 1993), através do *software* Chemcad 6.

- O coeficiente de atividade em diluição infinita foi mantido constante na faixa de operação estudada, devido à alta diluição da solução de alimentação, como relata Olsson e Tragardh, (1999);
- A pressão de vapor para todos os compostos foi fixada em seu valor correspondente à temperatura de 293 K;
- A densidade da solução foi considerada igual a densidade da água, na faixa de temperatura estudada, ou seja, 1000 kg/m³;
- A diferença de pressão entre o lado de alimentação e o lado do permeado foi negligenciada;
- O fenômeno de polarização por concentração, ou seja, a formação da camada limite na fase líquida, conforme os experimentos em regime permanente, foi desprezado, adotando-se uma vazão volumétrica de 1,5 L/min;
- O efeito de acoplamento de fluxos (*coupling*), que determina a interação dos aromas na permeação através da membrana, devido à baixa concentração dos aromas na solução de alimentação (< 200 ppm), foi desprezado, conforme Lipnizki *et al.* (2002);
- Admitiu-se que as perdas energéticas devido a mudança de fase no módulo de membranas foram integralmente compensadas com o calor fornecido ao tanque de alimentação. Assim, considerou-se a operação do sistema como isotérmica;
- Para as massas ou *holdup* no lado de alimentação (*Ma*) e lado do permeado (*Mp*) do módulo de membranas, respectivamente, admitiu-se preenchimento completo do volume respectivo do módulo. Ainda, foi considerado que essas massas não sofreram variação com o tempo:

$$\begin{aligned} Ma &= Ma(t) \\ Mp &= Mp(t) \end{aligned} \tag{4.3}$$

- Os valores de *Ma* e *Mp* foram calculados levando em conta as dimensões do módulo de membrana e a densidade da água líquida, para o lado de alimentação, e a densidade da água na fase vapor para o lado do permeado.

Assim, a massa no lado de alimentação do módulo foi considerada igual a 0,15 kg, e no lado do permeado, igual a 0,005 kg.

4.3.2 Modelo matemático

A Figura 4.9 apresenta a região do volume de controle no tanque de alimentação e no módulo de membrana adotado para o desenvolvimento das equações do modelo através do balanço de massa.

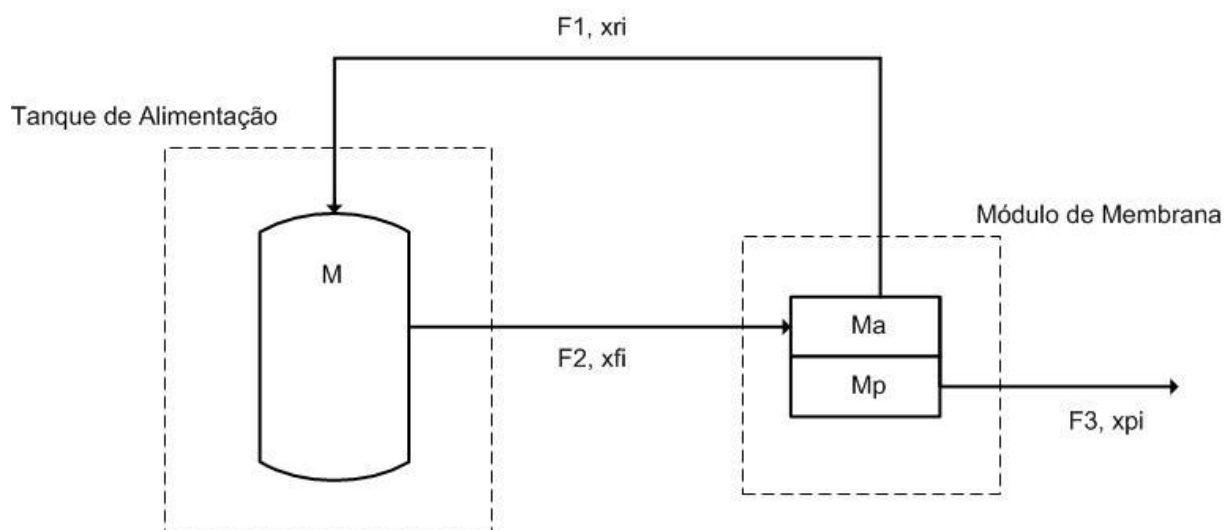


FIGURA 4.9 - VOLUME DE CONTROLE ADOTADO PARA APLICAÇÃO DOS BALANÇOS DE MASSA PARA DESENVOLVIMENTO DO MODELO EM REGIME TRANSIENTE.

A aplicação dos balanços de massa no tanque de alimentação e nas regiões do módulo de membranas resulta no conjunto de equações abaixo:

- Balanço de massa global no tanque de alimentação;

$$\frac{dM}{dt} = \rho(F_1 - F_2) \quad (4.4)$$

onde F_1 e F_2 são as vazões volumétricas da corrente de retentado e da corrente de alimentação (m^3/min), respectivamente, M é a massa total no tanque de alimentação (kg) e ρ é a densidade da solução de alimentação (kg/m^3).

- Balanço de massa por componente no tanque de alimentação;

$$\frac{dx_{F,i}}{dt} = \frac{F_1 \rho}{M} (x_{R,i} - x_{F,i}) \quad (4.5)$$

onde $x_{F,i}$ e $x_{R,i}$ são as frações mássicas do composto aromático i na alimentação e do retentado, respectivamente.

- Balanço de massa global no módulo de membranas no lado de alimentação;

$$\frac{dM_A}{dt} = F_2 \rho - F_1 \rho - J_{tot} A = 0 \quad (4.6)$$

onde M_A é a massa ou *holdup* no módulo de membranas no lado da alimentação (kg), A é a área efetiva da membrana de pervaporação (m^2) e J_{tot} é o fluxo de permeação total, conforme a Equação (4.7):

$$J_{tot} = \sum_{i=1}^{NC} J_i \quad (4.7)$$

onde J_i é o fluxo de permeação do componente i e NC é o número de compostos na solução de alimentação.

- Balanço de massa global no módulo de membranas no lado do permeado;

$$\frac{dM_P}{dt} = J_{tot} A - F_3 \rho = 0 \quad (4.8)$$

onde M_P é a massa ou *holdup* no módulo de membranas no lado do permeado (kg) e F_3 é a vazão volumétrica da corrente de permeado (m^3/min).

- Balanço de massa por componente no módulo de membranas, no lado da alimentação;

$$\frac{dx_{R,i}}{dt} = \frac{1}{M_A} (F_2 \rho x_{F,i} - F_1 \rho x_{R,i} - J_i A) \quad (4.9)$$

- Balanço de massa por componente no módulo de membranas, no lado do permeado;

$$\frac{dx_{P,i}}{dt} = \frac{1}{M_P} (J_i A - F_3 \rho x_{P,i}) \quad (4.10)$$

onde $x_{P,i}$ é a fração mássica do composto aromático i no permeado .

Para a resolução do modelo, foram necessárias as seguintes condições iniciais:

$$\begin{aligned} M(0) &= M_0 \\ x_{F,i}(0) &= x_{F,i0} \quad i = 1, NC + 1 \\ x_{R,i}(0) &= x_{R,i0} \quad i = 1, NC + 1 \\ x_{P,i}(0) &= x_{P,i0} \quad i = 1, NC + 1 \\ x_{F,i0} &= x_{R,i0} \\ x_{P,i0} &= 0 \end{aligned} \quad (4.11)$$

De acordo com a Equação (4.11), as frações molares de alimentação e de retentado são iguais, uma vez que a solução era bombeada a pressão ambiente e somente no tempo zero é que o vácuo era ligado.

Neste trabalho, o parâmetro permeância, Q_{ov} foi determinado, para cada composto i , através de um procedimento de estimação de parâmetros. O problema de estimação dos parâmetros de transferência de massa através da membrana pode ser assim descrito:

minimizar

$$F = \sum_1^n (x_{P,i,exp} - x_{P,i,calc})^2 \quad (4.12)$$

sujeito a

$$\frac{dx_{F,i}}{dt} = \frac{1}{M} (F_2 - J_{tot}A)(x_{R,i} - x_{F,i}) \quad (4.13)$$

$$\frac{dx_{R,i}}{dt} = \frac{1}{M_A} (F_2(x_{F,i} - x_{R,i}) + J_{tot}Ax_{R,i} - J_iA) \quad (4.14)$$

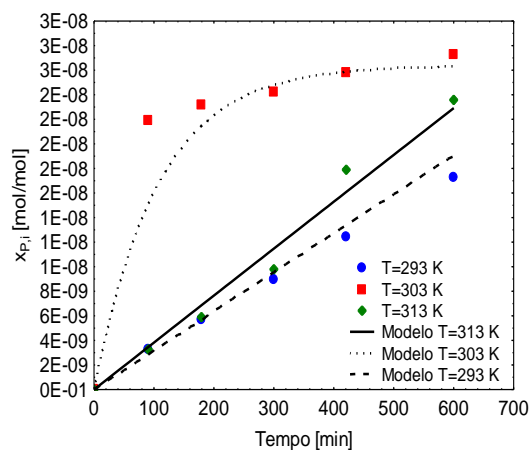
$$\frac{dx_{P,i}}{dt} = \frac{1}{M_P} (J_iA - J_{tot}Ax_{P,i}) \quad (4.15)$$

$$\frac{dM}{dt} = -J_{tot}A \quad (4.16)$$

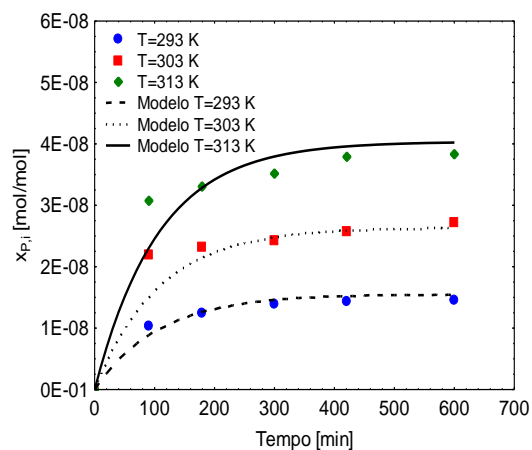
onde $x_{P,i,exp}$ e $x_{P,i,calc}$ são as frações mássicas experimentais e calculadas dos compostos aromáticos no permeado, respectivamente.

As Equações (4.13), (4.14), (4.15) e (4.16) caracterizam a variação da fração mássica da alimentação, fração mássica do retentado, fração mássica do permeado do componente aromático i e da massa total no tanque de alimentação, ao longo do tempo, respectivamente, caracterizando o modelo transiente de pervaporação para a recuperação dos aromas do café solúvel.

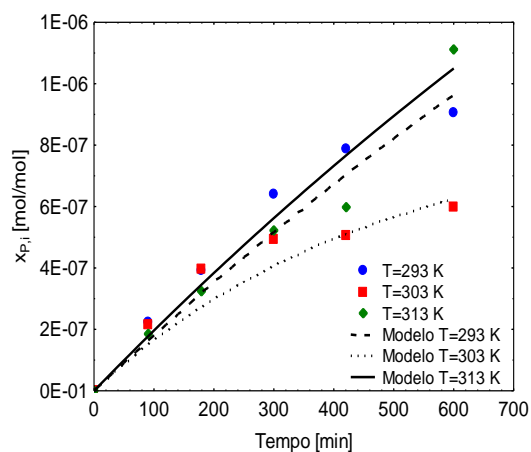
As frações molares (convertidas das frações mássicas do modelo) de permeado experimentais e calculadas pelo modelo em regime transiente para os oito compostos aromáticos da solução industrial de café solúvel em diferentes temperaturas de alimentação podem ser vistas nas FIGURAS 4.9 e 4.10.



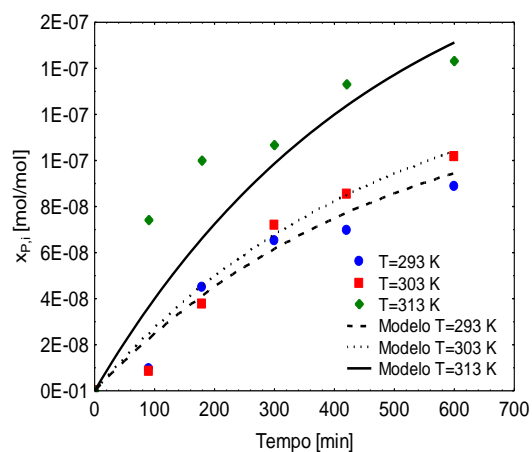
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 4.10 - FRAÇÕES MOLARES DE PERMEADO EXPERIMENTAIS E CALCULADAS PELO MODELO EM REGIME TRANSIENTE A 300 PA E VAZÃO DE 1,5 L/MIN PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS (A) 2,3-BUTANODIONA, (B) 2,3-PENTANODIONA, (C) 3-METIL BUTANAL E (D) BENZALDEÍDO.

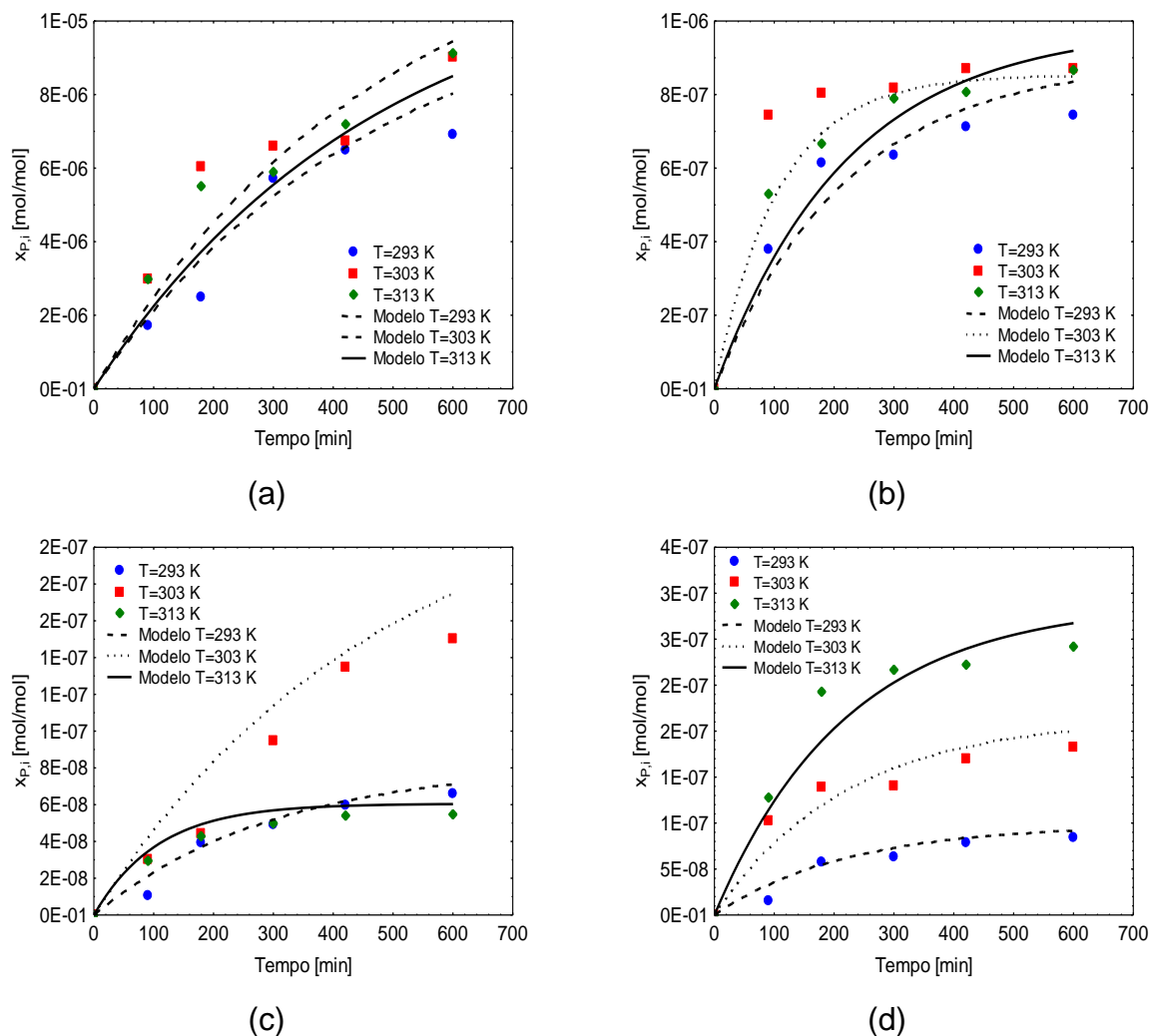


FIGURA 4.11 - FRAÇÕES MOLARES DE PERMEADO EXPERIMENTAIS E CALCULADAS PELO MODELO EM REGIME TRANSIENTE A 300 PA E VAZÃO DE 1,5 L/MIN PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS (A) ACETALDEÍDO, (B) FURFURAL, (C) 2,5-DIMETIL PIRAZINA E (D) 5-METIL FURFURAL.

Analisando os resultados experimentais nas FIGURAS 4.10 e 4.11, é possível verificar os compostos 2,3-butanodiona, furfural e 2,5-dimetil pirazina obtiveram a maior concentração na temperatura intermediária (303 K). O composto 2,5-dimetil pirazina apresenta o maior valor de energia de ativação aparente, sendo o composto mais sensível a mudanças de temperatura. Outra possível explicação seria a decomposição da molécula ao longo do tempo na temperatura de 313 K. Esta mesma suposição pode ser estendida para os compostos furfural e 2,3-butanodiona. Os compostos acetaldeído e 3-metil butanal apresentaram pouca influência da temperatura nos experimentos realizados. De maneira geral, as frações molares aumentaram com o aumento da temperatura caracterizando uma seletividade governada pela difusão. Entretanto, muitos aromas não atingiram o regime

permanente no tempo de pervaporação estudados, o que sugere se necessário um maior cuidado no pré-tratamento da membrana.

Analisando os resultados do ajuste do modelo mostrados nas FIGURAS 4.9 e 4.10 é possível verificar que todas as frações molares de permeado dos compostos aromáticos calculadas com o modelo proposto mostraram um ajuste satisfatório aos dados experimentais nas condições de temperaturas investigadas, com um valor de coeficiente de correlação (R) maior que 0,9 para todos os compostos. Os compostos 3-metil butanal e acetaldeído foram os que apresentaram o maior desvio para as três temperaturas estudadas. Os desvios associados ao acetaldeído podem estar relacionados à sua alta pressão de vapor, maior valor entre os aromas estudados. Entretanto, para confirmar esta hipótese, um estudo da dependência da pressão de vapor com a temperatura deveria ser realizado, fato este não investigado neste trabalho. Os compostos benzaldeído e furfural tiveram um maior desvio para a temperatura de 313 K. Observa-se também que os compostos voláteis do café solúvel apresentaram distintas dinâmicas para o ajuste do modelo, como por exemplo, o composto 2,3-pentanodiona, onde acredita-se que o mesmo atingiu o regime permanente antes do primeiro ponto experimental avaliado.

Cabe destacar que estas diferenças foram pontuais, não deixando dúvida sobre a eficiência do modelo desenvolvido para os compostos aromáticos estudados uma vez que foi satisfatória a tendência dos dados para todos os compostos, apesar das distintas classes químicas envolvidas, distintas massas molares e possível interação molécula/polímero.

As FIGURAS 4.12 e 4.13 mostram os valores experimentais e calculados pelo modelo das frações molares de permeado em diferentes condições de pressão.

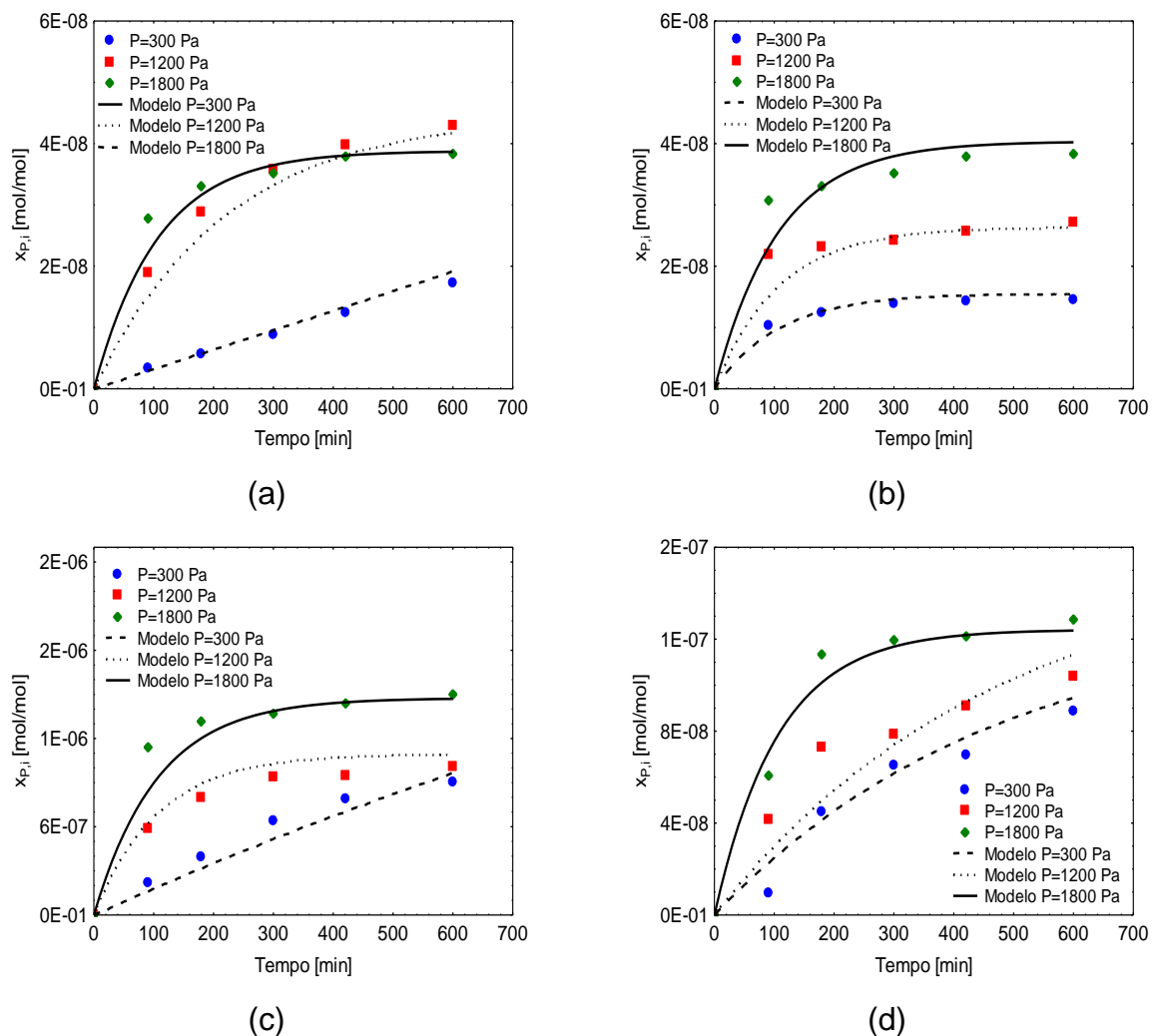


FIGURA 4.12 - FRAÇÕES MOLARES EXPERIMENTAIS E CALCULADAS PELO MODELO EM REGIME TRANSIENTE A 293 K E VAZÃO DE 1,5 L/MIN PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS (A) 2,3-BUTANODIONA, (B) 2,3-PENTANODIONA, (C) 3-METIL BUTANAL E (4) BENZALDEÍDO.

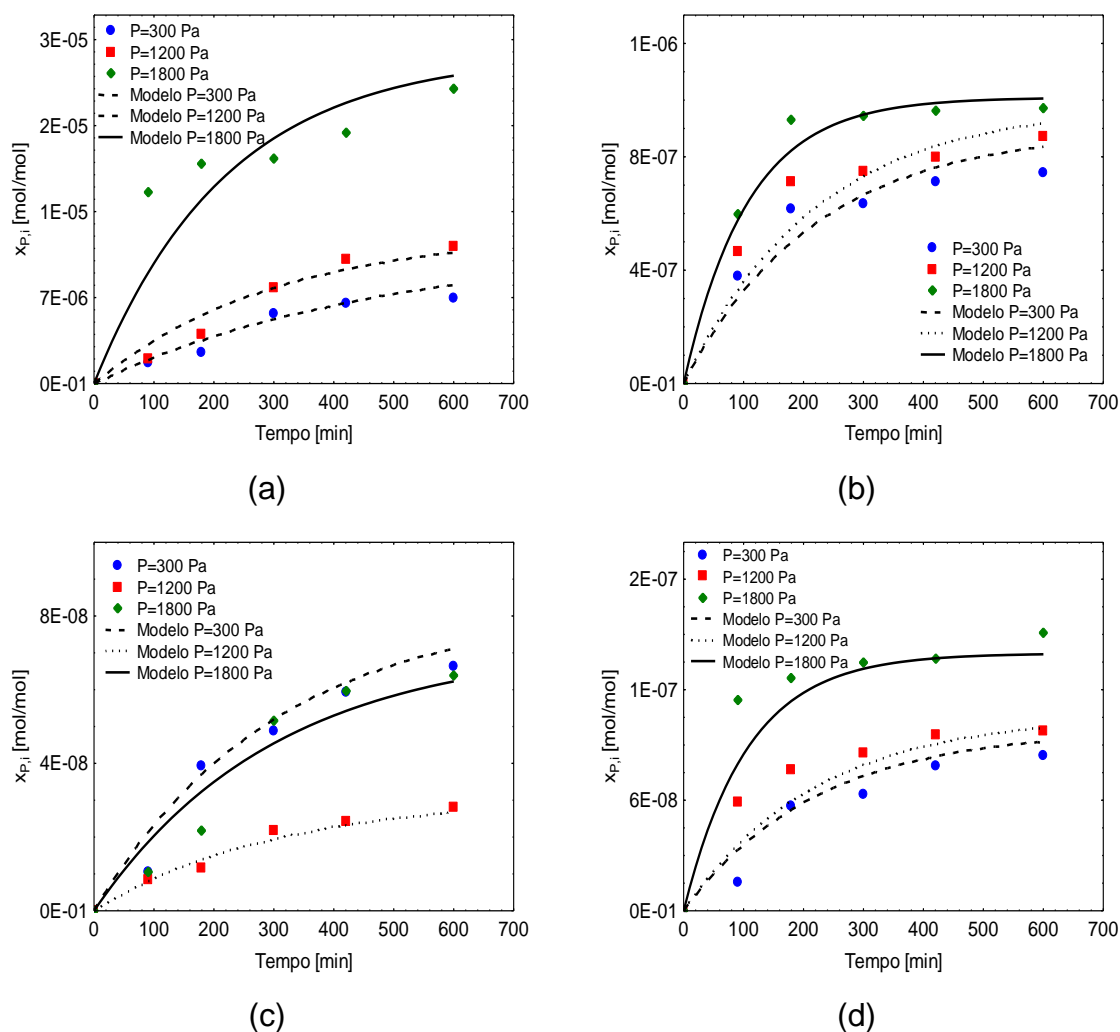


FIGURA 4.13 - FRAÇÕES MOLARES EXPERIMENTAIS E CALCULADAS PELO MODELO EM REGIME TRANSIENTE A 293 K E VAZÃO DE 1,5 L/MIN PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS (A) ACETALDEÍDO, (B) FURFURAL, (C) 2,5-DIMETIL PIRAZINA E (D) 5-METIL FURFURAL.

Com respeito aos dados experimentais mostrados nas FIGURAS 4.12 e 4.13 é possível verificar que de maneira geral, a maior concentração dos compostos aromáticos se fez na pressão de 1800 Pa, mesmo para os compostos com o menor valor da constante da lei de Henry, como 2,5-dimetil pirazina e furfural. Este comportamento é semelhante ao observado no regime permanente deste trabalho e nos trabalhos de Raisi *et al.* (2008) e Wijiman *et al.* (1996). Este fato é importante para futuras implementações e *scale-up* industrial, onde a geração de vácuo é o fator mais oneroso do processo.

De acordo com o ajuste do modelo identificado nas FIGURAS 4.12 e 4.13 observa-se novamente que as frações molares de permeado dos compostos calculadas com o modelo proposto mostraram um ajuste satisfatório aos dados experimentais nas condições de pressão investigadas, com valores de coeficiente de

correlação maiores a 0,9. O composto acetaldeído apresentou o maior desvio do modelo quanto aos dados experimentais, na pressão de 1800 Pa, seguido pelos compostos furfural, com desvios na pressão de 300 Pa, 5-metil furfural com maiores desvios nas pressões de 300 Pa e 1200 Pa e 5-dimetil pirazina com maiores desvios nas pressões de 300 Pa e 1800 Pa. Estes desvios devem-se a possível interação dos compostos na permeação pela membrana, fenômeno este chamado de acoplamento ou *coupling*, onde, para confirmar esta hipótese, experimentos com soluções binárias e ternárias devem ser realizados. Sobretudo, a composição da solução de alimentação com vários compostos aromáticos, mesmo em pequenas concentrações, podem caracterizar mudanças no comportamento termodinâmico dos compostos avaliados, englobando erros nas predições destas propriedades, como coeficiente de atividade e a constante da lei de Henry.

A boa qualidade do ajuste do modelo proposto pode ser confirmada mediante a FIGURA 4.14 e pelo coeficiente de correlação, apresentado na TABELA 4.4

TABELA 4.4 - COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DO AJUSTE DO MODELO EM REGIME TRANSIENTE AOS DADOS EXPERIMENTAIS.

Compostos	Coeficiente de Correlação (R)				
	293 K	303 K	313 K	1200 Pa	1800 Pa
2,3-butanodiona	0,954	0,943	0,984	0,992	0,981
2,3-pentanodiona	0,974	0,971	0,989	0,982	0,979
3-metil butanal	0,998	0,992	0,982	0,995	0,997
benzaldeído	0,967	0,987	0,981	0,983	0,989
acetaldeído	0,911	0,904	0,916	0,899	0,894
furfural	0,964	0,994	0,998	0,941	0,995
2,5-dimetil pirazina	0,979	0,949	0,994	0,971	0,987
5-metil furfural	0,994	0,985	0,974	0,962	0,984

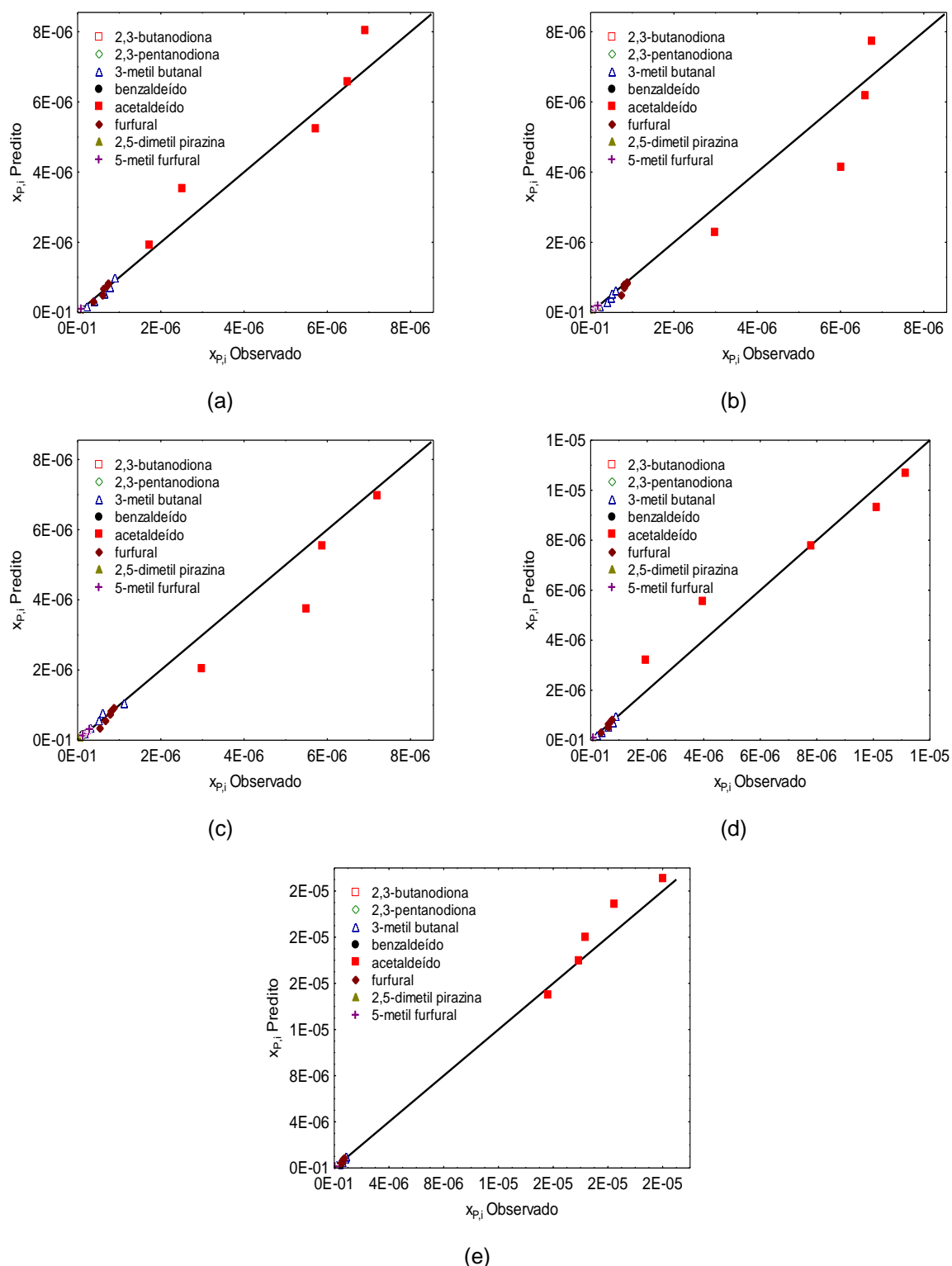


FIGURA 4.14 - VALORES PREDITOS VS OBSERVADOS DA FRAÇÃO MOLAR DE PERMEADO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS ESTUDADOS NA PRESSÃO DE 300 PA E TEMPERATURA DE (A) 293 K; (B) 303 K; (C) 313 K; E NA TEMPERATURA DE 293 K E PRESSÃO DE (D) 1200 PA E (E) 1800 PA.

De acordo com a FIGURA 4.14 verifica-se que os valores calculados se ajustam bem aos dados experimentais corroborando o ajuste satisfatório do modelo em regime transiente para o processo de pervaporação estudado apresentado nas FIGURAS 4.9

– 4.12. Cabe salientar que o composto acetaldeído foi o que apresentou pior ajuste, possivelmente devido ao modelo não considerar a influência da pressão de vapor com a temperatura.

Com o intuito de analisar a sensibilidade das variáveis do processo as FIGURAS 4.15 e 4.16 apresentam a estimativa do modelo para as frações molares de alimentação dos oito compostos de aroma do café solúvel em diferentes condições de temperatura e na pressão de 300 Pa.

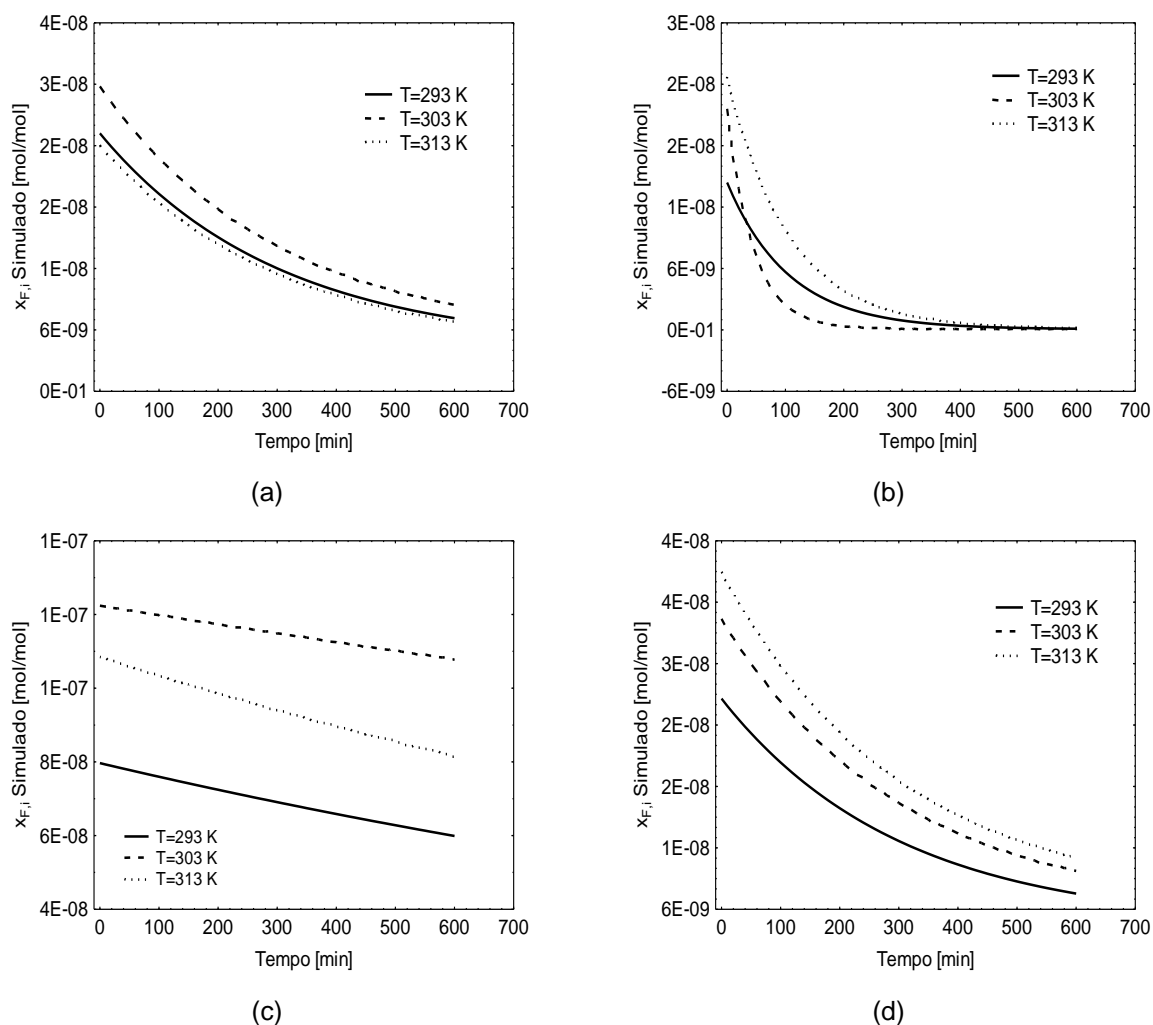


FIGURA 4.15 - FRAÇÃO MOLAR DE ALIMENTAÇÃO SIMULADA PELO MODELO EM REGIME TRANSIENTE PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS (A) 2,3-BUTANODIONA, (B) 2,3-PENTANODIONA, (C) 3-METIL BUTANAL E (D) BENZALDEÍDO A 300 Pa EM DIFERENTES TEMPERATURAS.

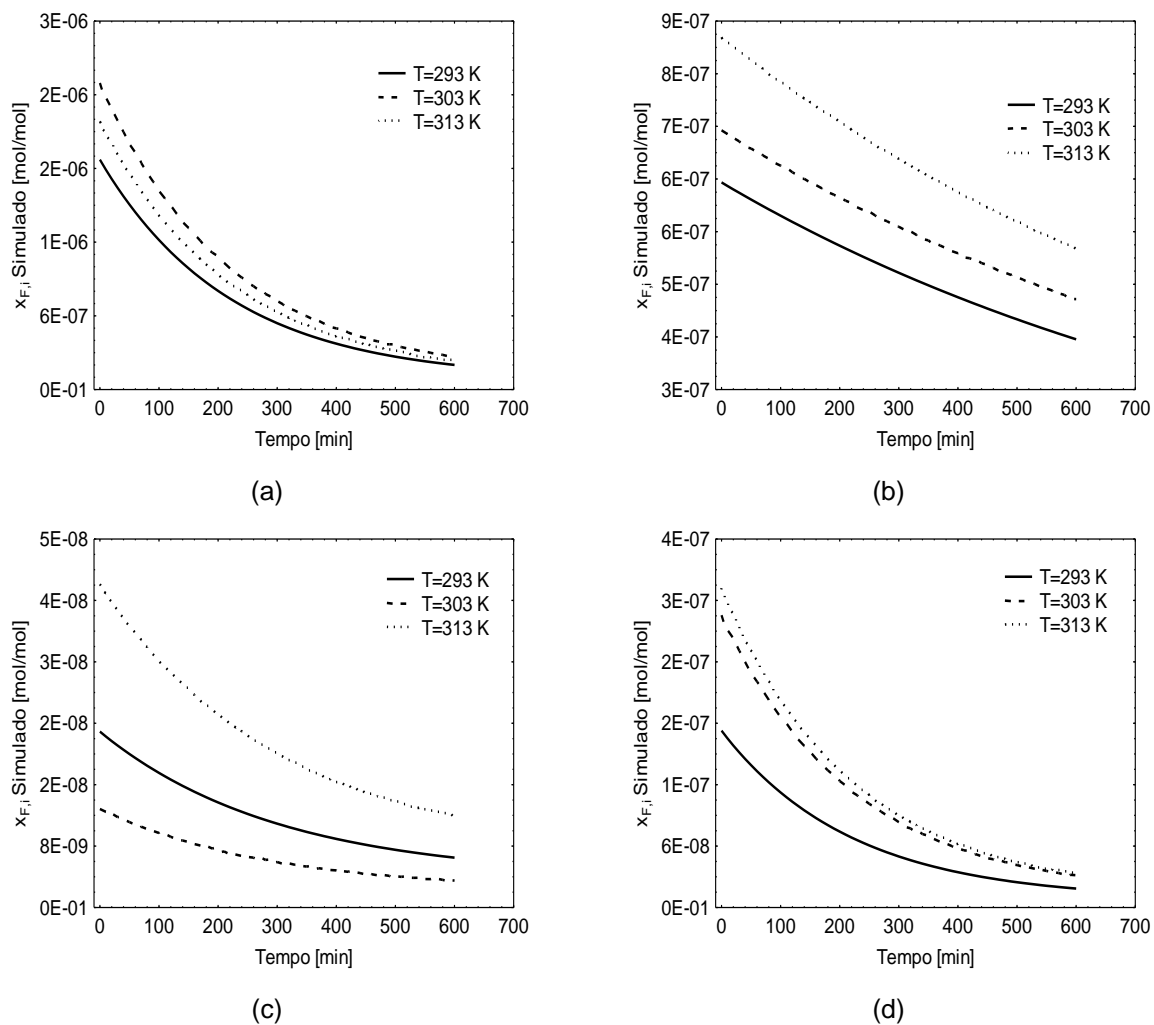


FIGURA 4.16 - FRAÇÃO MOLAR DE ALIMENTAÇÃO SIMULADA PELO MODELO EM REGIME TRANSIENTE PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS (A) ACETALDEÍDO, (B) FURFURAL, (C) 2,5-DIMETIL PIRAZINA E (D) 5-METIL FURFURAL A 300 Pa EM DIFERENTES TEMPERATURAS.

As Figuras 4.17 e 4.18 mostram a previsão do modelo para as frações molares de alimentação dos oito compostos de aromas do café solúvel. Estas simulações foram conduzidas a 298 K e diferentes condições de pressão.

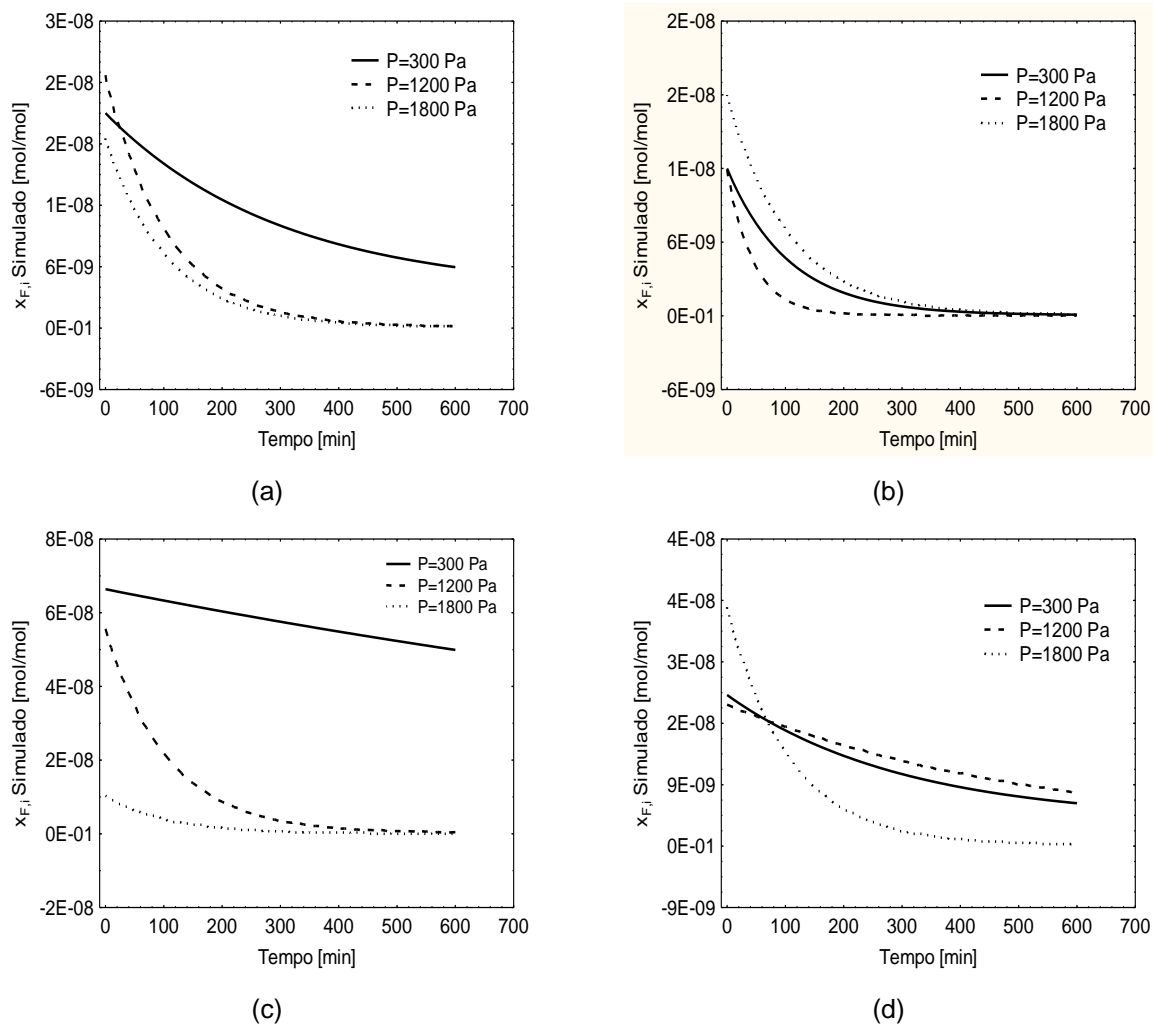


FIGURA 4.17 - FRAÇÃO MOLAR DE ALIMENTAÇÃO SIMULADA PELO MODELO EM REGIME TRANSIENTE PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS (A) 2,3-BUTANODIONA, (B) 2,3-PENTANODIONA, (C) 3-METIL BUTANAL E (D) BENZALDEÍDO A 293 K EM DIFERENTES PRESSÕES.

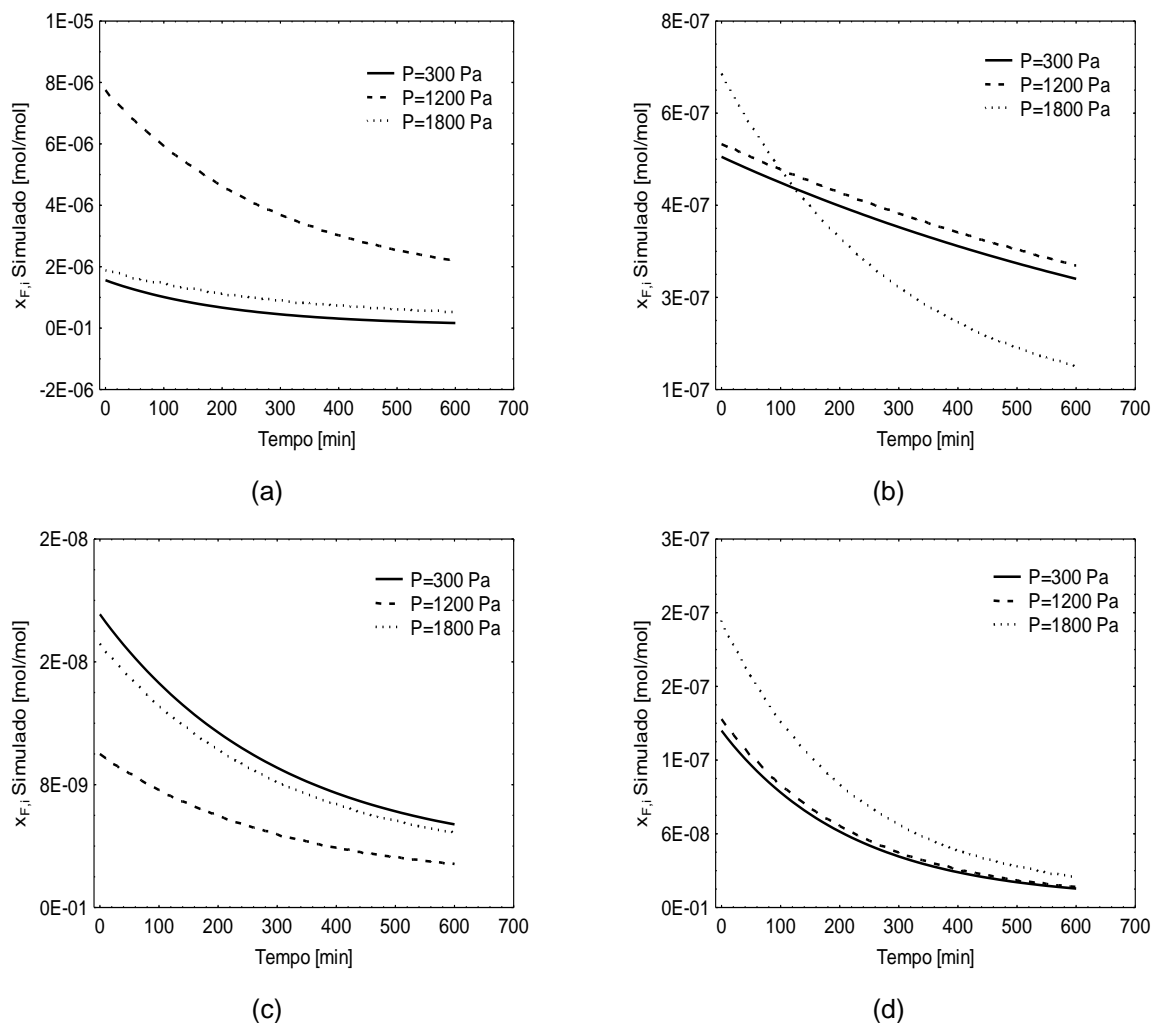
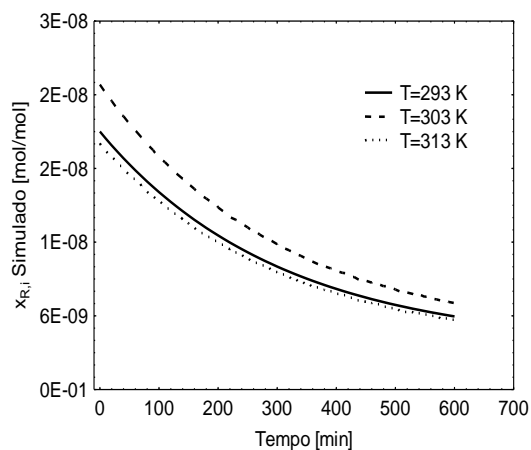


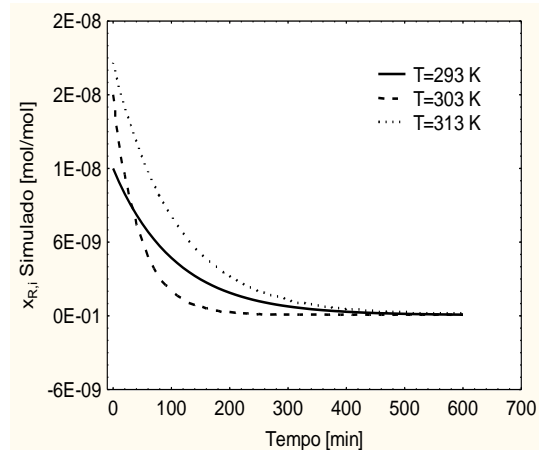
FIGURA 4.18 - FRAÇÃO MOLAR DE ALIMENTAÇÃO SIMULADA PELO MODELO EM REGIME TRANSIENTE PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS (A) ACETALDEÍDO, (B) FURFURAL, (C) 2,5-DIMETIL PIRAZINA E (D) 5-METIL FURFURAL A 293 K EM DIFERENTES PRESSÕES.

É possível observar a partir das FIGURAS 4.15 – 4.18 que o modelo proposto estimou o comportamento das frações molares da alimentação do processo de pervaporação em regime transiente. Cabe salientar que de maneira geral o modelo estimou a dinâmica do processo para os diferentes compostos aromáticos estudados, onde a fração molar de permeado é maior é a mesma onde a fração molar da alimentação é menor.

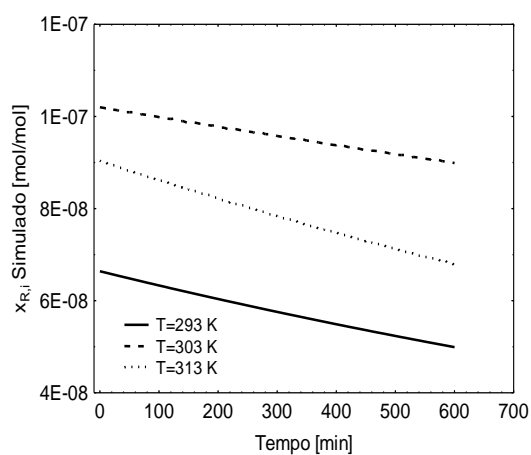
As FIGURAS 4.19 - 4.20 mostram a estimativa do modelo para as frações molares de retentado dos oito compostos de aroma do café solúvel em diferentes temperaturas e a 300 Pa.



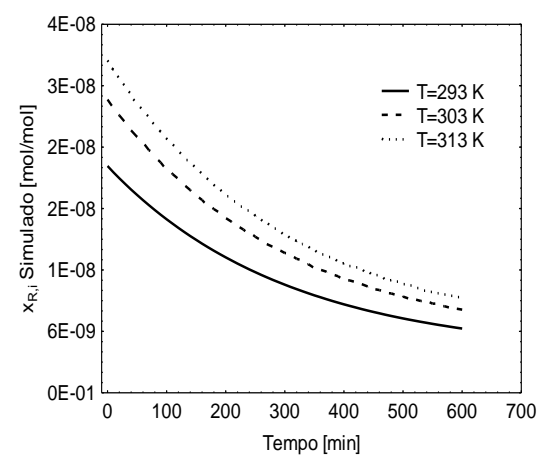
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 4.19 - FRAÇÃO MOLAR DE RETENTADO SIMULADA PELO MODELO EM REGIME TRANSIENTE PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS (A) 2,3-BUTANODIONA, (B) 2,3-PENTANODIONA, (C) 3-METIL BUTANAL E (D) BENZALDEÍDO A 300 Pa E DIFERENTES TEMPERATURAS.

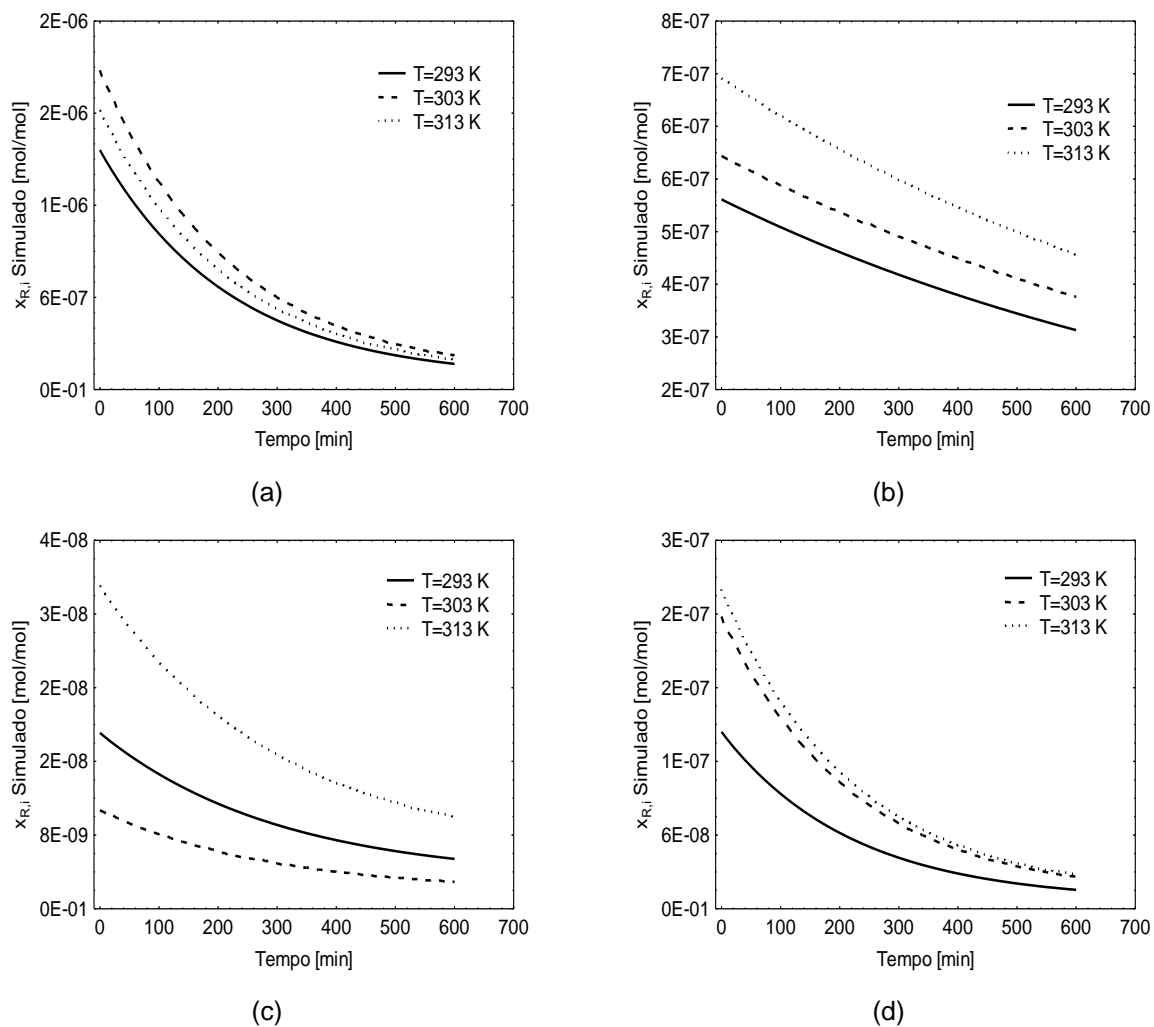
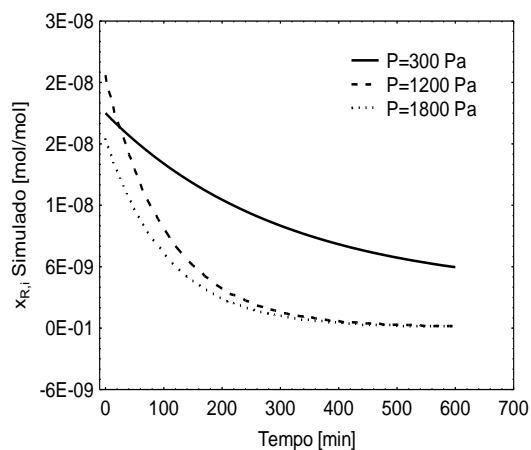
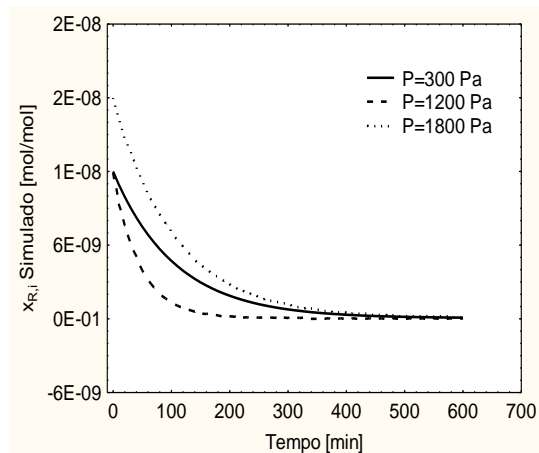


FIGURA 4.20 - FRAÇÃO MOLAR DE RETENTADO SIMULADA PELO MODELO EM REGIME TRANSIENTE PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS (A) ACETALDEÍDO, (B) FURFURAL, (C) 2,5-DIMETIL PIRAZINA E (D) 5-METIL FURFURAL A 300 PA E DIFERENTES TEMPERATURAS.

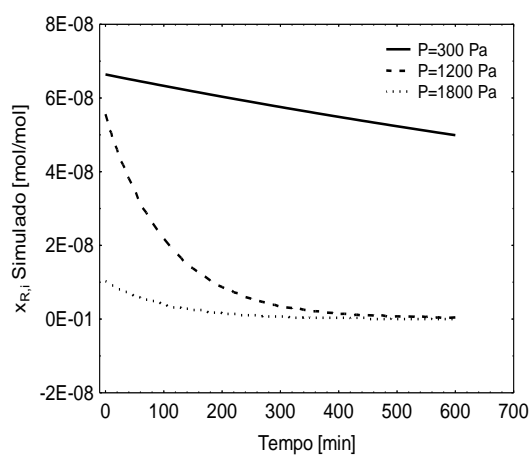
As FIGURAS 4.21 e 4.22 mostram a estimativa do modelo para as frações molares de retentado dos oito compostos de aroma do café solúvel em condições distintas de pressão a 298 K.



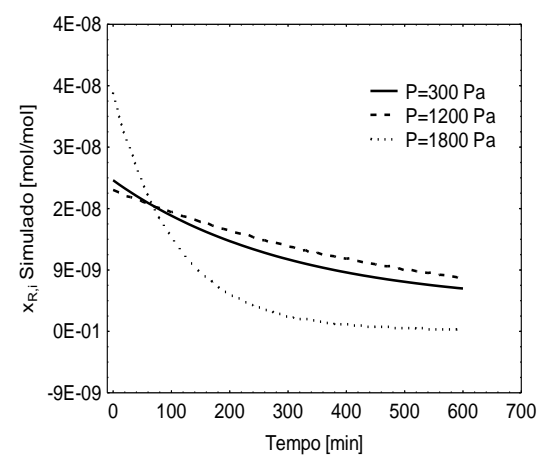
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 4.21 - FRAÇÃO MOLAR DE RETENTADO SIMULADA PELO MODELO EM REGIME TRANSIENTE PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS (A) 2,3-BUTANODIONA, (B) 2,3-PENTANODIONA, (C) 3-METIL BUTANAL E (D) BENZALDEÍDO A 298 K E DIFERENTES PRESSÕES.

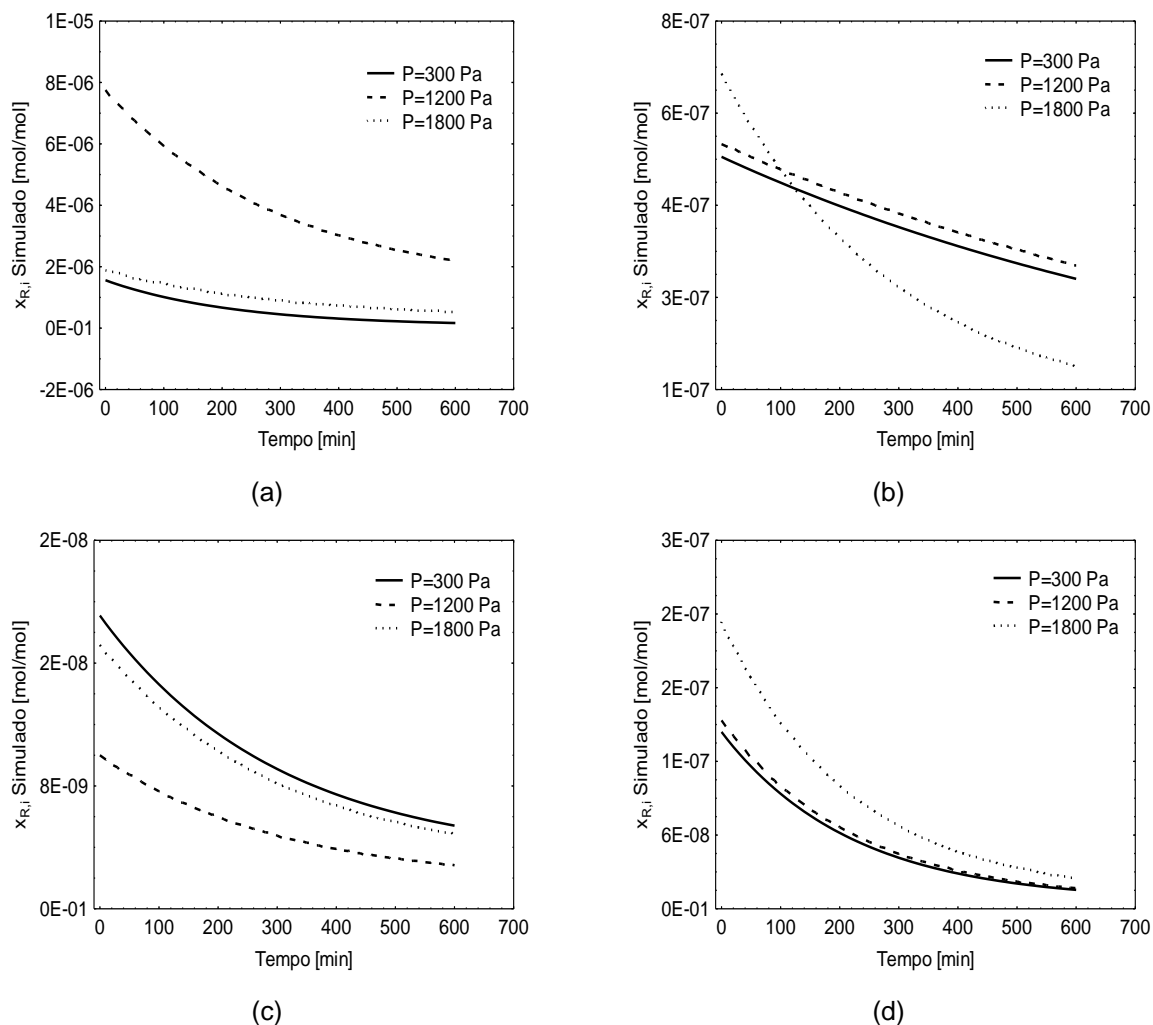


FIGURA 4.22 - FRAÇÃO MOLAR DE RETENTADO SIMULADA PELO MODELO EM REGIME TRANSIENTE PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS (A) ACETALDEÍDO, (B) FURFURAL, (C) 2,5-DIMETIL PIRAZINA E (D) 5-METIL FURFURAL A 298 K E DIFERENTES PRESSÕES

É possível observar a partir das FIGURAS 4.19 - 4.22 que o modelo proposto estimou o comportamento das frações molares do retentado do processo de pervaporação em regime transiente. Entretanto, visualmente não houve mudança na tendência do modelo para as frações molares observadas em comparação com as frações molares da alimentação, mudanças estas inferiores a 10 %. Tal fato deve-se a que a maior mudança na concentração destes aromas ocorre no módulo da membrana devido a permeação dos mesmos.

Na TABELA 4.5 é possível observar os valores dos parâmetros estimados para cada um dos oito compostos aromáticos do café solúvel.

TABELA 4.5 - PERMEÂNCIAS ESTIMADAS PELO MODELO PARA AS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ESTUDADAS.

Compostos	Regime Permanente	Permeâncias Estimadas [mol/m ² sPa]				
		300 Pa			293 K	
		293 K	303 K	313 K	1200 Pa	1800 Pa
2,3-butanodiona	11,10	14,50	9,41	12,45	14,18	15,73
2,3-pentanodiona	1,05	2,37	3,63	2,39	5,63	2,04
3-metil butanal	3,73	2,09	3,72	2,09	4,47	3,27
benzaldeído	15,70	21,40	17,49	15,14	22,63	14,88
acetaldeído	42,80	45,50	40,19	46,23	40,54	39,12
furfural	29,30	41,60	31,82	38,84	38,05	33,86
2,5-dimetil pirazina	8,82	5,55	6,83	11,51	5,75	7,41
5-metil furfural	0,58	0,96	2,47	4,38	0,95	1,14

De acordo com a TABELA 4.5 é possível observar que os valores das permeâncias estimadas pelo modelo apresentam valores muito próximos aos encontrados no ajuste obtido com os experimentos em regime permanente. Este resultado confere credibilidade ao ajuste do modelo e ao procedimento de estimação dos parâmetros adotado, pois valores de permeância de mesma grandeza foram obtidos a partir de dados experimentais e ajuste distinto.

Em geral, não houve mudanças significativas no efeito da pressão sobre as permeâncias. Maiores mudanças foram observadas com a variação da temperatura, sendo que para os compostos 2,5-dimetil pirazina, 5-metil furfural os valores de permeabilidade duplicaram entre as temperaturas de 293 K e 313 K.

No que concerne a disponibilidade de dados experimentais de pervaporação em regime transiente, a literatura é muito escassa, principalmente no perfil de concentração de permeado, que não foi reportado até o momento. Assim, uma comparação com os perfis de permeado obtido neste trabalho não foi possível. Apesar disso, cabe ressaltar que os perfis de alimentação e retentado simulados no presente trabalho apresentaram tendência similar aos perfis reportados na literatura (SHE e HWANG, 2006; PEREIRA et al. 2010; MARTÍNEZ et al. 2013).

5 CONCLUSÕES

5.1 CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho, um estudo sistemático da recuperação de oito compostos voláteis de um extrato industrial de café solúvel foi realizado pelo processo de pervaporação com uma membrana polimérica hidrofóbica PDMS.

Para os ensaios de pervaporação, foi projetado um aparato experimental para a recuperação dos aromas do café solúvel. A unidade foi validada com experimentos utilizando água pura como solução de alimentação, mostrando resultados esperados, com o fluxo de permeação governado pelo modelo de sorção-difusão.

O efeito da temperatura de alimentação, da vazão de alimentação e da pressão de permeado no processo pervaporativo foi investigado em regime permanente. Os resultados da influência da vazão mostraram que a resistência da camada limite líquida pode ser negligenciada na faixa de vazão estudada, onde uma vazão intermediária de 1,5 L/min pode ser usada.

Para todos os compostos orgânicos, o fluxo de permeação aumentou com a temperatura, e pode ser descrito pelo comportamento do tipo Arrhenius, através de uma regressão não-linear. De maneira geral, os compostos apresentaram um fator de enriquecimento maior em temperaturas intermediárias (20°C e 30°C), com destaque para os compostos 2,3-butanodiona e 2,5-dimetil pirazina.

Os fluxos diminuíram com a pressão parcial, exceto para o composto 5-metil furfural. Em relação aos fatores de enriquecimentos obtidos em diferentes valores de pressão de permeado, um comportamento distinto entre os componentes estudados foi observado. Os aromas 2,3-butanodiona e 2,5-dimetil pirazina apresentaram os maiores fatores de enriquecimento para pressão intermediárias (1200 e 1800 Pa).

Baseado nos resultados obtidos em regime permanente, verificou-se que a condição experimental que resultou na maior concentração de aromas foi a vazão de 1,5L/min, temperatura de 20°C e pressão de 1200 Pa, sendo esta a condição mais indicada para condução da recuperação de aromas do café solúvel pelo processo de pervaporação.

Quanto aos experimentos do processo de pervaporação em regime transiente, foram obtidos perfis de concentração de permeado distintos para os compostos. Com relação à temperatura, de maneira geral, as frações molares aumentaram com o aumento da temperatura caracterizando uma seletividade governada pela difusão. Os compostos 2,3-butanodiona, furfural e 2,5-dimetil pirazina obtiveram a maior concentração na temperatura intermediária (303 K). A maior concentração dos compostos aromáticos ocorreu na pressão de 1800 Pa.

Para o processo de pervaporação em regime transiente foi desenvolvido um modelo baseado no balanço de massa e no modelo de sorção-difusão, resultando em um sistema de equações diferenciais ordinárias. Um ajuste satisfatório do modelo proposto às concentrações de permeado experimentais foi obtido, com a estimação dos valores de permeâncias dos compostos. O modelo também estimou o comportamento das frações molares da alimentação e retentado do processo de pervaporação em regime transiente. Quanto a estimação de parâmetros, não houveram mudanças significativas nos valores estimados em diferentes pressões. Com a variação da temperatura, maiores mudanças nos valores parâmetros estimados ocorreram nos compostos 2,5-dimetil pirazina e 5-metil furfural.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os desafios e as dificuldades encontradas neste trabalho, algumas sugestões futuras podem ser citadas:

- Estudo do processo de pervaporação de soluções sintéticas binárias ou ternárias envolvendo os compostos característicos do café/café solúvel com o intuito de investigar o efeito de *coupling* ou interação molecular;
- Estudo do processo de pervaporação com soluções sintéticas multicomponentes de aromas característicos do café para verificação do efeito da concentração de alimentação;
- Estudo sistemático do processo de pervaporação com soluções reais e sintéticas para avaliação de outras membranas pervaporativas;
- Estudo de otimização do processo de pervaporação para recuperação dos aromas do café, avaliando o efeito das variáveis de processo e de projeto.

- Implementação do modelo em regime transiente para recuperação aromática do café solúvel englobando balanços de energia.
- Avaliação sensorial do permeado obtido através do processo de pervaporação para futura reincorporação no produto industrial final.

REFERÊNCIAS

ABIC. Disponível em: <http://www.abic.com.br/scafe_historia.html>. Acesso em: Janeiro, 2015.

ABICS. Disponível em: <<http://www.abics.com.br/analises.htm>>. Acesso em: Janeiro, 2015.

ALMEIDA, K.M. **Aplicação dos processos de pervaporação e fenton para remoção de estireno e reuso de água de processo**. Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

ALVAREZ, M.E.T.; MORAES, E.B.; MACIEL, M.R.W. Prediction and estimation techniques for modeling pervaporation process. 16th **European Symposium on Computer Aided Process Engineering**, 2006.

AMSTALDEN, L. C.; LEITE, F.; MENEZES, H. C. Identificação e quantificação de voláteis de café através de cromatografia gasosa de alta resolução/ espectrometria de massas empregando um amostrador automático de "Headspace". **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, p. 123-128, 2001.

AROIJALIAN, A., RAISI, A. Recovery o volatile aroma componentes from orange juice by pervaporation. **Journal of Membrane Science**. 303, p. 154-161, 2007.

ASSIS, A.R. **Recuperação dos Componentes de Aroma do Café por Pervaporação**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2006.

BAGGENSTOSS, J., THOMANN, D., PERREN, R., ESCHER, F. Aroma recovery from roasted coffee by wet grinding. **Journal of Food Science**, 75(9), 697-702, 2010.

BASSOLI, D. G. **Impacto aromático dos componentes voláteis do café solúvel**. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos – Universidade Estadual de Londrina, Londrina PR, 2006.

BAUOT, A.; MARIN, M. Pervaporation of aroma compounds: Comparison of membrane performances with vapour-liquid equilibria and engineering aspects of process improvement. **Food and Bioproducts Processing, Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part C**, v. 75, p. 117-142, 1997.

BAUSA, J., MARQUARDT, W. Detailed modeling of stationary and transient mass transfer across pervaporation membranes. **AIChE Journal**. 47(6), p. 1318-1332, 2001.

BEKER, R.W., WIJIMANS, J.G., ATHAYDE, A.L., DANIELS, R., LY, J.H., LE, M. The effect of concentration polarization on the separation of volatile organic compounds from water by pervaporation. **Journal of Membrane Science**. 137, p. 159-172, 1997.

BLANK, I.; GROSCH, W. Evaluation of potent odorants in dill seed and dill herb (*Anethum graveolens* L.) by aroma extract dilution analysis. **Journal of Food Science**, 56, p. 63-67, 1991.

BINNING, R.C.; LEE, R.J.; JENNING, J.F.; MARTIN, E.C. Separation of liquid mixtures by permeation. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 53, p. 45-50, 1961.

BOURSEAU, P., MASSÉ, A., CROS, S., VANDANJON, L., JAOUEN, P. Recovery of aroma compounds from seafood cooking juices by membrane process. **Journal of Food Engineering**, 128, p. 157-166, 2014.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Padrão de Identidade e Qualidade para Alimentos**. Resolução - CNNPA nº 12, de 1978. Ministério da Saúde, 1978.

BRAZINHA, C., CADIMA, M., CRESPO, J.G. Valorisation of spent coffee through membrane processing. **Journal of Food Engineering**. 149, p. 123-130, 2015.

CABRAL, L.M.C., BIZZO, H.R., OLIVEIRA, A., FREITAS, S.P. Volatile composition of concentrated aroma extracts of soluble coffee beverage obtained by pervaporation. In **International conference on coffee science**, p. 154, 2008.

CANTELI, A.M.D., CARPINÉ, D., SCHEER, A.P., MAFRA, M.R., MAFRA, L.I. Fixed-bed column adsorption of the coffee aroma compound benzaldehyde from aqueous solution onto granular activated carbon from coconut husk. **LTW Food Science and Technology**. 1-8, in press., 2014.

CARPINÉ, D. **Recuperação do Aroma Álcool Fenilético por Adsorção em Batelada e em Coluna**. 2011. 115f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2011.

CARPINÉ, D., DAGOSTIN, J.L.A., DA SILVA, V.R., MAFRA, L.I., MAFRA, M.R. Adsorption of volatile aroma compound 2-phenylethanol from synthetic solution onto granular activated carbon in batch and continuous modes. **Journal of Food Engineering**. 117, p. 370-377, 2013.

CARVALHO, V. D., CHAGAS, S. J. R., & SOUZA, S. M. C. Fatores que afetam a qualidade do café. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, 18(187), p. 5-20, 1997.

CASAL, S.; OLIVEIRA, M. B. P. P.; ALVES, M. R.; FERREIRA, M. A. Discriminate analysis of roasted coffee varieties for trigonelline, nicotinic acid, and caffeine content. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v.48, n.8, p. 3420-3424, 2000.

CATARINO, M.; FERREIRA, A.; MENDES, A. Study and optimization of aroma recovery from beer by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 341, p. 51-59, 2009.

CHEN, J.; LIN, K.C.; KONG, C.K. Application of the batch-to-batch and within-batch iterative optimal design strategy for pervaporation process. **Separation and Purification Technology**, v. 55, p. 265-273, 2007.

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**. Elsevier Applied Science, p. 12-14, 1987.

CLARKE, R. J., & VITZTHUM, O. G. Coffee: recent developments. In: **Volatile compounds** (pp. 68-89), Blackwell Science, 2001.

COOPER, A.; USHER, D.J. In BELL, I.; KENNETH, J. **Heat exchanger design handbook**. chapter 3.4.7. Washington: Hemisphere, 1983.

COSTA, L., CHAGAS, S.J.R. Gourmets – uma alternativa para o mercado de café. In: **Qualidade do café**, Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v.18, n.187, p. 63-67, 1997.

COTÉ, P., LIPSKI, C. Mass transfer limitations in pervaporation for water and wastewater treatment. in: R. Bakish (Ed.) **Proceedings of the Third International Conference on Pervaporation in the Chemical Industry**, Nancy, France, 1988.

CUSSLER, E.L. **Diffusion-Mass Transfer in Fluid System**. Cambridge University Press, Cambridge, 1997.

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

DA ROS, S., COLUSSO, G., WESCHENFELDER, T.A., TERRA, L.M., CASTILHOS, F. CORAZZA, M.L., SCHWAAB, M. A comparison among stochastic optimization algorithms for parameter estimation of biochemical kinetic models. **Applied Soft Computing**. 13, p. 2205-2214, 2013.

DAVIOU, M.C.; HOCH, P.M.; ELICECHE, A.M. Design of membrane modules used in hybrid distillation/pervaporation systems. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 43, p. 3403-3412, 2004.

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

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

DOTREMONT, C., VAN DEN ENDE, S., VANDOMMELE, H., VANDECASTEELE, C. Concentration polarization and other boundary layer effects in the pervaporation of chlorinated hydrocarbons. **Desalination**. 95, p. 91-113, 1994.

EL-ZANATI, E.; ABDEL-HAKIM, E.; EL-ARDI, O.; FAHMY, M. Modeling and simulation of butanol separation from aqueous solutions using pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 280, p. 278-283, 2006.

FARINA, E. M. M. Q. (Coord.). **Competitividade no agribusiness brasileiro – Sistema agroindustrial do café**. V. 5. PENZA/FIA/FEA/USP, São Paulo, 1998.

FELIPE, R.; MOREIRA, A.; TRUGO, L. C. Componentes voláteis do café torrado. Parte II. Compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. **Química Nova**, v. 23, p. 195-203, 2000.

FENG, X.; HUANG, R.Y.M., Concentration polarization in pervaporation separation processes, **Journal of Membrane Science**, v. 92, p. 201, 1994.

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

FENG, X.; HUANG, R.Y.M. Pervaporation with chitosan membranes. I. Separation of water from ethylene glycol by a chitosan/polysulfone composite membrane, **Journal of Membrane Science**, v. 116, p. 67, 1996.

FENG, X., HUANG, R.Y.M. Liquid separation by membrane pervaporation: a review. **Industrial Engineering and Chemical Research** 36, p.1048-1066, 1997

FLAMENT. I. **Coffee Flavor Chemistry**. England: John Wiley and Sons LTD, 2002.

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

GEORGE, S.C.; THOMAS, S. Transport Phenomena Through Polymeric Systems. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 985-1017, 2001.

GMEHLING, J.; ONKEN, U. Vapour-liquid equilibrium data collection. Aqueous-organic systems. **Chemistry data series**. Part 1, Vol. 1. Frankfurt: DECHEMA, 1977.

GMEHLING, J. LI, J., SCHILLER, M. A modified UNIFAC model: Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. **Industrial Engineering and Chemical Research**. 32, p. 178-193, 1993.

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

GOMEZ, P.; ALDACO, R.; IBANEZ, R.; ORTIZ, I. Modeling of pervaporation processes controlled by concentration polarization. **Computers and Chemical Engineering**, v. 31, p. 1326-1335, 2007.

GREENLAW, F.W.; PRINCE, W.D.; SHELDEN, R.A.; THOMPSON, E.V. Dependence of diffusive permeation rates on upstream and downstream pressures: I. Single component permeant. **Journal of Membrane Science**, v.2, p. 141, 1977.

HABERT A. C.; BORGES C. P.; NOBREGA, R. **Processo de Separação por Membranas**, 1ª edição, Rio de Janeiro: Editora e-papers, 2006.

HAN, B.; LI, J.; CHEN, C.; WICKRAMASIGHE, R. Computer simulation and optimization of pervaporation process. **Desalination**, v. 145, p. 187–192, 2002.

HERRERA, W.R., KLEIN, P., RABEN, I.A., 1970. Method of making aromatized oil. US Patent No. 3535118 A from 20.10.1970. Priority from 31.12.1964.

HO, W.S.; SIRKAR, K. **Membrane Handbook**. 2nd Ed. Kluwer Academic Pub., 1992.

HUANG, R.Y.M.; LIN, V.J.C. Separation of liquid mixtures by using polymer membranes. I. Permeation of binary organic liquid mixtures through polyethylene, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 12, p. 2615, 1968.

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

JI, W.; SIKDAR, S.K.; HWANG, S.T. Modeling of multicomponent pervaporation for removal of volatile organic compounds from water, **Journal of Membrane Science**, v. 93, p. 1-19, 1994.

JI, W.; SIKDAR, S.K.; HWANG, S.T. Sorption, diffusion and permeation of 1,1,1-trichloroethane through adsorbent-filled polymeric membranes, **Journal of Membrane Science**, v. 103, p. 243, 1995.

KANANI, D.M.; NIKHADE, B.P.; BALAKRISHNAN, P.; SINGH, G.; PANGARKAR, V.G. Recovery of valuable tea aroma components by pervaporation. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 42, 6924-6932, 2003.

KARLSSON, H.O.E., LOUREIRO, S., TRAGARDH, G. Aroma compound recovery with pervaporation – temperature effects during pervaporation of a muscat wine. **Journal of Food Engineering**. 26(2), p. 177-191, 1995.

KENNEDY, J., EBERHART, R.C. New optimizer using particle swarm optimization. International Symposium on Micro Machine and Human Science, Nagoya, 1995.

LANGRISH, T., FLETCHER, D. Spray drying of food ingredients and applications of CFD in spray drying. **Chemical Engineering and Processing**, v.40, p. 345–354, 2001.

LEE, C.H., Theory of reverse osmosis and some other membrane permeation operations. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 19, p.83, 1975.

LIMA, U. A. Bebidas Estimulantes. In.:**Tecnologia de bebidas: matéria prima, processamento**, BPF/APPCC, legislação e mercado. São Paulo:EdgardBlücher, p. 119-140, 2005.

LIN, C.; MUELLER, L.A.; Mc CARTHY, J.; CROUZILLAT, D.; PETIARD, V.; TANKSLEY, S. D. Coffee and tomato share common gene repertoires as revealed by deep sequencing of seed and cherry transcripts. **Theoretical and applied genetics**, v. 112, p.114-130, 2005.

LIPNIZKI, F. **Hydrophobic Pervaporation: Process integration and optimization**. Phd Tesis, University of Bath. Greece, 1999.

LIPNIZKI, F.; FIELD, R.W. Simulation and process design of pervaporation plate-and-frame modules to recover organic compounds from waste water. **Transactions of The Institution of Chemical Engineers Part A**, v. 77, p. 231-240, 1999.

LIPNIZKI, F.; OLSSON, J.; TRAGARDH, G. Scale-up of pervaporation for the recovery of natural aroma compounds in the food industry. Part 1: simulation and performance. **Journal of Food Engineering**, v. 54, p. 183-195, 2002.

LIU, M.G.; DICKSON, JM.; COTE, P. Simulation of a pervaporation system on the industrial scale for water treatment. Part I: Extended resistance-in-series model. **Journal of Membrane Science**, v. 111, p. 227-241, 1996.

LOMBA, L., GINER, B., LOPÉZ, M.C., ALDEA, L., LAFUENTE, C. Thermophysical properties of furfural compounds. **Journal of Chemical Engineering Data**, in press. 2014

LOVASZ, A.; FARKAS, T.; MIZSEY, P. Methodology for modelling of pervaporation: step from binary to ternary mixtures. **Desalination**, v. 241, p. 188-196, 2009.

LUCAS, S. & COCERO, M. J. Improvement of soluble coffee aroma using an integrated process of supercritical CO₂ extraction with selective removal of the pungent volatiles by adsorption on activated carbon. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, vol. 23, nº. 02, p. 197 - 203, 2006.

LUCAS, S.; COCERO, M. J.; ZETZL, C.; BRUNNER G. Adsorption isotherms for ethylacetate and furfural on activated carbon from supercritical carbon dioxide. **FluidPhase Equilibria**, v. 219, p. 171–179, 2004.

MACLEOD, C.S.; MCKITTRICK, J.A.; HINDMARSH, J.P.; JOHNS, M.L.; WILSON, D.I. Fundamentals of spray freezing of instant coffee. **Journal of Food Engineering**, v.74, p. 451–461, 2006.

MARTINEZ, R.; SANZ, M.T.; BELTRAN, S. Concentration by pervaporation of representative brown crab volatile compounds from dilute model solution. **Journal of Food Engineering**, v. 105, p. 98-104, 2011.

MARTÍNEZ, R., SANZ, M.T., BELTRÁN, S., CORCUERA, E. Activity coefficients at infinite dilution of volatile compounds in water: Effect of temperature and salt concentration. **Journal of Chemical Engineering Data**, 57, p.1480-1485, 2012

MARTÍNEZ, R., SANZ, M.T., BELTRÁN, S. Concentration by pervaporation of brown crab volatile compounds from dilute model solutions: Evaluation of PDMS membrane. **Journal of Membrane Science**, 428, p. 371-379, 2013

MAZZAFERA, P.; SOAVE, D.; ZULLO, M. A. T.; GUERREIRO FILHO, O. Oil content of green beans from some coffee species. **Bragantia**, v.57, n.1, p.45-48, 1998.

MENDES, L. C.; MENEZES, H. C.; APARECIDA, M.; da SILVA, A.P. Optimization of the roasting of robusta coffee (*C. canephora* conillon) using acceptability tests and RSM. **Food Quality and Preference**, v.12, p-153-162, 2001.

MESTRES, M.; BRISTO, O.; GUASH, J. Analysis of organic sulfur compounds in wine aroma. **Journal of Chromatography A**, v. 881, 569-581, 2000.

MORAIS, S. A. L. de; NASCIMENTO, E. A.; ROCHA, R. S. Constituintes voláteis de cafés gourmet e mole do cerrado do triângulo mineiro em função da torra. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.23, n.2, p. 282-284, 2003.

MORGANO, M. A.; PAULUCI, L. F.; MANTOVANI, D. M. B.; MORY, E. E. M. Determinação de minerais em café cru. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, 22(1): 19-23, jan-abr. 2002.

MUJIBUROHMAN, M. **Studies on pervaporation for aroma compound recovery from aqueous solutions**. Phd Tesis, Chemical Engineering Department, University of Waterloo, Ontario, Canada, 2008.

MULDER, M., **Basic Principles of Membrane Technology**, ed. Kluwer Academic Publishers, 2 ed., 1996.

MULDER, M.H.V. **Basic Principles of Membrane Technology**. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic, 2000.

MULDER, M.H.V.; SMOLDERS, C.A. On the mechanism of separation of ethanol/water mixtures by pervaporation I. Calculation of concentration profiles. **Journal of Membrane Science**, v. 17, p. 289, 1984.

NAGY, E., PRETTL, Z. HAJBA, L. DUDAS, J. Overall mass transfer rates during pervaporation: effect of the convective velocity on the separation. **Desalination and Water Treatment**. p. 1-11, 2013.

NEEL, J. In: R.Y.M. HUANG (Ed.), **Introduction to Pervaporation, Pervaporation Membrane Separation Processes**. Elsevier, Amsterdam, 1991.

NESTEC S. A. LIU, R. T. **Process for improving the flavor and aroma of instant coffee**. US4606921, Aug. 19, 1986.

NOGUEIRA, F.T.P. **Integração dos mercados internos e externos de café**. Tese (Doutorado em Economia Aplicada) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2005.

NOGUEIRA, M.; TRUGO, L. C. Distribuição de isômeros de ácido clorogênico e teores de cafeína e trigonelina em cafés solúveis brasileiros. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, 23, n. 2, 2003.

OIC, Trade Statistics. Disponível em: <http://www.ico.org/trade_statistics.asp>. Acesso em: Janeiro, 2015.

OLIVEIRA, T. A. C., SCARPELLO, J. T. E LIVINGSTON, A. G. Pervaporation-Biological Oxidation Hybrid Process for Removal of Volatile Organic Compounds from Wastewaters. **Journal of Membrane Science**, v. 195, p. 75-88, 2002.

OLIVEIRA, A., CABRAL, L.M.C., BIZZO, H.R., ARRUDA, N.P., FREITAS, S.P. Identification and recovery of volatile organic compounds (VOCs) in the coffee-producing wastewater. **Journal of Water Resource and. Protection**. 6, p. 375-380, 2014.

OLMO, A., BLANCO, C.A., PALACIO, L., PRADANOS, P., HERNÁNDEZ, A. Pervaporation methodology for improving alcohol-free beer quality through aroma recovery. **Journal of Food Engineering**, 133, 1-8, 2014.

OLSSON, J., TRAGARDH, G., LIPNIZKI, F. The influence of permeant and membrane properties on mass transfer in pervaporation of volatile organic compounds from dilute aqueous solutions. **Separation Science Technology**. 37, p. 1199-1207, 2002.

OLSSON, J., TRAGARDH, G. Influence of temperature on membrane permeability during pervaporative aroma recovery. **Separation Science Technology** 34(8), 1643-1659, 1999.

OVERINGTON, A.; WONG, M.; HARRISON, J.; FERREIRA, L. Concentration of dairy flavor compounds using pervaporation. **International Dairy Journal**, v. 18, p. 835-848, 2008.

OVERINGTON, A., WONG, M., HARRISON, J. Effect of feed pH and non-volatile dairy components on flavor concentration by pervaporation. **Journal of Food Engineering**, 107, 60-70, 2011.

PENG, M., VANE, L. M. E LIU, S. X. Recent Advances in VOC's Removal from Water by Pervaporation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1-3, p. 69-90, 2003.

PEREIRA, C. C., HABERT, A. C., NOBREGA, A. New Insights in the Removal the of Diluted Volatile Organic Compounds from Dilute Aqueous Solution by Pervaporation Process, **Journal of Membrane Science**, v. 138, p. 227-235, 1998.

PEREIRA, C.C.; RIBEIRO Jr, C.P.; NOBREGA, R.; BORGES, C.P. Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices. **Journal of Membrane Science**, v. 274, p. 1-23, 2006.

PAN, B., YAN, P., ZHU, L., LI, X. Concentration of coffee extract using nanofiltration membranes. **Desalination** 317, p. 127-131, 2013.

PENG, M., LIU, S.X. Recovery of aroma compounds from dilute model blueberry solution by pervaporation. **Journal of Food Science** 68(9), p. 2706-2710, 2003.

PEREIRA, C.C., RIBEIRO, C.P., NOBREGA, R., BORGES, C.P. Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices. **Journal of Membrane Science**, 274, p.1-23, 2006.

PEREIRA, C.S.M., SILVA, V.M.T.M., PINHO, S.M. RODRIGES, A.E. Batch and continuous studies for ethyl lactate synthesis in a pervaporation membrane reactor. **Journal of Membrane Science**. 361, p. 43-55, 2010.

PIGGOTT, J. R. Dynamism in flavour science and sensory methodology. **Food Research International**, v. 33, p.191-197, 2000.

POLING, B.E., PRAUSNITZ, J.M., O'CONNELL, J.P. **The properties of gases and liquids**. McGraw-Hill, New York, 2001.

PRESS, W.H., FLANNERY, B.P., TEUKOLSKY, S.A., VETERLLING, W.T. **Numerical Recipes in FORTRAN – The Art of Scientific Computing**. 2 ed., New York, Cambridge University Press, 1992.

RAFIA, N.; AROUJALIAN, A.; RAISI, A. Pervaporative aroma compounds recovery from lemon juice using poly (octilmetilsiloxane) membrane. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 86, p. 534-540, 2011.

RAISI, A.; AROUJALIAN, A. Aroma compound recovery by hydrophobic pervaporation: The effect of membrane thickness and coupling phenomena. **Separation and Purification Technology**, v.82, p.53-62, 2011.

RATTI, C. Hot air and freeze drying of high value foods: A review. **International Journal of Food Engineering**, 49, 311–319, 2001.

RAUTENBACH, R., HOMMERICH, U. Experimental study of dynamic mass transfer effects in pervaporation. **AIChE Journal**. 44(5), p. 1210-1215, 1998.

RAUTENBACH, R.; HERION, C.; JANISCH, I.; DAHM, W. Membranverfahren zur Fraktionierung von Gemischen mit organischen Komponenten. **Chem. Ing. Tech.**, v. 61, n. 7, p. 535-544, 1989.

RUFINO, J. R. M., **Recuperação de Componentes de Aromas por Pervaporação**, Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1996.

SACANO, T.; TAMON, H.; OKAZAKI, M. Selective removal of methyl mercaptan in coffee aroma using oxidized microporous carbon. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 32, n. 5, p. 701-704, 1999.

SACANO, T.; YAMAMURA, K.; TAMON, H.; MIYAHARA, M.; OKAZAKI, M. Improvement of coffee aroma by removal of pungent volatiles using A-type zeolite. **Journal of Food Science**, v. 61, n. 2, p. 473-476, 1996.

SAMPRANPIBOON, P., JIRARATANANON, R., UTTAPAP, D., FENG, X., HUANG, R.Y.M. Separation of aroma compounds from aqueous solution by pervaporation using polyoctylmethylsiloxane and polydimethylsiloxane membranes. **Journal of Membrane Science**. 174, 55-65, 2000.

SANZ, C.; CZERNY, M.; CID, C.; SCHIEBERLE, P. Comparison of potent odorants in a filtered coffee brew and in an instant coffee beverage by aroma extract dilution analysis (AEDA). **European Food Research and Technology**, 214, p.299-302, 2002.

SCHAFER, T., CRESPO, J.G. Study and optimization of the hydrodynamic upstream conditions during recovery of a complex aroma profile by pervaporation. **Journal of Membrane Science**. 301, p.46-56, 2007.

SCHWAAB, M., PINTO, J.C. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant. **Chemical Engineering Science**, 62, p. 2750-2764, 2007

SCHWAAB, M., LEMOS, L.P., PINTO, J.C. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 2: Problems involving multiple reparameterizations. **Chemical Engineering Science**, 63, p. 2895-2906, 2008.

SEMMELOCH, P.; GROSCH, W. Analysis of roasted coffee powders and brews by gas chromatography-olfactometry of headspace samples. **Lebensm. Wiss. Technol.**, 28, p.310-313, 1995.

SHAO, P.; HUANG, R.Y.M. Polymeric membrane pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 287, p. 162-179, 2007.

SHE, M. **Concentration of flavor distillates and extracts by pervaporation**. Phd Tesis. Department of Chemical and Materials Engineering. University of Cincinnati. Cincinnati, USA, 2005.

SHE, M.; HWANG, S.T. Concentration of dilute flavor compounds by pervaporation: permeate pressure effect and boundary layer resistance modeling. **Journal of Membrane Science**, v. 236, p. 193-202, 2004.

SHE, M., HWANG, S.T. Recovery of key components from real flavor concentrates by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, 279 (1-2), p. 86-93, 2006.

SPITZEN, J.W.F., **Pervaporation: Membranes and models for the dehydration of ethanol**, Twente University, Netherlands, 1988.

SVANG-ARIYASKUL, A. **Pervaporation Dehydration of Isopropanol by Using Chitosan Based Membranes**. University of Waterloo. Dept. of Chemical Engineering. University of Waterloo, 2005.

TRIFUNOVIC, O.; LIPNIZKI, F.; TRAGARDH, G. The influence of process parameters on aroma recovery by hydrophobic pervaporation. **Desalination**, v. 189, p. 1-12, 2006.

TRUGO, L.C.; MACRAE, R. Chlorogenic acid composition of instant coffee. **The Analyst**, v. 109, p.263-270, 1984.

TUSEL, G.F.; BALLWEG, A. **Method and apparatus for dehydrating mixtures of organic liquids and water**, US Patent 4405409, September 20, 1983.

VANE, L.M., ALVAREZ, F.R., GIROUX, E.L. Reduction of concentration polarization in pervaporation using vibrating membrane module. **Journal of Membrane Science**. 153, p. 233-241, 1999.

VARNAM, A. H.; SUTHERLAND, J. P. **Bebidas: tecnología, química y microbiología**. Série alimentos básicos 2. Zaragoza (España): Editorial Acribia, S.A., 1994. p. 232-236.

VALENTINYI, N., CSEFALVAY, E., MIZNEY, P. Modelling of pervaporation: Parameter estimation and model development. **Chemical Engineering Research and Design**. 91, p. 174-183, 2013.

VEGLIO, F., TRIFONI, M., PAGNANELLI, F., TORO, L. Shrinking core model with variable activation energy: a kinetic model of manganiferous ore leaching with sulphuric acid and lactose. **Hydrometallurgic**. 60, 167-179, 2001.

VIEGAS, M.C.; BASSOLI, D.G. Utilização do índice de retenção linear para caracterização de compostos voláteis em café solúvel utilizando GC-MS e coluna HP-INOWAX. **Química Nova**, v.30, 2031-2034, 2007.

VILANI, C. **Modificação superficial por plasma de rádio-freqüência de membranas de poliuretano para pervaporação de misturas metanol/mtbe**. Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.

VINCZE, I., VATAI, G. Application of nanofiltration for coffee extract concentration. **Dessalination** 162, 287-294, 2004

YANAGIMOTO, K.; KWANG-GEUN, L.; OCHI, H.; SHIBANOTO, T. Antioxidant activity of heterocyclic compounds found in coffee volatiles produced by Maillardreaction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, p.5480-5484, 2002.

YANAGIMOTO, K.; OCHI, H.; KWANG-GEUN, L.; SHIBANOTO, T. Antioxidant activity of fractions obtained from brewed coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, p.592-596, 2004.

YAWS, C.L. **Chemical properties handbook**. McGraw-Hill, New York, 1999.

WIJIMANS, J.G., ATHAYDE, A.L., DANIELD, R., LY, J.H. KAMARUDDIN, H.D., PINNAU, L. The role of boundary layers in the removal of volatile organic compounds from water by pervaporation. **Journal of Membrane Science**. 109, p. 135-146, 1996.

ZUIM, D.R., CARPINÉ, D., DISTLER, G.A.R., SCHEER, A.P., MAFRA, L.I., MAFRA, M.R. Adsorption of two coffee aromas from synthetic aqueous solution onto granular activate carbon derived from coconut husks. **Journal of Food Engineering**. 104, p. 284-292, 2011.