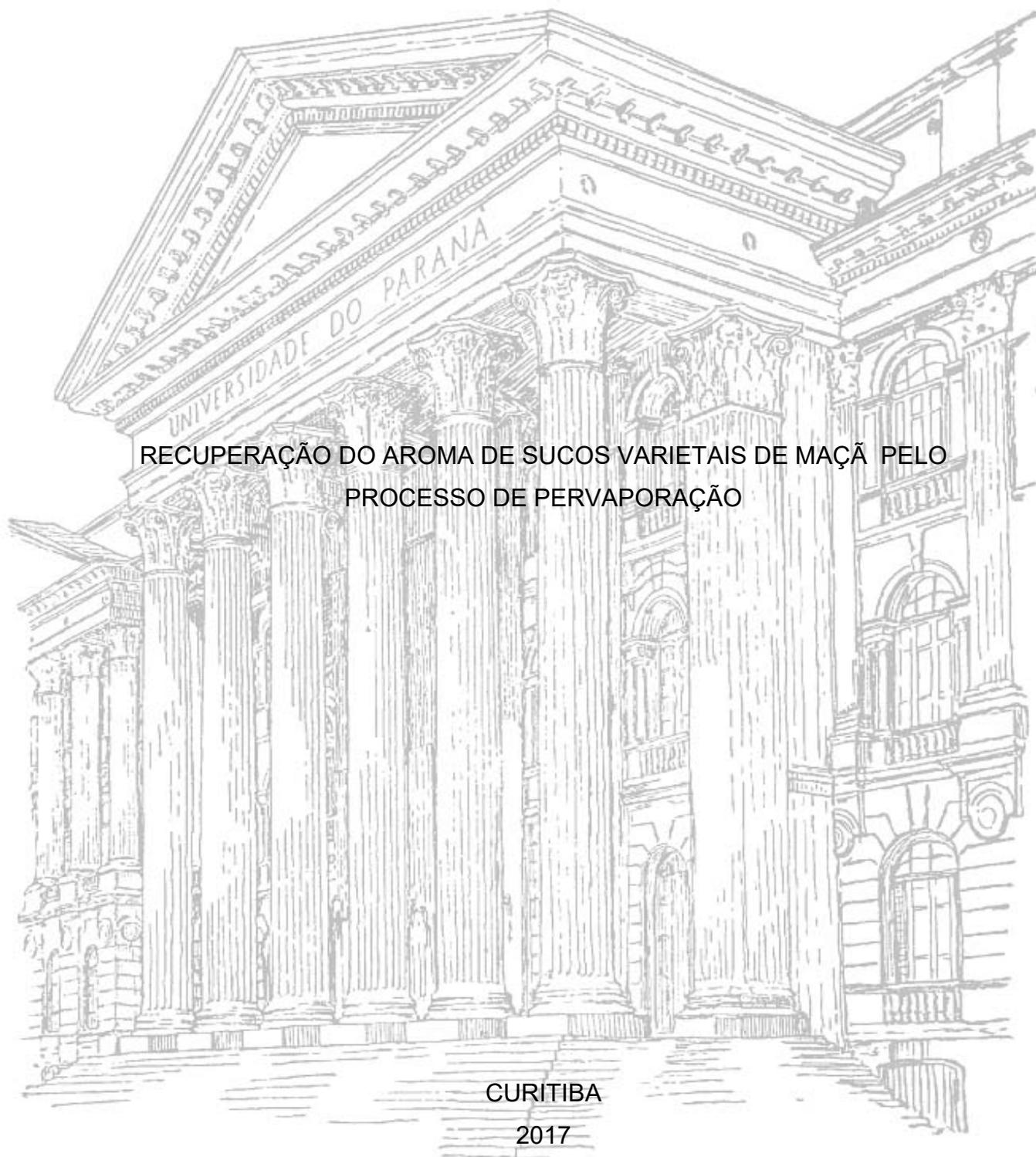


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAQUEL ROSSETTO



RECUPERAÇÃO DO AROMA DE SUCOS VARIETAIS DE MAÇÃ PELO
PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO

CURITIBA

2017

RAQUEL ROSSETTO

RECUPERAÇÃO DO AROMA DE SUCOS VARIETAIS DE MAÇÃ PELO
PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO

Trabalho apresentado como requisito à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Alimentos pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof. Dra. Agnes de Paula Scheer

Co-orientador: Prof. Dr. Alessandro Nogueira

CURITIBA

2017

R829r

Rossetto, Raquel

Recuperação do aroma de sucos varietais de maçã pelo processo de
pervaporação / Raquel Rossetto. – Curitiba, 2017.

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

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, 2017.

Orientador: Agnes de Paula Scheer – Co-orientador: Alessandro
Nogueira.

Bibliografia: p. 59-63.

1. Engenharia de alimentos. 2. Suco de maçã. 3. Composição química
do suco de maçã. 4. Aroma. I. Universidade Federal do Paraná.
II. Scheer, Agnes de Paula. III. Nogueira, Alessandro. IV. Título.

CDD: 664.8

RAQUEL ROSSETTO

**RECUPERAÇÃO DO AROMA DE SUCOS VARIETAIS DE MAÇÃ,
PELO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO**

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

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


Dr. THIAGO ANDRÉ WESCHENFELDER
Departamento de Ciências Agrárias, URI


Prof.^a Dr.^a ROSEMARY HOFFMANN RIBANI
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 30 de janeiro de 2017.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, acima de tudo, a Deus pelas oportunidades e força ao longo do caminho.

À minha família por estar sempre ao meu lado apoiando e ajudando nos momentos mais difíceis.

À minha professora e orientadora Agnes de Paula Scheer, por toda paciência e conhecimento ao longo do curso.

Ao meu co-orientador Alessandro Nogueira pelos ensinamentos e todo auxílio.

Aos meus colegas por todos os momentos, os bons e os outros nem tanto.

A todos aqueles que de alguma maneira fizeram com que esse momento fosse possível.

Muito obrigada!

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

Arthur Schopenhauer

RESUMO

O uso de aromas naturais ou bioaromas vem apresentando interesse na indústria alimentícia, uma vez que, participam diretamente da aceitação sensorial do produto. Desta forma, por decidirem o consumo, os aromas estão situados no mesmo nível de importância que os nutrientes em um alimento. A pervaporação é um processo de separação por membranas, em que os componentes de uma mistura líquida são fracionados seletivamente, esse processo vem sendo relatado na literatura para a recuperação de aromas de frutas e sucos de frutas. O objetivo deste trabalho é avaliar a pervaporação na recuperação do aroma de maçã a partir do suco clarificado obtido por duas cultivares (Fuji e Gala). O trabalho foi realizado em uma unidade experimental desenvolvida na Universidade Federal do Paraná. Os parâmetros avaliados foram a temperatura (30 °C e 40 °C) e a pressão (1 kPa e 2 kPa), mantendo a vazão de alimentação em 1,5 L min⁻¹. As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa (CG) comparando o tempo de retenção com vinte e três padrões. O aumento de temperatura (40 °C) resultou em um aumento no fluxo global de permeado. A pressão teve o efeito oposto, aumentando o fluxo global quando a pressão diminuiu (1 kPa). Os fatores de enriquecimento foram calculados para os compostos identificados na alimentação e no permeado, e os valores variaram de 1 a 14. Os coeficientes de transferência de massa para os componentes identificados foram calculados em cada condição de operação para ambos os sucos Fuji e Gala, a ordem de grandeza encontrada foi de 10³ (m² h mol⁻¹). Em geral todas as condições estudadas apresentaram bons resultados de recuperação global de compostos voláteis, na faixa de 153 a 367%, sendo que as maiores concentrações totais foram obtidas para a temperatura de 40 °C. A pressão exerce mais influência na recuperação do que a temperatura, no caso do suco da cultivar Fuji. Os resultados demonstraram que há uma interação dos componentes presentes no suco para cada uma das variedades estudadas, alterando a difusividade dos compostos pela membrana.

Palavras-Chave: Compostos voláteis, Membrana densa, Separação por membranas, Suco de maçã.

ABSTRACT

The use of natural aromas or bioaromas has aroused interest in the food industry, since they participate directly in the sensorial acceptance of the product. In this way, by deciding the consumption, the aromas in food are situated at the same level of importance as the nutrients. Pervaporation is a membrane separation process where the components of a liquid mixture are selectively fractionated, this process has been reported in the literature for the recovery of fruit aromas and fruit juices. The aim of this study is to evaluate pervaporation in the recovery of the apple aroma from the clarified juice obtained by two cultivars (Fuji and Gala). The work was carried out in an experimental unit developed at the Federal University of Paraná. The parameters evaluated were the temperature (30 °C and 40 °C) and the pressure (1 kPa and 2 kPa), maintaining the feed rate in 1.5 L min⁻¹. The samples were analyzed by gas chromatography (GC) comparing the retention time with twenty-three standards. The increase in temperature (40 °C) resulted in an increase in overall permeate flux. The pressure had the opposite effect, increasing the overall flux when the pressure decreases (1 kPa). The enrichment factors were calculated for the compounds identified in the feed and pervaporate, and the values ranged from 1 to 14. The mass transfer coefficients for the identified components were calculated in each operating condition for both Fuji and Gala juices, the order of magnitude found was 10³ (m² h mol⁻¹). In general, all the studied conditions presented good results of global recovery of volatile compounds, in the range of 153 to 367%, and the highest total concentrations were obtained at a temperature of 40 °C. The pressure exerts more influence on the recovery than the temperature, in the case of the juice of the cultivar Fuji. The results demonstrated that there is an interaction of the components present in the juice for each of the varieties studied, changing the diffusivity of the compounds through the membrane.

Keywords: Volatile compounds, Dense membrane, Membrane separation, Apple juice.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- EXEMPLOS DE PRODUTOS QUE UTILIZAM AROMAS DE MAÇÃ, NATURAIS E/OU ARTIFICIAIS.....	24
FIGURA 2 - ESQUEMA DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO SUCO DE MAÇÃ CLARIFICADO	25
FIGURA 3- ESQUEMA DE PERVAPORAÇÃO A VÁCUO (A) E POR GÁS DE ARRASTE (B).....	30
FIGURA 4 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO TRANSPORTE DE MASSA PELA MEMBRANA.....	32
FIGURA 5 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO APRESENTANDO A FORÇA MOTRIZ DO PROCESSO DE TRANSPORTE.....	33
FIGURA 6 - ESQUEMA DO PROCESSAMENTO DO SUCO DE MAÇÃ. (1) HIGIENIZAÇÃO, (2) MICROPROCESSADOR, (3) PRENSA, (4) DESPECTINIZAÇÃO, (5) FILTRO, (6) CLARIFICAÇÃO, (7) FILTRO, ENVASE.....	42
FIGURA 7 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO APARATO EXPERIMENTAL DE PERVAPORAÇÃO. 1 - BANHO TERMOSTÁTICO; 2 - TANQUE DE ALIMENTAÇÃO; 3 - BOMBA DE DUPLO DIAFRAGMA; 4 - MÓDULO DE MEMBRANAS; 5 - MEDIDOR DE PRESSÃO; 6 - <i>COLD TRAPP</i> ; 7 - BOMBA DE VÁCUO.....	43
FIGURA 8 - FATOR DE ENRIQUECIMENTO PARA A GALA NAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS: TEMPERATURA - 30 °C E 40 °C; PRESSÃO - 1 kPa e 2 kPa	50
FIGURA 9 - FATOR DE ENRIQUECIMENTO PARA FUJI NAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS: TEMPERATURA - 30 °C E 40 °C; PRESSÃO - 1 kPa e 2 kPa.....	52

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PRODUÇÃO, IMPORTAÇÃO E EXPORTAÇÃO DE MAÇÃ NO BRASIL DE 2001 A 2010.....	15
TABELA 2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE SUCO DE MAÇÃ ELABORADO COM FRUTAS EM TRÊS ESTÁGIOS DE MATURAÇÃO.....	16
TABELA 3 - COMPOSTOS FENÓLICOS (mg L^{-1}) E CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DO SUCO DE MAÇÃ ELABORADO COM FRUTAS EM TRÊS ESTÁGIOS DE MATURAÇÃO.....	17
TABELA 4 - CONCENTRAÇÃO DE VOLÁTEIS NO SUCO DE MAÇÃ DE ACORDO COM O ESTÁGIO DE MATURAÇÃO	17
TABELA 5 - CLASSES DE COMPOSTOS DE AROMAS E SEUS LIMITES DE PERCEPÇÃO DE ODOR.....	19
TABELA 6 - LIMITE DE PERCEPÇÃO (PPM) DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS VOLÁTEIS DA MAÇÃ	20
TABELA 7 - PRINCIPAIS COMPOSTOS VOLÁTEIS PRESENTES NA MAÇÃ E NO SUCO.....	21
TABELA 8 - COMPOSIÇÃO DE AROMAS EM SUCOS ELABORADOS A PARTIR DO FRUTO MADURO COM AS CULTIVARES FUJI E GALA.....	22
TABELA 9 - PRINCIPAIS COMPONENTES VOLÁTEIS DA MAÇÃ E SUAS PROPRIEDADES FÍSICO QUÍMICAS	23
TABELA 10 - CONDIÇÕES OPERACIONAIS ESTUDADAS NOS TESTES PRELIMINARES	45
TABELA 11 - FLUXO GLOBAL DE PERMEADO, PARA PRESSÃO DE 1KPA, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	48
TABELA 12 - COMPOSTOS VOLÁTEIS IDENTIFICADOS NAS AMOSTRAS DE ALIMENTAÇÃO E PERMEADO.....	49
TABELA 13 - PROPRIEDADES DOS COMPONENTES IDENTIFICADOS: MASSA MOLECULAR (MM), PONTO DE BOLHA (PB) [$^{\circ}\text{C}$], PRESSÃO DE SATURAÇÃO (P_{sat}) [Pa] E COEFICIENTE DE ATIVIDADE EM DILUIÇÃO INFINITA (γ).....	53
TABELA 14 - COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA (K^0) PARA SUCO DE MAÇÃ GALA NAS DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	53
TABELA 15 - COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA (K^0) PARA SUCO DE MAÇÃ FUJI NAS DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.....	54
TABELA 16 - RECUPERAÇÃO TOTAL DE COMPOSTOS VOLÁTEIS.....	55
TABELA 17 - RESULTADOS DA LITERATURA PARA RECUPERAÇÃO DO AROMA DE MAÇÃ POR PERVAPORAÇÃO	56

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	OBJETIVOS	12
1.1.1	Objetivo geral:.....	12
1.1.2	Objetivos específicos:.....	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	MAÇÃ.....	14
2.2	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SUCO DE MAÇÃ	15
2.3	AROMA.....	18
2.4	PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE SUCOS DE MAÇÃ	25
2.5	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS (PSM).....	26
2.6	ANÁLISE MATEMÁTICA.....	32
2.7	ESTUDOS SOBRE A MAÇÃ E APLICAÇÕES DE PERVAPORAÇÃO PARA RECUPERAÇÃO DE AROMAS	37
3	MATERIAL E MÉTODOS	41
3.1	SUCO DE MAÇÃ.....	41
3.2	MEMBRANA.....	43
3.3	UNIDADE DE PERVAPORAÇÃO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	43
3.3.1	Condicionamento da membrana	44
3.3.2	Procedimento experimental.....	44
3.4	ANÁLISES DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1	TESTES PRELIMINARES	48
4.2	EXPERIMENTOS DE PERVAPORAÇÃO	49
4.2.1	Fator de enriquecimento (β) - Gala	50
4.2.2	Fator de enriquecimento (β), Fuji	51
4.2.3	Coeficiente de Transferência de Massa.....	53
4.2.4	Recuperação total de compostos voláteis.....	55
4.2.5	Comparação com os resultados encontrados na literatura	55
5	CONCLUSÃO	57
	REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

O Brasil ocupa posições importantes, a nível mundial, em se tratando da maçã, sua produção ocupa a 7^o posição do *ranking* global (92 países) e é o 10^o país no mundo que mais exporta o fruto. No Brasil a produção está concentrada na Região Sul (Santa Catarina, Rio Grande do Sul e Paraná), totalizando cerca de 98% da produção. As cultivares Gala e Fuji, juntas, são responsáveis por aproximadamente 90% desta produção e fazem parte do conjunto de maçãs mais importantes em termos mundiais.

O principal consumo no Brasil é a fruta *in natura*, cerca de 60%. A maçã em bom estado de consumo mas que não apresenta características comerciais é destinada à agroindústria. Os principais produtos processados de maçã são: sucos, sidra, vinagre, destilados, polpa, chá e doce. O mercado mundial de sucos movimentou aproximadamente US\$ 5 bilhões em 2004, de 2007 a 2012 houve uma queda na produção do suco de maçã, mas em 2013 foi registrado um aumento de 12% em relação ao ano anterior, atingindo 9,1 milhões de toneladas. Além disso, o suco de maçã é amplamente utilizado como veículo na indústria alimentícia na fabricação de doces e adição em sucos e néctares de outras frutas, por exemplo, devido, principalmente, ao baixo custo e grande quantidade de pectina e açúcares.

É possível constatar que o suco maçã possui diversos compostos voláteis em sua composição, que caracterizam o aroma específico. Esses compostos são perdidos durante o seu processamento. Sabendo que pela legislação, a adição de aromatizantes em suco só é permitida quando o aroma for de caráter natural a recuperação desses compostos torna-se importante.

Os processos tradicionais para a recuperação de aroma, como a evaporação, por exemplo, têm um alto gasto energético. Além disso, devido à sensibilidade dos compostos, a qualidade do produto final é menor. A pervaporação, é um processo estudado como uma alternativa na recuperação de aromas. Tendo em vista que os compostos sofrem menos alterações, devido às condições mais amenas de operação por não haver adição de compostos químicos.

Pelos trabalhos disponíveis na literatura, é possível concluir que a pervaporação possui alta seletividade e baixo consumo energético. Assim, vem

sendo estudada como uma operação unitária promissora para a realização da recuperação de aromas.

Apesar de alguns trabalhos terem sido realizados em relação ao tema, a literatura é escassa ao se tratar de solução natural. Os estudos existentes foram realizados com soluções sintéticas, com o intuito de verificar a viabilidade da pervaporação na recuperação dos aromas. Poucos destes trabalhos reportam uma análise de sistemas multicomponente, estabelecendo foco em soluções binárias e ternárias. Além disso, esses estudos não levam em consideração a interação dos outros componentes presentes no suco e diversas outras influências podem ocorrer. Por essa razão, esse trabalho procura contribuir para o conhecimento e aplicação da pervaporação na área de alimentos.

1.1 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo verificar a viabilidade da pervaporação, com o uso de solução natural, na recuperação de aromas. Avaliar a influência das condições de operação, temperatura e pressão, e encontrar o coeficiente de transferência de massa de cada componente importante no processo.

1.1.1 Objetivo geral:

Avaliar a recuperação de compostos voláteis de sucos clarificados varietais das maçãs Gala e Fuji pelo processo de pervaporação.

1.1.2 Objetivos específicos:

1. Avaliar o perfil de voláteis na alimentação e no permeado;
2. Avaliar a influência das variáveis temperatura e pressão;
3. Obter o fator de enriquecimento para os compostos identificados na alimentação e no permeado;

4. Avaliar a recuperação total de compostos voláteis nas condições de temperatura e pressão estudadas.
5. Comparar o processo de pervaporação quanto a recuperação de compostos voláteis para as duas cultivares;
6. Obter o coeficiente de transferência de massa regime permanente para os compostos identificados;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma breve revisão da literatura abordando os compostos voláteis da maçã, o processo de pervaporação na recuperação de aromas.

2.1 MAÇÃ

A maçã, *Malus domestica*, vem acompanhando o homem desde o início dos tempos como uma fruta silvestre. Após anos de melhoramento genético, constitui no fruto fresco de clima temperado mais comercializado, seguido pelo pêssego e pêra, respectivamente. Segundo os últimos dados registrados pela Associação Mundial de Maçãs e Pêras (WAPA), a produção global anual de 2015 ultrapassou 76 milhões toneladas (WAPA, 2015).

A China é o país que detém a maior produção mundial de maçã, sozinha produziu quase 38 milhões de toneladas de maçã em 2014/2015, o que corresponde cerca 53% da produção mundial. Na América do Sul os principais produtores são, nessa ordem, Chile, Argentina e Brasil (ABPM, 2015).

O Brasil produziu, na safra de 2014, 1,3 milhão de toneladas de maçãs, em uma área plantada de 38 mil hectares, sendo que a maior parte desses pomares estão em Santa Catarina (18 mil ha), Rio Grande do Sul (17 mil ha) e Paraná (1,7 mil ha), segundo IBGE. O aumento da produtividade dos pomares de maçã é o principal responsável pelo incremento da produção desde 2001, TABELA 1, ilustra a produção, importação e exportação de maçã no Brasil, entre 2001 e 2010.

TABELA 1 - PRODUÇÃO, IMPORTAÇÃO E EXPORTAÇÃO DE MAÇÃ NO BRASIL DE 2001 A 2010.

Dados da Maçã no Brasil [Toneladas Métricas]			
Safra	Produção¹	Importação²	Exportação²
2001	716.030	65.291	35.786
2002	857.388	53.487	65.927
2003	841.821	42.363	76.467
2004	980.203	42.478	153.043
2005	850.535	67.510	99.333
2006	863.019	77.741	57.153
2007	1.115.380	68.574	112.076
2008	1.124.160	55.042	112.250
2009	1.222.890	61.343	98.264
2010	1.275.850	41.834	90.810

FONTE: IBGE¹ (2015); USDA² (2015)

A maior parte da produção brasileira provém de três cultivares: Gala, Fuji e *Golden Delicious*. As cultivares Gala e Fuji representam em torno de 90% da produção. A Gala e a Fuji ocupam a terceira e quarta posição, respectivamente, no *ranking* de produção mundial (BRAGA et al., 2013; ABPM, 2015).

O principal consumo no país é a fruta *in natura*, cerca de 60%. A maçã destinada à agroindústria, 25 a 35%, é de qualidade inferior e não apresenta condições comerciais devido a presença de defeitos de formato, tamanho, granizo, manchas, cicatrizes, injúrias mecânicas e problemas fitopatológicos (BNDES, 2010; ABPM, 2015).

2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SUCO DE MAÇÃ

A TABELA 2 exhibe a composição química dos sucos de duas cultivares (Gala e Fuji Suprema) comparando os diferentes estádios de maturação.

TABELA 2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE SUCO DE MAÇÃ ELABORADO COM FRUTAS EM TRÊS ESTÁGIOS DE MATURAÇÃO.

Análises	Verde		Maduro		Senescente	
	Gala	Fuji suprema	Gala	Fuji suprema	Gala	Fuji suprema
Suco de maçã						
Sacarose *	18,7 ± 0,1	20,9 ± 0,1	36,0 ± 0,1	32,3 ± 0,2	39,1 ± 0,1	40,9 ± 0,4
D-Glicose *	10,1 ± 0,1	14,5 ± 0,1	14,6 ± 0,1	15,1 ± 0,1	21,4 ± 0,1	16,8 ± 0,1
D-Frutose *	60,3 ± 0,1	60,8 ± 0,1	67,6 ± 0,1	66,7 ± 0,4	80,4 ± 0,3	73,7 ± 0,3
Açúcar / ácido ***	10,5 ± 0,1	11,4 ± 0,1	27,1 ± 0,7	21 ± 0,3	27,0 ± 0,3	25,8 ± 0,3
D-sorbitol *	2,2 ± 0,1	2,3 ± 0,1	2,2 ± 0,1	3,4 ± 0,1	7,0 ± 0,1	7,2 ± 0,1
Acidez total *	8,4 ± 0,1	8,4 ± 0,1	4,4 ± 0,1	5,4 ± 0,1	5,2 ± 0,1	5,1 ± 0,1
Acidez volátil *	0,1 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1
Potássio**	3956 ± 398	1966 ± 100	1966 ± 124	2364 ± 398	2364 ± 398	1568 ± 398
Fósforo**	53 ± 1	70 ± 8	108 ± 10	62 ± 1	197 ± 40	70 ± 1
Cálcio**	97 ± 7	132 ± 2	95 ± 12	141 ± 23	127 ± 5	107 ± 8
Magnésio**	66 ± 4	38 ± 5	40 ± 2	35,0 ± 0,1	78 ± 4	33 ± 2
Cobre**	-	3 ± 1	-	2,5 ± 0,3	-	1,4 ± 0,2
Ferro**	5,9 ± 0,1	3,6 ± 0,4	3,5 ± 0,1	2,0 ± 0,1	8,4 ± 0,6	2,2 ± 0,6
Sódio**	-	-	-	-	-	-
Nitrogênio Total **	283 ± 3	114 ± 2	141 ± 4	107 ± 6	200 ± 2	85 ± 2
Aspartato **	377 ± 2	278 ± 2	700 ± 4	183 ± 2	835 ± 2	280 ± 11
Serina **	31 ± 1	30 ± 1	37 ± 1	22 ± 1	35 ± 1	20 ± 1
Asparagina **	101 ± 1	81 ± 1	104 ± 1	56 ± 1	99 ± 1	48 ± 2
Glutamato **	298 ± 1	206 ± 3	168 ± 1	77 ± 2	150 ± 1	66 ± 1
Glicina **	28 ± 1	-	-	-	-	-
Histidina **	-	21 ± 1	27 ± 1	22 ± 1	35 ± 1	34 ± 1
NH3 **	2,1 ± 0,1	1,2 ± 0,1	3,6 ± 0,1	2,2 ± 0,1	2,9 ± 0,1	2,1 ± 0,1
Arginina **	48 ± 1	15 ± 1	-	27 ± 1	-	-
Treonina **	42 ± 1	24 ± 1	34 ± 1	37 ± 1	33 ± 1	31 ± 1
Alanina **	99 ± 1	29 ± 1	55 ± 1	34 ± 1	47 ± 1	75 ± 1
Valina **	-	8,0 ± 0,3	-	-	-	-
Metionina **	21 ± 1	17 ± 1	24 ± 1	15 ± 1	26 ± 1	19 ± 1
Lisina **	28 ± 1	14 ± 1	13 ± 1	12 ± 1	15 ± 1	-
Isoleucina **	-	12 ± 1	-	-	-	-
Leucina **	-	13 ± 1	14 ± 1	23 ± 1	11 ± 1	25 ± 1
Fenilalanina **	-	3,0 ± 0,1	5,0 ± 0,2	3,0 ± 0,1	4,8 ± 0,2	4,0 ± 0,1
Σ aminoácidos **	1076 ± 265	751 ± 79	1184 ± 173	512 ± 45	1294 ± 205	603 ± 70

FONTE: Adaptado de Alberti et al.(2016)

Nota: (*) g L⁻¹; (**) mg L⁻¹; (***) relação entre açúcares totais (glicose + frutose + sacarose) e acidez total; (-) não detectado.

A TABELA 3 diferencia a quantidade de compostos fenólicos (mg L⁻¹) e a capacidade antioxidante dos sucos elaborados nos três estádios de maturação. A concentração dos compostos voláteis está apresentada na TABELA 4.

TABELA 3 - COMPOSTOS FENÓLICOS (mg L⁻¹) E CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DO SUCO DE MAÇÃ ELABORADO COM FRUTAS EM TRÊS ESTÁGIOS DE MATURAÇÃO.

Análises	Verde		Maduro		Senescente	
	Gala	Fuji suprema	Gala	Fuji suprema	Gala	Fuji suprema
Suco de maçã						
Ácidos hidroxicinâmico	146 ± 2	79 ± 1	79 ± 1	47 ± 1	125 ± 2	40 ± 1
Flavonóides	187 ± 5	102 ± 4	157 ± 4	76 ± 6	192 ± 6	73 ± 4
Flavanóis	149 ± 1	59 ± 2	125 ± 1	42 ± 1	150 ± 1	29 ± 1
Flavonóis	14,5 ± 0,7	12,6 ± 0,5	11,3 ± 0,2	12,4 ± 0,4	13,7 ± 0,2	12,9 ± 0,4
Dihidrocalconas	17,6 ± 0,1	26,4 ± 0,1	18,7 ± 0,1	18,1 ± 0,1	18,2 ± 0,1	15,5 ± 0,1
Σ fenólicos	515 ± 2	279 ± 3	392 ± 4	194 ± 4	500 ± 5	171 ± 3
FRAP capacidade antioxidante (mmol L ⁻¹)	848 ± 21	601 ± 28	637 ± 12	527 ± 25	907 ± 24	358 ± 29
DPPH (mg L ⁻¹)	409 ± 1	654 ± 1	409 ± 1	825 ± 2	361 ± 1	822 ± 2

FONTE: Adaptado de Alberti et al.(2016)

TABELA 4 - CONCENTRAÇÃO DE VOLÁTEIS NO SUCO DE MAÇÃ DE ACORDO COM O ESTÁGIO DE MATURAÇÃO

Composto volátil [mg L ⁻¹]	Verde		Maduro		Senescente	
	Gala	Fuji suprema	Gala	Fuji suprema	Gala	Fuji suprema
Etanal	18 ± 0,7	17 ± 0,6	81 ± 3	18 ± 0,6	77 ± 3	20 ± 0,7
Etanoato de etila	0,5 ± 0,1	0,10 ± 0,01	12 ± 2	0,20 ± 0,01	10 ± 2	0,6 ± 0,1
Butanoato de etila	0,2 ± 0,1	-	3,7 ± 1,1	-	1,4 ± 0,4	-
Etanoato de butila	0,20 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,30 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,20 ± 0,01
Hexanona	-	-	1,7 ± 0,2	-	1,2 ± 0,1	-
3-metil butil etanoato	-	-	0,20 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,3 ± 0,1
2-heptanona	-	-	0,10 ± 0,01	-	0,10 ± 0,01	-
3-Metil-1-butanol	0,7 ± 0,1	1,0 ± 0,1	3,1 ± 0,3	6,2 ± 0,6	1,6 ± 0,1	7,3 ± 0,7
2-hexanol	-	-	-	-	-	-
Etanoato hexila	-	-	0,10 ± 0,01	-	0,10 ± 0,01	-
1-hexanol	-	0,50 ± 0,01	-	-	-	0,60 ± 0,01
2-Hidroxi propanoato de etila	9,2 ± 0,8	9,2 ± 0,8	37,7 ± 3,3	7,0 ± 0,6	25,0 ± 2,2	11,3 ± 1
Ácido butanóico	0,80 ± 0,01	-	0,60 ± 0,01	-	0,70 ± 0,01	-
Dietil butanodioato	3,6 ± 0,7	2,8 ± 0,5	0,7 ± 0,1	2,4 ± 0,4	2,8 ± 0,5	5 ± 1
Dodecanoato de etila	3,2 ± 1,4	4,9 ± 2,1	2,7 ± 1,1	4,9 ± 2,1	2,9 ± 1,2	4,2 ± 1,8
Ácido octanóico	-	0,5 ± 0,1	1,4 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,60 ± 0,01	3,3 ± 0,1
Total de voláteis	36 ± 0,4	36 ± 0,5	145 ± 0,8	40 ± 0,5	124 ± 0,7	52 ± 0,5

FONTE: Adaptado de Alberti et al. (2016)

É possível observar que os compostos químicos, com exceção dos açúcares, e quantidade de fenólicos dos sucos sofrem alteração com os diferentes estádios de maturação do fruto tendem a ter maior quantidade quando o suco é produzido com a maçã verde. Em contra partida, os compostos voláteis estão presentes em maior concentração quando o suco é produzido com o fruto no estágio maduro.

2.3 AROMA

O aroma é um dos mais importantes atributos de alimentos e bebidas que contribui para aceitação sensorial dos consumidores. O sabor, por sua vez, é a resposta integrada ao gosto e ao aroma, dada pela presença de numerosos compostos voláteis (SIMÕES et al., 2009).

A sensação do aroma é bem mais complexa e está baseada na composição de um grande número de compostos voláteis. O aroma de fruta, por exemplo, é o resultado da combinação de diversos compostos voláteis, mesmo que em baixas concentrações. Alguns compostos apresentam na ordem de partes por bilhão e, ainda assim, são capazes de influenciar as características do aroma (THOMAZINI, 1998). A TABELA 5 exhibe algumas classes de compostos voláteis e seus respectivos aromas (PINHEIRO, D. M.; PASTORE, 2003).

TABELA 5 - CLASSES DE COMPOSTOS DE AROMAS E SEUS LIMITES DE PERCEPÇÃO DE ODOR

Classe	Composto	Aroma	Limiar de percepção (ppb)
Alcóois	2-Metil-Butanol	fermentado, gorduroso fresco, éter	ND
	Trans-2-hexeno-1-ol	Fruta	400
Aldeídos	Acetaldeído	pungente, nota de noz, alcoólico quando diluído	15-120
	(S) 2-metil-butanal	pungente, fruta, fresco	ND
	Hexanal	fruta não amadurecida	4,5-5,0
	n-octanal	amargo, fruta cítrica	0,7
Ácidos	(S) ácido-2- metil-butanoico	fruta, doce	ND
Carboxílicos	(R) ácido-2-metil-butanoico	queijo, adocicado	ND
Éteres	Butanoato de etila	fruta remanescente de abacaxi	1
	Acetato de etila	éter, conhaque	5000
	Propionato de etila	fruta lembrando rum, doce	10
	Valerato de etila	forte, fruta, maçã	1,5-5,0
	Octanoato de etila	fruta, doce	15
	Dodecanoato de etila	gorduroso, oleoso, flora	2000

FONTE: PINHEIRO, D. M.; PASTORE (2003)

Na maçã, o perfil de aroma contém mais de 300 compostos voláteis, identificados por cromatografia gasosa e espectrometria de massa, incluindo principalmente ésteres, alcóois, aldeídos, cetonas e éteres. O grupo dos ésteres é considerado o mais importante na contribuição do aroma de maçã. O éster responsável pelo aroma da maçã é o etanoato de etila e o etanoato de butila remete ao aroma da maçã verde (DIXON; HEWETT, 2001).

O perfil de voláteis da fruta muda durante o seu desenvolvimento. Uma pequena quantidade desses compostos, com diferentes concentrações, determina o aroma característico de cada cultivar, sendo que alguns voláteis são encontrados em baixas concentrações, mas geram uma contribuição significativa ao aroma final (FELLMAN et al. 2000). A TABELA 6 exhibe alguns dos principais compostos voláteis da maçã e seus respectivos limites de percepção.

TABELA 6 - LIMITE DE PERCEPÇÃO (PPM) DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS VOLÁTEIS DA MAÇÃ

Composto volátil	Limiar de percepção (ppm)
Etanoato de Etila	45-9
Propanoato de etila	5×10^{-2} - 9×10^{-3}
Butanoato de Etila	3×10^{-2} - 8×10^{-3}
Acetato de isopentila	4×10^{-2} - 9×10^{-3}
Etanoato de Hexila	9×10^{-3} - 4×10^{-3}
Hexanal	8×10^{-3} - 4×10^{-3}
trans-2-Hexenal	8.5×10^{-2} - 1.7×10^{-2}
Etanol	40-16
Isobutanol	20-8
Butanol	2-0.8
Isopentanol	4-0.8
Hexanol	1.9-0.9

FONTE: Adaptado de BÖRJESSON et al. (1996)

São muitos os fatores que afetam a composição e concentração desses compostos voláteis: condições ambientais, variedade, grau de maturação da matéria-prima, etapas do processamento e condições de armazenamento. Esses fatores são importantes na qualidade do suco de maçã, pois o mesmo depende das características do sabor da fruta. Alguns dos principais compostos de aromas na maçã e os do suco encontrados na literatura estão apresentados na TABELA 7 (JANZANTTI, 1996; SIMÕES et al., 2009).

TABELA 7 - PRINCIPAIS COMPOSTOS VOLÁTEIS PRESENTES NA MAÇÃ E NO SUCO

Principais componentes		
Grupo	Maçã	Suco
Ésteres	2-Metil Butanoato de Butila	2-Metil Butanoato de Amila 2-Metil Butanoato de Butila
	2-Metil Butanoato de Etila	2-Metil Butanoato de Etila
	2-Metil Propanoato de Etila	2-Metil Butanoato de Hexila
	2-Metil-1-Propanol	2-Metil Butanoato de Metila
	Acetato de Butila	2-Metil Butanoato de Propila
	Acetato de Pentila	
	Acetato de Propila	
	Acetato Hexila	
	Butanoato de Butila	Butanoato de Butila
	Butanoato de Etila	Butanoato de Etila
	Butanoato de Hexila	Butanoato de Hexila
	Butanoato de Metila	Butanoato de Metila Butanoato de Propila
		Etanoato de Amila
	Etanoato de Etila	Etanoato de Butila Etanoato de Ciclo Hexila Etanoato de Hexila Etanoato de Isobutila
	Etil 2-Metilbutanoato	Etil 2-Metilbutanoato
	Hexanoato de Etila	Hexanoato de Etila
	Hexanoato de Hexila	Hexanoato de Hexila
	Hexil 2-Metilbutanoato	Hexanoato de Isoamila
	Hexanoato de Butila	Hexanoato de Metila
Hexanoato de Propila	Hexanoato de Propila	
Metil 2-Metilbutanoato	Octanoato de Isoamila	
Propanoato Hexila	Propanoato de Hexila	
Propionato de Butila	Propionato de Butila	
Aldeído	Hexanal	Hexanal
Álcool	Hexanol	
Ácido Carboxílico	Ácido Acético	

FONTE: Adaptado de SIMÕES et al. (2009)

Cada cultivar tem um perfil de voláteis característico, o qual é alterado durante os estádios de maturação, a maior quantidade de aroma é encontrada quando o fruto está no estágio maduro (ALBERTI et al., 2016). Braga et al. (2013), elaboraram uma tabela contendo os principais compostos voláteis em sucos produzidos a partir das cultivares Fuji e Gala, em diferentes estádios de maturação. A TABELA 8 TABELA 8 compara o perfil do suco produzido com maçãs maduras.

TABELA 8 - COMPOSIÇÃO DE AROMAS EM SUCOS ELABORADOS A PARTIR DO FRUTO MADURO COM AS CULTIVARES FUJI E GALA

Suco de maçã	Fuji	Gala
Compostos [mg L⁻¹]	Madura	Madura
Etanoato de Etila	0,17	12,04
Butanoato de Etila	0,02	3,70
Hexanoato de Etila	-	0,03
Etanoato de Butila	0,26	0,15
3-Metilbutil Etanoato	0,09	0,18
Etanoato de Hexila	-	0,12
2-Hidroxil Etil Propanoato	6,98	37,68
Decanoato de Etila	0,01	0,01
Butanoato de Etila	2,39	0,70
Dodecanoato de Etila	4,92	2,71
Etanal	17,76	81,05
Ácido Butanóico	-	0,62
Acido Octanóico	0,89	1,38
3-Metil 1-Butanol	6,25	3,12
Hexanona	-	1,67
2-Heptanona	0,03	0,08
2-Octanona	-	0,01

FONTE: Adaptado de BRAGA et al. (2013)

Bengtsson et al. (1989) analisaram a composição do aroma, proveniente da recuperação a partir do processo de pervaporação, com três diferentes soluções. Segundo os autores, os doze principais componentes do aroma da maçã, bem como algumas de suas propriedades, estão listados na TABELA 9.

TABELA 9 - PRINCIPAIS COMPONENTES VOLÁTEIS DA MAÇÃ E SUAS PROPRIEDADES FÍSICO QUÍMICAS

Propriedade	Componente	Composição da mistura		
		Concentração [ppm]	Temperatura de ebulição [°C]	Massa molecular
Alcoóis	Etanol	29,00	78,50	46
	Butanol	17,70	117,50	74
	Isopentanol	2,54	130,50	88
	Hexanol	3,82	157,30	102
Aldeídos	Hexanal	2,16	131,00	100
	Trans-2-Hexanal	0,68	128,00	98
Ésteres	Etanoato de Butila	1,41	126,50	116
	Etanoato de Isopentila	1,10	142,50	130
	Etanoato de Hexila	0,61	171,50	144
	Etil Butanoato	1,03	121,60	116
	Etil 2-metilbutanoato	0,13	131,30	130
	Butil Butanoato	0,25	166,60	144

FONTE: BENGTTSSON et al. (1989)

O aroma de maçã na indústria alimentícia

O aroma de maçã, seja natural ou sintético, está presente em diversos produtos industrializados com o sabor característico. Durante o processamento os alimentos são sujeitos à altas temperaturas, isso faz com que alguns compostos voláteis sejam degradados, logo, se faz necessário a adição de aromatizantes (PEREIRA et al., 2006). A

FIGURA 1 ilustra alguns produtos que utilizam aromas naturais e/ou artificiais de maçã.

Segundo a Lei nº 8.918, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas, o Artigo 18 define suco ou sumo como bebida não fermentada, não concentrada e não diluída, destinada ao consumo, obtida da fruta madura e sã, ou parte do vegetal de origem, por processamento tecnológico adequado, submetida a tratamento que assegure a sua

apresentação e conservação até o momento do consumo. É proibida a adição, em sucos, de aromas e corantes artificiais (BRASIL, 2009).

O suco pode ser adicionado de dióxido de carbono, podendo ser parcialmente desidratado ou concentrado. O suco que for parcialmente desidratado deverá ser denominado de suco concentrado. A designação integral será privativa do suco sem adição de açúcares e na sua concentração natural, sendo vedado o uso de tal designação para o suco reconstituído (BRASIL, 2009).

FIGURA 1- EXEMPLOS DE PRODUTOS QUE UTILIZAM AROMAS DE MAÇÃ, NATURAIS E/OU ARTIFICIAIS



FONTE: YAKULT¹; COCA COLA²; PEPSICO³ (2015)

Os Artigos 21 e 22, da lei nº 8.918, definem Néctar e Refresco, respectivamente. Néctar misto é a bebida obtida da diluição em água potável da mistura de partes comestíveis de vegetais, de seus extratos ou combinação de ambos, e adicionado de açúcares, destinada ao consumo direto. Refresco ou bebida de fruta ou de vegetal é a bebida não fermentada, obtida pela diluição, em água potável, do suco de fruta, polpa ou extrato vegetal de sua origem, com ou sem adição de açúcares. O refresco de maçã deverá conter no mínimo vinte por cento em volume em suco de maçã.

O principal mercado consumidor de aromas é a indústria de alimentos, seguida pela indústria de bebidas. Em alguns produtos a legislação permite o uso de aromatizantes artificiais. Porém, em outros casos, como no suco por exemplo, a adição somente é permitida em caso de aroma natural.

Outro fator importante é a crescente demanda por produtos mais saudáveis, com menor adição de produtos químicos. Assim, a utilização de bioaromas é uma

alternativa promissora para atender os consumidores que buscam uma alimentação saudável através de produtos naturais e funcionais.

2.4 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE SUCOS DE MAÇÃ

A fabricação do suco da fruta é uma alternativa para o aproveitamento de maçãs rejeitadas para o consumo *in natura*. O fluxograma de processo varia de acordo com o produto final, de maneira geral, as etapas preliminares são as mesmas. As etapas finais é que definem a classificação do suco (em pó, concentrado, reconstituído, por exemplo). A FIGURA 2 esquematiza as principais etapas da produção de suco de maçã clarificado (KEMPKA et al., 2013).

FIGURA 2 - ESQUEMA DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO SUCO DE MAÇÃ CLARIFICADO



FONTE: Adaptado por KEMPKA et al. (2013)

A primeira etapa consiste em higienizar e sanitizar as maçãs para eliminar os microrganismos presentes no fruto. Posteriormente as maçãs são trituradas e prensadas para que se possa obter o máximo de suco (GOMES et al., 2014).

O suco de maçã é rico em pectina e polissacarídeos e ainda contém polifenoloxidase, responsáveis pela sua turvação e escurecimento. Por esse motivo, a etapa de despectinização é essencial. A filtração separa os sólidos presentes no suco que será clarificado, a fim de evitar a turbidez indesejável e sedimentos no produto final. Faz-se, ainda, mais uma filtração para remover o excesso de gelatina, proveniente da clarificação (KEMPKA et al., 2013).

Para eliminar microrganismos e garantir a qualidade do produto, o suco passa por tratamentos térmicos, como a pasteurização. É nessa etapa em que muitos compostos do aroma são perdidos. Nesse caso, antes do produto ser destinado ao armazenamento, ocorre a adição dos aromas (ZEPKA et al., 2014).

2.5 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS (PSM)

Membrana, seja ela natural ou sintética, pode ser definida como uma barreira seletiva que separa duas fases, restringindo parte ou totalmente do transporte dos componentes presentes na solução.

Os processos que utilizam membranas sintéticas iniciaram por volta de 1970, como tentativa de imitar membranas naturais. Os PSM apresentam fluxo de permeado baixo, mas em contra partida, possuem algumas vantagens em relação aos processos de separação tradicionais, como baixo consumo energético, a seletividade é alta, apresentam facilidade no *scale-up*, o processo operacional é simples e em geral o investimento inicial é mais baixo (BÖRJESSON et al., 1996; HABERT et al., 2006).

A partir da década de 50 os PSM despertaram maior interesse na indústria, primeiramente com o objetivo de dessalinização da água e posteriormente em outras áreas de separação. Com o tempo a preparação das membranas foi evoluindo de maneira a aumentar a seletividade e permeabilidade. O desenvolvimento de membranas compostas permitiu a exploração comercial para a separação de

misturas gasosas, permeação de gases (PG), e líquidas, pervaporação (PV), (HABERT et al., 2006).

Em geral as membranas sintéticas são produzidas a partir de materiais poliméricos, mas os materiais inorgânicos começaram a disputar esse mercado. Embora o custo seja maior que as membranas produzidas a partir de polímeros, a vida útil é maior, apresentam mais facilidade na limpeza e ainda podem suportar condições de ambientes mais agressivos e maiores temperaturas (van den BERG; SMOLDERS, 1992).

A composição e maneira de produção de uma membrana depende da sua aplicação a ser destinada. A membrana utilizada determina a seletividade, e conseqüentemente, a aplicação do processo. Membranas hidrofílicas são utilizadas quando a água ou outros componentes hidrofílicos são requeridos. Utiliza-se membranas hidrofóbicas para recuperar componentes orgânicos (BÖRJESSON et al., 1996)

Podem ser classificadas como densas e porosas. As membranas são consideradas densas quando o transporte se dá a partir da dissolução e posterior difusão através do material que a constitui. Membranas porosas são assim classificadas quando o transporte ocorre em uma fase fluida que preenche os poros da mesma (van den BERG; SMOLDERS, 1992; HABERT et al., 2006)

De acordo com os materiais e formas de produção as membranas (densas e porosas) podem ainda ser subdivididas em membranas isotrópicas e anisotrópicas. Diferente das isotrópicas que apresentam as mesmas características ao longo de toda a espessura, as membranas anisotrópicas apresentam diferenças na estrutura. São constituídas por uma região fina (com poros ou não) chamada de pele, suportada em uma estrutura porosa. Quando essas regiões são produzidas por um único material é chamada de anisotrópica integral, caso sejam utilizados materiais diferentes a membrana é conhecida por anisotrópica composta (van den BERG; SMOLDERS, 1992).

Independentemente do tipo de membrana a seletividade e permeabilidade são parâmetros importantes a serem considerados. Para as membranas porosas, características como distribuição e tamanho de poros, espessura e porosidade superficial são aspectos relevantes. No caso das membranas densas o que deve ser analisado são as características físico-químicas entre o polímero e a solução a ser separada, e também, a espessura do filme. Em caso de membranas compostas,

deve-se levar em conta as características do material do suporte (HABERT et al., 2006).

Os processos que utilizam membranas porosas são baseados na diferença de tamanho das espécies e dos poros, o material de síntese não deve influenciar na separação. Por outro lado, nos processos que utilizam membranas densas um fator que tem muita importância é a natureza e estrutura da membrana, bem como a interação com a solução. Logo, a seletividade está associada à diferença de afinidade entre os componentes da solução e o polímero, e também, com a difusão no filme (HABERT et al. 2006).

Para membranas densas, independente da força motriz, o fluxo é sempre de natureza difusiva. Osmose inversa (OI), pervaporação (PV) e permeação de gases (PG), são exemplos de PSM utilizando membranas densas. A capacidade seletiva das membranas densas é medida através do fator de seletividade (α), representada pela Equação 2.1, ou através do fator de enriquecimento (β), Equação 2.2. O fator de seletividade é definido através da relação da composição dos componentes no permeado e sua relação na corrente de alimentação. Já, o fator de enriquecimento, é a relação entre a concentração da espécie mais permeável no permeado e na alimentação (HABERT et al., 2006; TRIFUNOVIĆ et al., 2006)

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

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

Onde, 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. Sendo, i o componente preferencialmente permeado e j o componente não preferencialmente permeado.

O fluxo de permeado (J), apresentado na Equação 2.3, é outro fator que deve ser monitorado. Representa a massa de permeado (M_p), em estado estacionário, por área de membrana (A_m) por tempo (Δt) (LIPNIZKI; HAUSMANN; et al., 1999; PEREIRA et al., 2006).

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

Pervaporação

A pervaporação é um processo de separação por membrana, em que os componentes de uma mistura líquida são fracionados seletivamente. A afinidade, entre o permeante e o polímero que constitui a membrana, e a mobilidade são os parâmetros que definem a seletividade (PEREIRA et al., 2006).

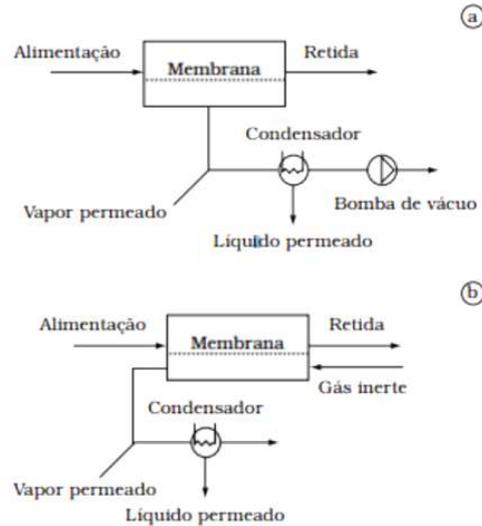
Inicialmente, a pervaporação foi estudada no início de 1950. Várias patentes foram obtidas, mas o processo não foi comercializado, pois as membranas de alto desempenho e módulos necessários para um processo comercialmente competitivo não estavam disponíveis na época (WIJMANS; BAKER, 1993).

A pervaporação se estabeleceu como uma das tecnologias de membranas mais promissoras. Podendo ser utilizada em uma grande variedade de aplicações, competindo muitas vezes com os processos convencionais, como destilação, extração líquido-líquido e adsorção (LIPNIZKI; FIELD; et al., 1999; MARTÍNEZ et al., 2014). Além do mais, a pervaporação vem sendo estudada como uma alternativa para a recuperação e concentração de compostos orgânicos voláteis de meios líquidos. Apresentando vantagens pela não utilização de solventes e a operação em condições amenas de temperatura e pressão, evitando a degradação de compostos sensíveis à alta temperatura (ASSIS et al., 2009).

O gradiente de potencial químico ($\Delta\mu_i$) é a força motriz para a pervaporação, o qual é obtido pela redução da pressão parcial no lado do permeado. Para isso, utiliza-se em geral duas técnicas, a aplicação de vácuo ou gás de arraste. A segunda técnica requer menos energia, em contrapartida, o fluxo é muito maior devido à adição do gás inerte. Em geral, a aplicação de vácuo é mais utilizada (VALLIERES; FAVRE, 2004).

Como pode ser visto na FIGURA 3, o produto é obtido na forma de vapor em ambas as técnicas, sendo necessário utilizar um condensador para a obtenção do produto líquido (ASSIS et al., 2009).

FIGURA 3- ESQUEMA DE PERVAPORAÇÃO A VÁCUO (A) E POR GÁS DE ARRASTE (B).



FONTE: ASSIS et al. (2009)

Alguns parâmetros importantes são: temperatura, pressão, concentração e espessura da membrana (BODDEKER, 1990):

- **Temperatura:** Esse é um parâmetro muito importante, pois exerce influência em todo o processo, não apenas na alimentação, mas também em pontos intermediários entre a entrada e retirada do produto final. A temperatura, por afetar as propriedades dos componentes, influencia na solubilidade e difusividade dos permeantes. Além disso, devido ao aumento no grau de agitação das moléculas, influencia também a interação entre os componentes. Por essa mesma razão, o fluxo de permeado é afetado pelo aumento de temperatura, consequentemente aumentando o coeficiente de transferência de massa.
- **Pressão:** O efeito da pressão sobre o desempenho pervaporação é ditado pela magnitude das pressões de vapor encontradas, e também, pela diferença de pressão de vapor entre eles. A pervaporação pode favorecer o mais ou o menos volátil dos componentes de alimentação de líquido.
- **Espessura da membrana:** A espessura da membrana é medida seca, antes do inchamento. O fluxo de permeado é inversamente

proporcional à espessura da membrana. Porém, o aumento do fluxo pode, muitas vezes, reduzir a seletividade.

- Concentração: Refere-se à concentração do produto desejado, em geral aquele que está em menor quantidade na solução. Dois aspectos devem ser levados em conta, a atividade e a solubilidade do componente.

A pervaporação apresenta fluxos baixos quando comparado a outros métodos de separação com membranas, como osmose inversa, por exemplo. Porém, exibe alta seletividade, sendo altamente indicado para misturas diluídas. Além do mais, a pervaporação é bastante prática na separação de misturas azeotrópicas (APTEL et al., 1976; PEREIRA et al., 2006; MAFI et al., 2013).

No processamento físico de sucos de frutas pode ocorrer perdas de compostos de aroma, o que resulta numa diminuição indesejável da qualidade do produto final. Durante o tratamento térmico tanto a intensidade como o caráter de aroma são alterados por conta da temperatura elevada. Na década de 80, com desenvolvimento de membranas organofílicas, a pervaporação para separação de aromas em meios líquidos despertou interesse em diversos autores, principalmente pela oportunidade de recuperar os aromas com qualidade, devido as baixas condições operacionais (BAUDOT et al., 1999; HORNYÁK et al., 2014).

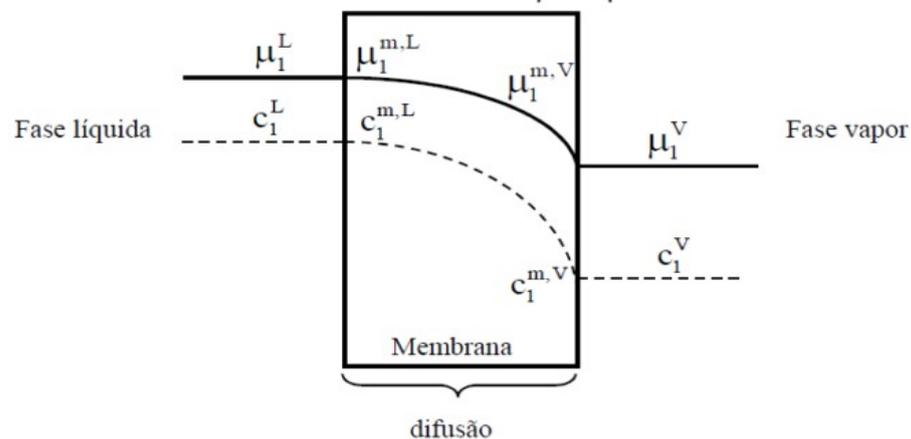
Membranas de pervaporação devem ter uma espessura proporcional ao desempenho, não representar uma resistência técnica para retirada do permeado e ter estabilidade dimensional em condições de inchaço (BODDEKER, 1990).

Para racionalizar os efeitos observados na pervaporação, utiliza-se um modelo de difusão adaptada ou uma abordagem termodinâmica estatística. A permeabilidade da membrana é uma função da solubilidade e da difusividade dos permeados. A solubilidade refere-se a concentração de permeante no lado da alimentação da membrana. A concentração de permeante é governada por adsorção a partir da fase de vapor e a difusividade é dependente da concentração. Em pervaporação de multicomponentes a solubilidade e a difusividade são dependentes, sendo necessária a incorporação de parâmetros de interação (BODDEKER, 1990).

2.6 ANÁLISE MATEMÁTICA

O modelo que mais se aplica em pervaporação é o mecanismo de solução/difusão. Nesse mecanismo, ocorre uma solução seletiva na interface da membrana. Os componentes se difundem através da membrana, sob um gradiente de potencial químico, sendo recuperados no lado do permeado. A FIGURA 4 ilustra o fenômeno que ocorre.

FIGURA 4 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO TRANSPORTE DE MASSA PELA MEMBRANA.



FONTE: Adaptado por WIJMANS; BAKER (1995)

A solução do componente está relacionada com as propriedades termodinâmicas, relação entre soluto/membrana. Enquanto que a difusão está relacionada com a característica da molécula, como o tamanho e forma, por exemplo. A recuperação no lado do permeado é considerada rápida, oferecendo pouca resistência à transferência global. Em geral, essa etapa é desconsiderada nos cálculos, considera-se apenas a resistência na fase líquida e na membrana.

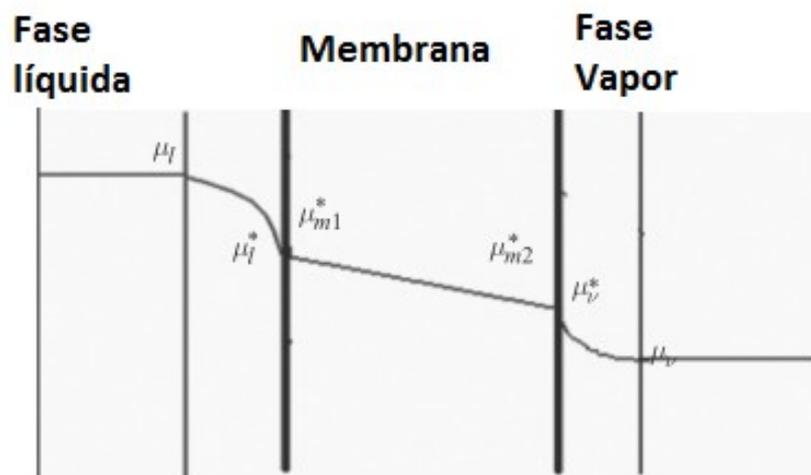
Ghoreyshi et al. (2008) utilizaram o modelo das resistências em série considerando o gradiente de potencial químico como a força motriz, levando em conta a resistência no lado do permeado. Ou seja, a resistência total à transferência de massa é definida como a soma das resistências do líquido, da membrana e do vapor.

Tomando como base as considerações de Ghoreyshi et al. (2008):

- A permeabilidade (coeficiente de transporte) na membrana é considerada constante devido ao sistema ser diluído;
- O processo é assumido como sendo isotérmico;
- A pressão através da membrana é considerada constante e igual a pressão de fase líquida;
- Assume-se que, na interface membrana/líquido e membrana/vapor, o equilíbrio termodinâmico é estabelecido instantaneamente.

FIGURA 5 mostra esquematicamente o processo, considerando todas as resistências ao transporte, no qual os potenciais químicos nas fases e interfaces foram claramente demonstrados.

FIGURA 5 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO APRESENTANDO A FORÇA MOTRIZ DO PROCESSO DE TRANSPORTE.



FONTE: Adaptado por GHOREYSHI et al. (2008)

O fluxo molar e resistência na fase líquida, do componente *i*, podem ser calculados pelas Equações 2.4 e 2.5, respectivamente.

$$N_{il} = k_l(\mu_{il} - \mu^{*il}) \quad 2.4$$

$$R_{liq} = \frac{\Delta\mu_{il}}{N_{il}} = \frac{1}{k_l} \quad 2.5$$

As Equações 2.6 e 2.7 representam, nessa ordem, o fluxo e a resistência na membrana.

$$N_{im} = \frac{L_m}{t} (\mu^{*i,m1} - \mu^{*i,m2}) \quad 2.6$$

$$R_{mem} = \frac{\Delta\mu_{im}}{N_{im}} = \frac{t}{L_m} \quad 2.7$$

Para o cálculo na fase vapor, utiliza-se as equações 2.8 e 2.9.

$$N_{iv} = k_v(\mu^{*iv} - \mu_{iv}) \quad 2.8$$

$$R_{vap} = \frac{\Delta\mu_{iv}}{N_{iv}} = \frac{1}{k_v} \quad 2.9$$

As Equações 2.10 e 2.11 representam o fluxo e a resistência global do processo.

$$N_{it} = \frac{\Delta\mu_{it}}{R_t} \quad 2.10$$

$$R_t = \sum R = \frac{1}{k_l} + \frac{t}{L_m} + \frac{1}{k_v} = \frac{1}{K^0} \quad 2.11$$

De acordo com a última consideração, na qual o equilíbrio termodinâmico ocorre instantaneamente nas interfaces, pode-se obter as Equações 2.12 e 2.13.

$$\mu^{*il} = \mu^{*i,m1} \quad 2.12$$

$$\mu^{*iv} = \mu^{*i,m2} \quad 2.13$$

Assim, a Equação 2.14 representa a simplificação para o cálculo do fluxo global.

$$N_{it} = \frac{\Delta\mu_{it}}{R_t} = \frac{\mu_{il} - \mu_{iv}}{R_t} \quad 2.14$$

Onde:

- N fluxo molar [$\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$];
- k coeficiente de transferência de massa [$\text{m}^2 \text{h mol}^{-1}$];
- μ potencial químico;
- R resistência à transferência de massa [$\text{m}^2 \text{h mol}^{-1}$];
- L coeficiente de transferência de massa [$\text{m}^2 \text{h mol}^{-1}$];
- t espessura da membrana [m];
- K^0 inverso das resistências ou o coeficiente global de transferência [$\text{m}^2 \text{h mol}^{-1}$]

Os índices representam:

- i componente
- l fase líquida
- v fase vapor
- m membrana
- t total

Segundo a termodinâmica clássica a definição de potencial químico, em uma fase α , pode ser dada pela Equação 2.15 (LIPNIZKI; FIELD; et al., 1999).

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i,ref} + RT \ln a_{i\alpha} + \int_{p_{ref}}^p \vartheta_i dp - \int_{T_{ref}}^T S_i dT \quad 2.15$$

Onde:

- $\mu_{i,ref}$ é o potencial químico no estado de referência;
- R a constante universal dos gases;
- T temperatura absoluta;
- $a_{i\alpha}$ a atividade do componente permeante;
- ϑ_i o volume molar;
- S_i a entropia [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]

Assumindo temperatura constante durante o processo, é possível obter a Equação 2.16.

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i,ref} + RT \ln a_{i\alpha} + \vartheta_i(p - p_{ref}) \quad 2.16$$

Em alguns casos o terceiro termo ($\vartheta_i (p-p_{ref})$) é muito menor que o segundo ($RT \ln a_{i\alpha}$), podendo ser negligenciado.

A atividade pode ser definida pela Equação 2.17, onde f é a fugacidade do componente, da qual se obtém as Equações 2.18 (atividade do componente i na fase líquida (a_{il}), igual ao coeficiente de atividade (γ_i) vezes a fração do componente i na fase líquida (x_i) e 2.19 (atividade do componente i na fase vapor (a_{iv}) definida como o produto da fração do componente na fase vapor (y_i), pelo coeficiente de fugacidade (φ_i) e a razão da pressão total do sistema (P) pela pressão de saturação do componente i (p_i^{sat})) nos possibilitam obter a Equação 2.19.

$$a_i = \frac{f_i}{f_{ref}} \quad 2.17$$

$$a_{il} = \gamma_{il} \cdot x_i \quad 2.18$$

$$a_{iv} = y_i \cdot \varphi_i \frac{P}{p_i^{sat}} \quad 2.19$$

$$\mu_{il} - \mu_{iv} = RT \ln \frac{\gamma_{il} x_i p_i^{sat}}{y_i \varphi_i P} \quad 2.20$$

O coeficiente de atividade da fase líquida pode ser obtido na literatura, ou estimado por modelos como UNIFAC. Sabendo que a pressão no permeado é baixa, pode-se considerar comportamento de gás ideal, assume-se a fugacidade igual a 1. Combinando as Equações 2.10 e 2.20, englobando as constantes R e T , tem-se a Equação 2.21.

$$N_i = K^0 \ln \frac{\gamma_{il} x_i p_i^{sat}}{y_i P} = \frac{\Delta \mu_{it}}{R_t} \quad 2.21$$

2.7 ESTUDOS SOBRE A MAÇÃ E APLICAÇÕES DE PERVAPORAÇÃO PARA RECUPERAÇÃO DE AROMAS

O aroma da maçã é estudado por diversos autores, devido sua importância no ramo alimentício. Simões et al. (2009), elaboraram uma revisão dos principais componentes de aroma presentes na maçã, suco e sidra. Esse estudo identificou um avanço na identificação e quantificação dos compostos voláteis, possibilitando o conhecimento do momento da formação dos principais compostos que geram impactos sensoriais positivos.

O processamento e armazenamento implica em alterações no perfil aromático do fruto ou, até mesmo, do produto processado. Nessa linha de raciocínio, Janzantti (1996), avaliou a composição da maçã Fuji e também, o efeito do processamento e armazenamento na composição de voláteis do suco clarificado.

A maturação e a variedade do fruto são alguns fatores importantes para as características do aroma. Braga et al. (2013), avaliaram as diferenças entre sucos e bebidas fermentadas, elaborados com duas cultivares de maçãs (Fuji e Gala) em diferentes estágios de maturação.

A pervaporação vem sendo muito estudada, principalmente, devido ao avanço tecnológico na fabricação de membranas. O desenvolvimento de membranas, que possibilita maior seletividade e, também, o aumento no fluxo de permeado, faz com que o processo seja mais interessante para a indústria. Como por exemplo:

- Baudot et al. (1999), utilizaram uma solução, contendo Diacetil, Acetato de Etila, Tiobutanato de metila e Decalactona, na temperatura de 30°C, para avaliar a influência da pressão (250 e 2000 Pa) no permeado em três diferentes membranas (Polidimetilsiloxano (PDMS) PDMS-1070, PDMS 1060 e Poliéter e Poliamida (PEBA)). As seletividades dos compostos são altamente dependentes da variação da pressão. Foi possível perceber que a presença do Acetato de Etila

diminuiu o fluxo de água, enquanto que a presença do Diacetil não afetou o fluxo quando comparado à água pura.

- Trifunovic et al. (2006), investigaram a influência dos principais parâmetros do processo na pervaporação, afim de otimizar o processo, visando *scale-up*. O objetivo deste estudo foi investigar os aspectos de pervaporação do projeto do módulo, utilizando uma versão modificada de uma ferramenta de simulação de pervaporação existente para a recuperação do aroma. Ao aplicar a simulação com quatro compostos aromáticos, dois álcoois e dois ésteres, investigou-se a influência dos principais parâmetros de projeto de processo e módulo sobre o desempenho de um único módulo. Os resultados da simulação mostram que a modelagem detalhada do comportamento de um único módulo é um aspecto importante da otimização do desempenho da planta de pervaporação.
- Trifunovic e Trägardh (2006), variaram a membrana, para estudar a pervaporação de soluções de alcoóis e ésteres. Neste estudo foi investigado o efeito da estrutura da membrana sobre as limitações de transferência de massa na pervaporação hidrofóbica de soluções aquosas diluídas. Utilizaram-se três membranas hidrofóbicas com Polioctilmetilsiloxano (POMS) como camada ativa. As membranas estudadas variaram em relação à espessura da camada ativa e à natureza e características geométricas da camada de suporte: polieterimida (PEI) ou poliacrilonitrilo (PAN). A membrana com o suporte PEI apresentou uma maior redução na força motriz do que as membranas com o suporte PAN. Contudo, a seletividade em relação à mistura de alimentação, a membrana com o suporte PEI era superior.
- Ghoreyshi et al. (2008), desenvolveram um modelo matemático baseado nas resistências em séries. Considerando o gradiente de potencial químico como força motriz e a resistência total à transferência de massa definida como a soma das resistências do líquido, da membrana e do vapor.
- Mafi et al. (2013) utilizaram mistura binária de Acetato de Isopentila e n-Hexanol para obter um modelo matemático que

representasse a pervaporação em uma membrana PDMS. O efeito da concentração e temperatura foi avaliado.

- Martínez et al. (2014) avaliaram a recuperação do aroma proveniente do suco da fervura do caranguejo marrom por pervaporação, utilizando a membrana PERVAP™ 4060. Duas temperaturas, 25 e 40 °C, foram estudadas. Os fatores de enriquecimento para alguns dos compostos voláteis foram muito inferiores aos obtidos em soluções diluídas aquosas modelo.
- Dawiec et al. (2015) realizaram o estudo de três diferentes modelos matemáticos, para uma solução modelo multicomponente. Além da influência da concentração, a temperatura também foi avaliada e os resultados experimentais foram comparados com os teóricos. Os três modelos diferentes foram utilizados para os dados, obtendo-se os valores dos coeficientes de determinação que variam entre 0,73 e 0,98. A influência de ambos, temperatura e concentração no parâmetro modelo foi determinada e os fatores de separação de sorção foram comparados com os resultados experimentais de pervaporação.
- Weschenfelder et al. (2015), utilizaram uma solução real, proveniente do processamento do café solúvel, para avaliar a recuperação de aromas por pervaporação, tendo como base oito dos principais componentes do aroma do café. Experimentos de pervaporação foram realizados com uma membrana PDMS. O efeito da vazão de alimentação, temperatura e pressão no permeado foram analisados. Os fenômenos de polarização de concentração não foram identificados. O efeito da temperatura mostrou um bom acordo com a equação não linear de Arrhenius. A pressão do permeado seguiu o comportamento do modelo de solução-difusão.

Alguns autores estudaram a pervaporação para a recuperação do aroma de maçã.

Bengtsson et al. (1989), avaliaram a pervaporação, utilizando uma membrana (PDMS) e três diferentes soluções:

- Aroma condensado proveniente do concentrado por Evaporação;

- Suco concentrado por Osmose Inversa;
- Solução sintética com doze componentes simulando suco de maçã (alcoóis, aldeídos e ésteres).

O intuito desses autores foi avaliar a viabilidade do processo para a recuperação de aromas. O experimento foi satisfatório, exceto para a solução concentrada por Osmose Inversa, que atingiu valores a baixo do esperado.

Börjesson et al. (1996), fizeram um estudo comparando a performance de seis diferentes membranas: três diferentes PDMS (PDMS-1060, PDMS-1070, PDMS PT-1100), duas POMS (POMS-PEI, POMS-PVDF) e uma PEBA. Para os ensaios foi utilizada uma solução, preparada com dez compostos (alcoóis, aldeídos e ésteres), tendo como base o perfil de voláteis do suco de maçã produzido com a cultivar *Granny Smith*. Os autores concluíram que a pervaporação é uma técnica promissora, entretanto, a composição final é diferente da alimentação, alterando as características da solução final. Comparando os resultados as melhores membranas foram PDMS-PT1100, POMS-PEI e POMS-PVDF.

Olsson e Trägårdh (1999), estudaram a membrana POMS-PEI, avaliando a influência da composição e velocidade de alimentação. Utilizou-se uma solução sintética. Os autores concluíram que a velocidade da alimentação não afetou significativamente a recuperação dos alcoóis, e também, para esse grupo funcional, a resistência à transferência de massa é maior na membrana. Para os ésteres, a resistência maior foi observada na camada limite da alimentação.

Hornyák et al. (2014), avaliaram o efeito da temperatura e velocidade em três soluções sintéticas com diferentes concentrações, em uma membrana PERVAP-1060, produzida por *Sulzer Chemtech*. A membrana estudada apresentou aplicabilidade, mas o autor propõe maiores estudos para analisar a viabilidade econômica e a otimização dos parâmetros operacionais.

O trabalho de Pereira et al. (2005), apresentou uma revisão sobre a recuperação de aromas de frutas por pervaporação. Os autores concluem que a pervaporação claramente é uma tecnologia promissora. Até o presente trabalho, aproximadamente setenta compostos diferentes já haviam sido estudados. A membrana PDMS é a mais estudada, porém, apresenta grande fluxo de água, o que acarreta em um aumento do custo de condensação do permeado. A maioria dos estudos conduzem soluções binárias, porém, sabe-se que a influência dos diversos componentes afeta a interação e conseqüentemente o processo.

Analisando a literatura é possível concluir que há necessidade do uso de soluções reais, em novos experimentos, para avaliar o real comportamento e poder atingir a escala industrial.

3 MATERIAL E MÉTODOS

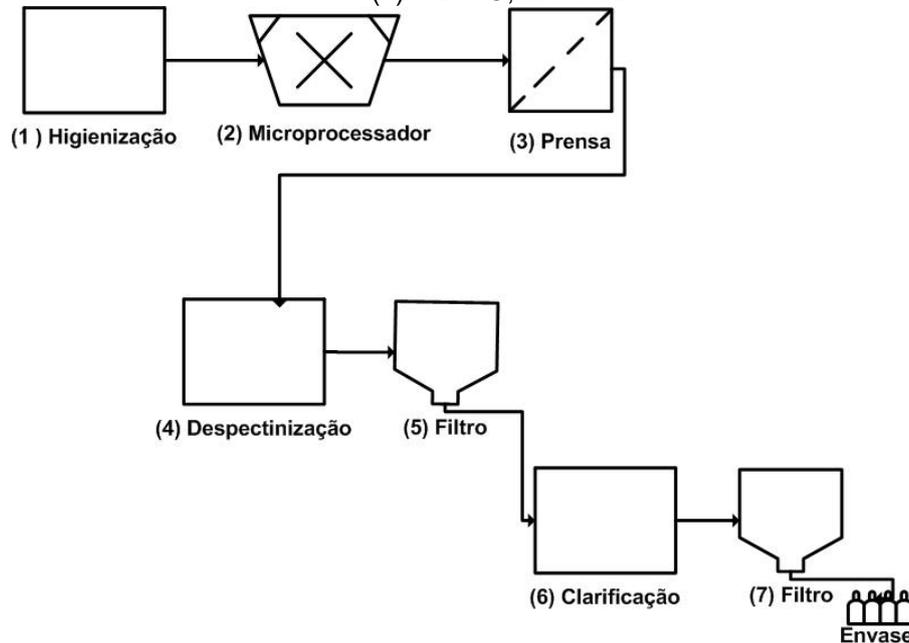
Neste capítulo serão apresentados os métodos utilizados para a recuperação do aroma do suco de maçã, Gala e Fuji, por pervaporação, comparando três diferentes temperaturas e duas condições distintas de pressão, em regime permanente.

3.1 SUCO DE MAÇÃ

Maças das cultivares Gala (20 kg) e Fuji (20 kg) provenientes de São Joaquim (SC), foram adquiridas na Central Estadual de Abastecimento (CEASA) em Curitiba (PR). O suco de maçã clarificado foi processado na Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Alimentos.

O estágio de maturação das frutas foi determinado pelo teste de iodo-amido, a fim de se utilizar frutas em estágio maduro (3,5-4,5), tendo em vista que esse é o estágio em que há maior quantidade de aroma, conforme apresentado na TABELA 4. A FIGURA 6 mostra um esquema do fluxograma da parte experimental para obtenção do suco de maçã.

FIGURA 6 - ESQUEMA DO PROCESSAMENTO DO SUCO DE MAÇÃ. (1) HIGIENIZAÇÃO, (2) MICROPROCESSADOR, (3) PRENSA, (4) DESPECTINIZAÇÃO, (5) FILTRO, (6) CLARIFICAÇÃO, (7) FILTRO, ENVASE



Os frutos foram selecionados, limpos e sanitizados com solução de hipoclorito de sódio, em concentração de 100 mg L^{-1} , durante 5 minutos, todo o processo ocorre em imersão de 3 a 4 °C. Em seguida, fez-se o enxague com água potável para eliminar o excesso de sanitizante.

As maçãs foram fragmentadas em um microprocessador (Metvisa, Brusque, SC, Brasil), acondicionadas em embalagens de tela de polietileno, empilhadas e submetidas a uma pressão de $3,0 \text{ kgf cm}^{-2}$ durante 5 minutos (Hoppe Ind. Ltda, Gravataí, RS, Brasil).

A enzima pectinase (Pectinex 3XL, Novozymes, Paraná, Brasil) foi adicionada ao mosto em proporção de $3,0 \text{ mL/hL}$ (2 h, 25 °C). O sobrenadante separado por trasfega e filtrado em papel filtro.

Em seguida, adicionou-se gelatina (7 g hL^{-1}) ao suco para clarificação e após a reação a frio (30 min a 10 °C) o suco foi filtrado em papel filtro. Para retirar o excesso de gelatina adicionou-se uma concentração de 40 g hL^{-1} de bentonita previamente ativada e após a reação de 2 h a frio o suco foi novamente filtrado, acondicionado em embalagens de 1 L e congelado (-18 °C) para os experimentos e análises posteriores (CARVALHO et al., 2011).

3.2 MEMBRANA

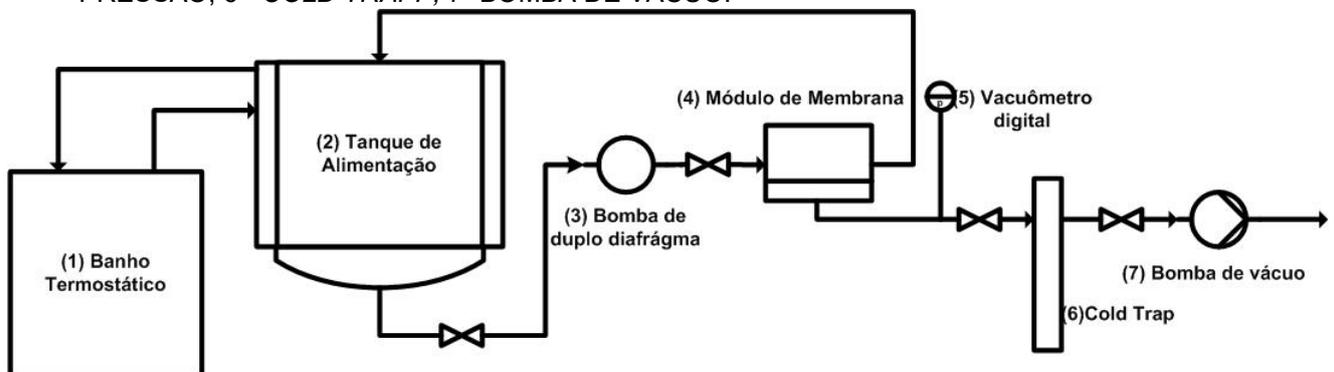
Para os experimentos de pervaporação foi utilizada uma folha plana de membrana hidrofóbica polimérica, com uma camada funcional de polidimetilsiloxano (PDMS), adquirida na empresa Pervatech BV (Holanda), e material de suporte de polietileno tereftalato (PET). A membrana foi cortada em círculos de 8 cm de diâmetro, fornecendo uma área de membrana efetiva de 50 cm², com uma espessura de 3 µm.

A membrana PDMS é uma das mais estudada fornecendo bons resultados na recuperação de aromas de frutas por pervaporação.

3.3 UNIDADE DE PERVAPORAÇÃO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O equipamento utilizado foi desenvolvido na Universidade Federal do Paraná (UFPR), no Laboratório de Emulsões (EMULTEC) e está esquematizado na FIGURA 7. Toda a unidade, inclusive as tubulações, foram construídas em aço inoxidável AISI 316.

FIGURA 7 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO APARATO EXPERIMENTAL DE PERVAPORAÇÃO. 1 - BANHO TERMOSTÁTICO; 2 - TANQUE DE ALIMENTAÇÃO; 3 - BOMBA DE DUPLO DIAFRAGMA; 4 - MÓDULO DE MEMBRANAS; 5 - MEDIDOR DE PRESSÃO; 6 - COLD TRAPP; 7 - BOMBA DE VÁCUO.



A unidade consiste em um tanque de alimentação encamisado de 4 L de capacidade (2). A temperatura de alimentação é controlada pela água proveniente

do banho termostático (*Quimis* Brasil) (1), uma bomba de duplo diafragma de deslocamento positivo (Bomax, Brasil) (3) com controle de vazão que conduz a alimentação até o módulo de pervaporação (4), uma bomba de vácuo (Edwards, modelo RV12, Reino Unido) (7), um vacuômetro digital (Modelo VDR-920, Instrutherm, Brasil) (5) e um *cold trap* (modelo Corning, EUA) (6) imerso em nitrogênio líquido (-196°C).

3.3.1 Condicionamento da membrana

Antes de iniciar os ensaios de pervaporação com o suco, foi realizado o condicionamento da membrana PDMS. Para isto, um volume de 3,5 L de água deionizada foi circulado na unidade experimental, com temperatura de 30 °C, vácuo de 800 Pa e vazão de 1,5 L min⁻¹, durante o período de doze horas. Foi assumido que para doze horas a membrana seria entumecida e o estado estacionário seria alcançado (WESCHENFELDER et al., 2015).

O condicionamento da membrana é uma fase obrigatória para operação em estado estacionário. Após esta etapa, os ensaios de pervaporação foram realizados.

3.3.2 Procedimento experimental

Com a intenção de avaliar o comportamento da pervaporação dos sucos de maçãs e os efeitos das condições operacionais, foram realizados testes preliminares usando o suco clarificado da maçã Gala. Após alguns ensaios preliminares para a padronização da alimentação, com base no rendimento de uma caixa (20 kg), cerca de 40%, e o número total de experimentos a serem realizadas o suco foi diluído na proporção de 1:6. O suco diluído das duas cultivares de maçã foram caracterizados quanto a densidade, Densímetro digital - AntonPaar DMA 4500 ME, pH, pHmetro digital - PG-1800 - GEHAKA, e °Brix: Refratômetro Biobrix.

Primeiramente, foram realizados testes preliminares em duplicata das condições operacionais que seriam estudadas, conforme a TABELA 10:

TABELA 10 - CONDIÇÕES OPERACIONAIS ESTUDADAS NOS TESTES PRELIMINARES

Vazão 1,5 L min ⁻¹	
Pressão (kPa)	Temperatura (°C)
1	20
1	30
1	40
2	20
2	30
2	40

Para realizar os ensaios de pervaporação, ligava-se o banho termostático na temperatura desejada e a bomba de vácuo, enquanto a solução era preparada. Alimentava-se, então, 4 L do suco no tanque, a bomba diafragma era acionada e as válvulas abertas para que se pudesse iniciar os ensaios. Com o vacuômetro digital, acoplado na saída do módulo de pervaporação, media-se a pressão para regular manualmente com o auxílio da válvula agulha até o vácuo desejado.

Durante a primeira hora o sistema operava em regime transiente, portanto, foram analisados os resultados após uma hora de corrida. Devido ao grande volume da solução utilizado na alimentação comparado a pequena quantidade de permeado recuperada, a concentração da alimentação foi assumida como constante. Para evitar o aumento da pressão do sistema a cada uma hora o *cold-trap* era trocado, as amostras eram descongeladas e a massa medida por uma balança digital para cálculo do fluxo conforme Equação 2.3, a seguir.

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

As amostras, após quatro horas de experimento, eram armazenadas em *vials* e congeladas para as análises cromatográficas. Amostras da alimentação também foram coletadas para cálculo do fator de enriquecimento (β) conforme a Equação 2.2, e também, para o cálculo dos coeficientes individuais de transferência de massa, Equação 2.21.

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

$$N_i = K^0 \ln \frac{\gamma_i x_i p_i^{sat}}{y_i P} = \frac{\Delta \mu_{it}}{R_t} \quad 2.21$$

3.4 ANÁLISES DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS

Amostras de 6 mL, da alimentação e do permeado, foram colocadas em frascos de vidro de 20 mL. Adicionou-se 50 μ L de padrão interno (ácido heptanóico). Antes da injeção, as amostras foram mantidas a 60 °C por 10 minutos sob agitação no forno do injetor automático (Cromatógrafo a Gás Young Lin Instrument, Anyang, Korea). A captura dos compostos foi feita por *headspace* direto, de acordo com o método descrito por Pietrowski et al. (2012). A análise de compostos aromáticos foi feita por cromatografia a gás, situado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTPFR, campus de Ponta Grossa, (*Young Lin Instrument* - YL 6100 GC, Anyang, Korea) equipado com detector por ionização de chama (FID) e coluna capilar (30 m x 25 mm, 0,25 μ m de espessura e filme ZB-WAX; *Phenomenex*, CA, EUA). A temperatura de injeção foi 220 °C e a temperatura de detecção foi de 230 °C. O gás de arraste foi nitrogênio, com um fluxo de 2,5 mL min⁻¹, e a técnica de injeção foi *Split* 1:1,2. As condições de análise foram programadas com uma temperatura inicial de 40 °C por 5 minutos, com um aumento de 10 °C min⁻¹ até 150 °C, mantendo esta temperatura por 10 minutos. A temperatura foi então aumentada por 10 °C min⁻¹ até 200 °C por 5 minutos e aumentada em 10 °C min⁻¹ até 220 °C, onde foi mantida por 16 minutos. O método de injeção automática do CG foi usado com um volume de 1500 μ L.

Os compostos etanal, etanoato de etila, propanoato de etila, 3 metil butanoato de etila, etanoato de propila, etanoato de isobutila, butanoato de etila, etanoato de butila, hexanona, acetato de isopentila, 2-heptanona, 3-metil-1-butanol, 2-hexanol, etanoato de hexila, 2-octanona, 3-hexanoato de etila, 1-hexanol, 2 hidróxiopropanoato de etila, octanoato de etila, decanoato de etila, 2 fenil etanol,

ácido butanóico e dodecanoato de etila foram os padrões utilizados e a identificação e quantificação foi realizada, em duplicata, por comparação nos tempos de retenção e curva de calibração de padrões (PIETROWSKI et al., 2012).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da recuperação dos principais compostos do aroma do suco de maçã, bem como, a influência das variáveis do processo de pervaporação em regime permanente.

4.1 TESTES PRELIMINARES

A vazão volumétrica de alimentação foi medida experimentalmente, em triplicata, coletando a amostra durante 30 segundos e medindo o volume em uma proveta de 50 mL. Para os ensaios, fixou-se o valor intermediário de $1,5 \text{ L min}^{-1}$, com base nos trabalhos realizados anteriormente na unidade por Weschenfelder et al. (2015), evitando-se, assim, trabalhar nos limites da bomba. Por essa mesma razão, utilizou-se vácuo máximo de 1 kPa no lado do permeado. O número de Reynolds foi calculado considerando os parâmetros da água pura para as condições operacionais, resultando em $Re = 500$. Com base nos estudos realizados por Olsson e Tragardh (1999), observou-se que o coeficiente de transferência de massa não aumenta consideravelmente para Reynolds maiores que 200 e até 1000.

Nesta etapa, obteve-se a massa de permeado em três temperaturas (20 °C, 30 °C e 40 °C) para a mesma pressão de 1 kPa, calculou-se, então, o fluxo global nas três condições, o mesmo foi repetido para a pressão de 2 kPa, nas temperaturas de 30 e 40 °C. A TABELA 11 apresenta o fluxo global de permeado para as pressões de 1 e 2 kPa em função das três temperaturas.

TABELA 11 - FLUXO GLOBAL DE PERMEADO, PARA PRESSÃO DE 1KPA, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

T [°C]	Fluxo [$\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$]	
	1 kPa	2 kPa
20	$0,60 \pm 0,02$	-
30	$1,19 \pm 0,04$	$0,95 \pm 0,02$
40	$1,73 \pm 0,05$	$1,16 \pm 0,03$

Observou-se que o aumento da temperatura resultou em maiores fluxos globais, ressaltando a importância dessa variável no processo. Pode-se observar ainda que, na condição de menor pressão, 1 kPa, o fluxo mássico de permeado a 20 °C é baixo, 0,6 kg m⁻² h⁻¹, devido à capacidade do módulo. Assim, optou-se por trabalhar nas condições de 30 °C e 40 °C. Verificou-se que, como já predito na literatura, o aumento da pressão no lado do permeado provoca uma diminuição no fluxo global de permeado.

Em resultados de fluxo global houve pouca diferença de 30 °C e 1 kPa para 40 °C e 2 kPa, sendo necessário estudar qual a melhor opção, aumentar a temperatura diminui o custo em relação a redução da pressão, mas temperaturas mais baixas favorecem a qualidade do produto.

4.2 EXPERIMENTOS DE PERVAPORAÇÃO

As análises que foram realizadas para a caracterização da solução de alimentação, para as duas cultivares nas temperaturas de operação, resultaram em uma densidade na faixa de 0,992 a 1,002 g cm⁻³; o pH em torno de 4,1 e sólidos solúveis 1,33 °Brix

Com as análises cromatográficas foi possível identificar os principais componentes presentes nas amostras (alimentação e permeado), apresentados na TABELA 12.

TABELA 12 - COMPOSTOS VOLÁTEIS IDENTIFICADOS NAS AMOSTRAS DE ALIMENTAÇÃO E PERMEADO

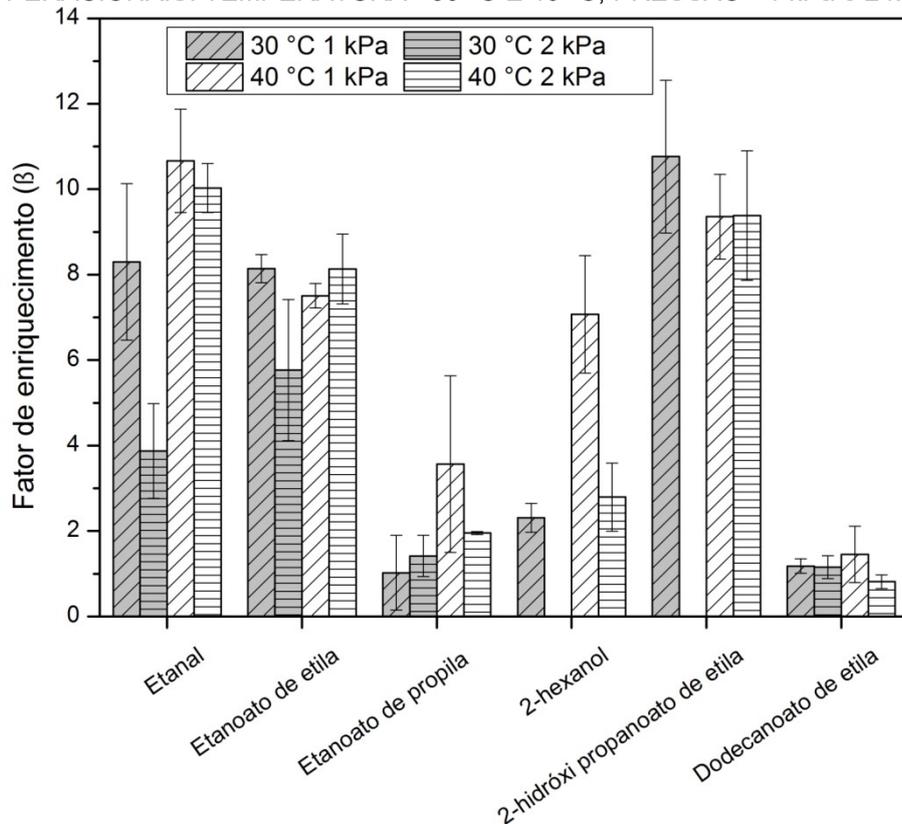
Compostos voláteis	
Gala	Fuji
Etanal	Etanal
Etanoato de etila	Etanoato de etila
Etanoato de propila	Etanoato de propila
2-hexanol	2-heptanona
2-hydroxi propanoato de etila	2-hexanol
Dodecanoato de etila	2-hydroxi propanoato de etila
	Ácido butanóico
	Dodecanoato de etila

Os componentes etanoato de butila, acetato de isopentila, octanoato de etila, hexanona e 2-octanona, foram detectados no permeado das duas cultivares, porém não houve detecção nas amostras de alimentação. Pode-se concluir que houve concentração desses compostos.

4.2.1 Fator de enriquecimento (β) - Gala

O fator de enriquecimento (β), Equação 2.2, com os respectivos desvios padrões, para os seis compostos encontrados no suco da Gala, nas condições estudadas de temperatura e pressão, estão ilustrados na FIGURA 8.

FIGURA 8 - FATOR DE ENRIQUECIMENTO PARA A GALA NAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS: TEMPERATURA - 30 °C E 40 °C; PRESSÃO - 1 kPa e 2 kPa



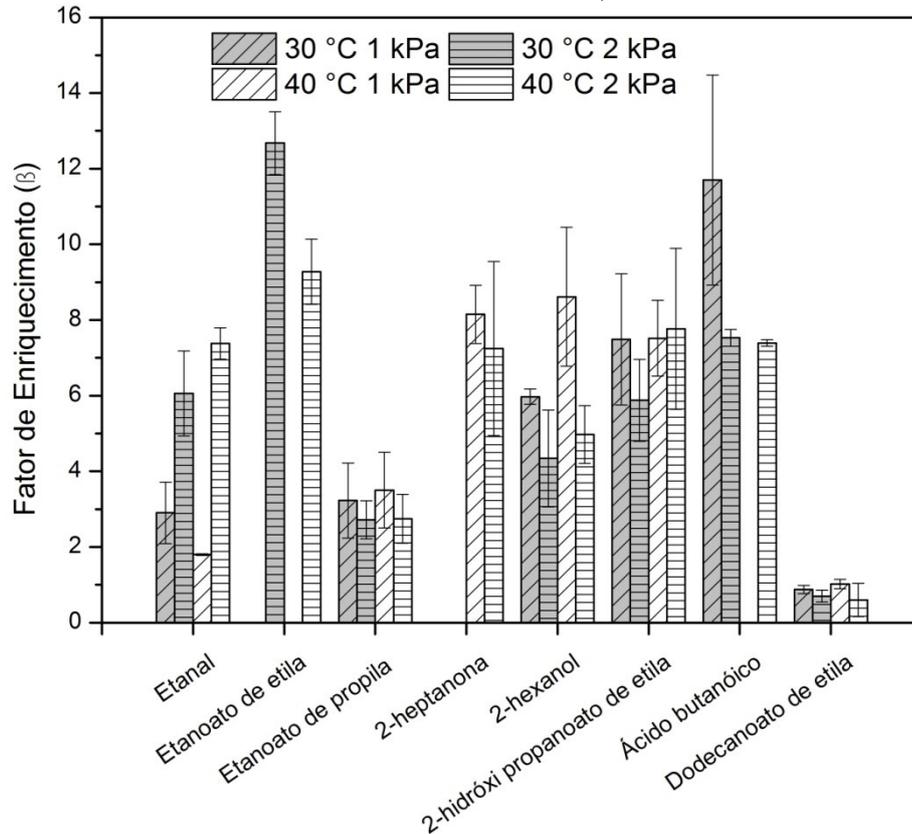
O comportamento esperado é o aumento do fluxo individual de cada composto a temperaturas mais altas e pressões mais baixas, no entanto, isto foi observado apenas para etanal e 2 - hexanol, exceto para a condição mais amena,

30 °C e 2 kPa, que não houve nenhuma recuperação de 2 - hexanol. O etanoato de etila foi recuperado sob todas as condições e não se observou grande influência da temperatura ou pressão. No entanto, nota-se que para a condição a mais branda, de 30 °C e 2 kPa, a recuperação foi um pouco inferior. A recuperação para o dodecanoato de etila não foi influenciada pela temperatura ou pressão. O maior fator de enriquecimento para etanoato de propila ocorreu na condição de temperatura mais alta e pressão baixa, não existiu muita diferença nas outras condições estudadas. Para o 2-hidroxi propanoato de etila a recuperação foi mais elevada a temperatura de 30 °C e 1 kPa comparando com os experimentos realizados na temperatura de 40 °C, no entanto, não houve nenhuma recuperação na condição de 30 °C e 2 kPa.

4.2.2 Fator de enriquecimento (β), Fuji

O fator de enriquecimento (β), FIGURA 9, foi calculado para a pervaporação do suco de Fuji, em todas as condições de operação, para os oito componentes identificados.

FIGURA 9 - FATOR DE ENRIQUECIMENTO PARA FUJI NAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS: TEMPERATURA - 30 °C E 40 °C; PRESSÃO - 1 kPa e 2 kPa



O 2-hexanol foi o composto que mais se aproximou do comportamento teórico para esta cultivar. Para o etanal, a recuperação foi maior nos casos em que a pressão é mais alta, seguindo um comportamento inverso ao esperado, enquanto que a temperatura não exerceu grande influencia. Weschenfelder et al. (2015) também encontraram um comportamento inverso para este composto. Para ésteres o etanoato de propila, 2- hidroxí propanoato de etila e dodecanoato de etila, a concentração não variou muito com a mudança da temperatura ou pressão. O etanoato de etila também fugiu à regra, porque a recuperação foi observada apenas em condições de alta pressão. Para 2-heptanona a recuperação só foi observada a 40 °C. O ácido butanóico teve uma recuperação maior quando permeado a 30 °C e 1 kPa.

4.2.3 Coeficiente de Transferência de Massa

Com a Equação 2.21 foi possível calcular o coeficiente de transferência de massa de cada um dos componentes identificados, tanto na alimentação quanto no permeado. Para isso, dados como pressão de saturação, massa molecular e coeficiente de atividade devem ser conhecidos. Esses valores foram obtidos através do Software Aspen Plus 8.4, utilizando o modelo UNIFAC, estão representados na TABELA 13. Os coeficientes globais de transferência de massa, para cada componente, estão na TABELA 14 para a cultivar Gala e na TABELA 15 para a maçã Fuji. Estes valores são referentes à transferência de massa de cada componente, levando em conta todas as resistências do processo, para a solução real.

TABELA 13 - PROPRIEDADES DOS COMPONENTES IDENTIFICADOS: MASSA MOLECULAR (MM), PONTO DE BOLHA (PB) [°C], PRESSÃO DE SATURAÇÃO (P sat) [Pa] E COEFICIENTE DE ATIVIDADE EM DILUIÇÃO INFINITA (γ).

Composto	MM	PB	P sat 30°C	P sat 40°C	γ 30°C	γ 40°C
Etanal	44,05	21,00	143460,00	200710,00	6,88	6,79
Etanoato de etila	88,11	77,06	16341,00	25451,00	83,93	79,08
Etanoato de propila	102,13	101,50	5717,50	9434,30	238,76	221,86
2-heptanona	114,9	151,03	700,00	1300,00	710,60	668,62
2-hexanol	102,17	139,25	549,00	1050,00	386,23	356,32
2-hidróxi propanoato de etila	118,1	154,50	400,00	700,00	16,44	16,28
Ácido butanóico	88,11	163,27	200,00	400,00	24,15	23,51
Dodecanoato de etila	228,37	266,85	107,58	274,03	212,80	172,16

TABELA 14 - COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA (K^0) PARA SUCO DE MAÇÃ GALA NAS DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Composto	$K^0 \cdot 10^3 [m^2 h mol^{-1}]$			
	40°C 1 kPa	40°C 02 kPa	30°C 1 kPa	30°C 2 kPa
Etanal	3,56	3,30	2,09	1,28
Etanoato de etila	2,48	3,36	1,09	0,82
Etanoato de propila	1,06	1,15	0,21	0,20
2-heptanona	-	-	-	-
2-hexanol	0,24	0,32	0,06	0,16
2-hidróxi propanoato de etila	2,61	3,20	0,79	2,09
Ácido butanóico	-	1,72	-	-
Dodecanoato de etila	0,02	0,02	0,01	0,01

TABELA 15 - COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA (K^0) PARA SUCO DE MAÇÃ FUJI NAS DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Composto	$K^0 \cdot 10^3 [m^2 h mol^{-1}]$			
	40°C 1 kPa	40°C 2 kPa	30°C 1 kPa	30°C 2 kPa
Etanal	1,60	2,71	0,85	1,12
Etanoato de etila	-	1,24	-	0,24
Etanoato de propila	2,15	2,05	2,46	1,49
2-heptanona	0,01	0,01	-	-
2-hexanol	0,10	0,28	0,05	0,07
2-hidróxi propanoato de etila	4,22	1,94	1,12	0,83
Ácido butanóico	-	1,95	1,36	0,97
Dodecanoato de etila	0,01	0,03	0,01	0,01

Observou-se uma similaridade no comportamento entre o fator de enriquecimento e o coeficiente de transferência de massa. Comparando os resultados encontrados na pervaporação do suco da Gala e da Fuji existe uma diferença na concentração dos componentes encontrados. A permeabilidade depende de vários fatores tais como a estrutura química, tamanho molecular, a hidrofobicidade, a interação com os outros componentes e o material da membrana, além dos já mencionados acima, a pressão de vapor e o coeficiente de atividade. É possível observar que o etanal teve maior difusividade na membrana, pois em geral, é o componente que tem maiores valores dos coeficientes de transferência de massa. Este comportamento pode estar relacionado com o fato do etanal ser o composto que tem uma massa molecular menor. Seguindo a mesma linha, o dodecanoato de etila, que é o componente de maior massa molecular, apresentou os menores valores de coeficientes de transferência de massa.

Pode-se observar que, de maneira geral, os componentes não mantiveram um padrão de permeabilidade quando a cultivar foi alterada, demonstrando que foram grandemente influenciados pela composição da alimentação. Esse comportamento pode ser justificado pela interação entre os componentes presentes em cada alimentação, afinal existe diferença na composição do suco de cada cultivar.

Braga et al. (2013) estudaram a variação do perfil aromático ao longo dos estádios de maturação das maçãs Gala, Lisgala e Fuji. Os compostos mais representativos nas concentrações foram etanal, 2 hidróxi propanoato de etila e

etanoato de etila. Estes componentes também apresentaram quantidades significativas presentes no estudo da pervaporação.

4.2.4 Recuperação total de compostos voláteis

Analisando a quantidade total de compostos voláteis presentes na alimentação e no permeado foi possível calcular a recuperação total desses componentes. O resultado está ilustrado na TABELA 16.

TABELA 16 - RECUPERAÇÃO TOTAL DE COMPOSTOS VOLÁTEIS

	% Recuperação COV	
	Gala	Fuji
40°C 1 kPa	367,83±21,10	359,56±21,61
40°C 2 kPa	204,68 ±3,80	281,28±31,41
30°C 1 kPa	158,23±29,51	345,30±22,82
30°C 2 kPa	153,72±39,51	280,47±37,57

Nota-se, que de maneira geral há uma boa recuperação de voláteis em todas as condições testadas. A Gala teve maior recuperação na temperatura de 40 °C e 1 kPa. A Fuji apresentou melhores resultados para a condição de 1 kPa. Observa-se, também, que a influência da variação de temperatura é mais significativa para a Gala, enquanto que a Fuji teve maior influência da pressão.

4.2.5 Comparação com os resultados encontrados na literatura

Com base na TABELA 17 é possível observar que a pervaporação segue um padrão de recuperação para grupos funcionais, quando se trabalha apenas com compostos voláteis. Os ésteres apresentam maiores fatores de enriquecimento, enquanto que os alcoóis têm os menores valores, os aldeídos têm fatores de enriquecimento intermediários. Quando a pervaporação é feita com a solução natural esse comportamento é afetado e não se observa essa tendência em relação ao grupo funcional.

TABELA 17 - RESULTADOS DA LITERATURA PARA RECUPERAÇÃO DO AROMA DE MAÇÃ POR PERVAPORAÇÃO

Autor	Amostra	Membrana	Fator de Enriquecimento (FE)	Coefficiente de Transferência de massa (K)
(BENGTSSON et al., 1989)	Solução de 12 compostos: 6 Ésteres 2 Aldeídos 4 Alcoóis Condensado de aroma Permeado de Osmose Inversa	-	Maiores valores para os ésteres, aldeídos valores intermediários e os alcoóis tiveram menores Fator de enriquecimento	-
(BÖRJESSON et al., 1996)	Solução de 10 compostos: 5 Ésteres 1 Aldeído 4 Alcoóis	PDMS 1060 PDMS 1070 PDMS PT 11100 POMS PEI POMS PVDF PEBA	Maiores valores para os ésteres, aldeído valor intermediário e os alcoóis tiveram menores Fator de enriquecimento	Maiores valores para os ésteres, aldeído valor intermediário e os alcoóis tiveram menores K
(OLSSON; TRÄGÅRDH, 1999)	Solução de 10 compostos: 5 Ésteres 1 Aldeído 4 Alcoóis	POMS PEI	Maiores valores para os ésteres, aldeído valor intermediário e os alcoóis tiveram menores Fator de enriquecimento	Menores valores para os ésteres, aldeído valor intermediário e os alcoóis tiveram maiores K

5 CONCLUSÃO

Com o estudo realizado da recuperação de aromas provenientes do suco de duas cultivares, Gala e Fuji, através do processo de pervaporação, utilizando uma membrana densa hidrofóbica PDMS e a unidade de pervaporação projetada e validada em estudos anteriores, as seguintes conclusões foram encontradas:

A recuperação e concentração de compostos voláteis por pervaporação utilizando uma solução natural, o suco de maçã, ocorreu de maneira satisfatória.

Em relação ao efeito da temperatura, foi observado que o fluxo global aumentou, o mesmo comportamento foi observado com a diminuição da pressão.

Observou-se a concentração de cinco compostos (Etanoato de butila, Acetato de isopentila, Octanoato de etila, Hexanona e 2-Octanona) que apresentaram concentração abaixo do limite de detecção quando analisados na alimentação e que puderam ser detectados no permeado.

A pervaporação do suco Fuji apresentou oito componentes na alimentação e no permeado, dos vinte e três compostos analisados. Enquanto que a pervaporação do suco da Gala apresentou seis compostos na alimentação e no permeado. O fator de enriquecimento foi calculado individualmente para cada componente. Com exceção do dodecanoato de etila, que foi o composto que apresentou o menor fator de enriquecimento, todos os outros se mostraram bastante sensíveis com a alteração da composição, devido à mudança da cultivar. O mesmo comportamento foi observado quando se analisou os coeficientes de transferência de massa de cada um. O etanal é o menor componente dentre todos os analisados e apresentou maior coeficiente de transferência de massa.

Ao analisar o total de voláteis presentes foi possível perceber que houve concentração em todos os casos estudados, sendo que a maior recuperação foi para a maior temperatura (40 °C). O suco da maçã Fuji foi mais sensível às alterações de pressão.

A caracterização do suco apresentou uma diferença pequena entre as cultivares, porém, a alteração na alimentação resultou em coeficientes de transferência de massa distintos quando analisando os mesmos compostos. Sabe-se que, além dos parâmetros estudados, o perfil químico pode variar com diversos outros fatores, como quantidade de fenólicos ou minerais por exemplo, o que

justifica a diferença na alimentação. Os resultados ressaltaram a importância de estudar soluções reais e avaliar como se comportam os compostos voláteis na presença de outros componentes.

REFERÊNCIAS

ABPM. Associação Brasileira dos Produtores de Maçã. Disponível em: <www.abpm.org.br>. Acesso em: 20/10/2015.

ALBERTI, A.; MACHADO DOS SANTOS, T. P.; FERREIRA ZIELINSKI, A. A.; et al. Impact on chemical profile in apple juice and cider made from unripe, ripe and senescent dessert varieties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 65, p. 436–443, 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0023643815301390>>. .

APTTEL, P.; CHALLARD, N.; CUNY, J.; NEEL, J. Application of the pervaporation process to separate azeotropic mixtures. **Journal of Membrane Science**, v. 1, p. 271–287, 1976. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738800822723>>. .

ASSIS, A. V. R.; SARAIVA, S. H.; MATTA, V. M. DA; BIZZO, H. R.; CABRAL, L. M. C. Recuperação dos componentes do aroma da bebida de café por pervaporação. **Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 1–10, 2009.

BAUDOT, A.; SOUCHON, I.; MARIN, M. Total permeate pressure influence on the selectivity of the pervaporation of aroma compounds. **Journal of Membrane Science**, v. 158, n. 1-2, p. 167–185, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738899000186>>. .

BENGTSSON, E.; TRAGARDH, G.; HALLSTROM, B. Recovery and concentration of apple juice aroma compounds by pervaporation. **Journal of food engineering**, v. 10, n. 1989, p. 65–71, 1989. Disponível em: <<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Recovery+and+Concentration+of+Apple+Juice+Aroma+Compounds+by+Pervaporation#0>>. .

BERG, G. B VAN DEN; SMOLDERS, C. A. Diffusional phenomena processes * in membrane separation. **Transport**, v. 73, p. 103–118, 1992.

BNDES. Fruticultura: A produção de maçã no Brasil. **Informativo Técnico Seagri**, v. 2, p. 1–12, 2010. Disponível em: <<https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2534>>. .

BODDEKER, K. W. Terminology in pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 51, n. 3, p. 259–272, 1990.

BÖRJESSON, J.; KARLSSON, H. O. E.; TRÄGÅRDH, G. Pervaporation of a

model apple juice aroma solution: Comparison of membrane performance. **Journal of Membrane Science**, v. 119, n. 2, p. 229–239, 1996.

BRAGA, C. M.; ZIELINSKI, A. A. F.; SILVA, K. M. DA; et al. Classification of juices and fermented beverages made from unripe, ripe and senescent apples based on the aromatic profile using chemometrics. **Food chemistry**, v. 141, n. 2, p. 967–74, 2013. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23790875>>. .

BRASIL. Presidência da República. Decreto nº 6.871, de 04 de junho de 2009. Regulamenta a Lei nº 8.918 de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. **Diário oficial da República Federativa do Brasil**, 2009. Brasília.

COCA COLA. Coca --Cola Foundations. Disponível em: <<http://www.cocacola.com.br/>>. Acesso em: 5/11/2015.

DAWIEC, A.; WITEK-KROWIAK, A.; PODSTAWCZYK, D.; POKOMEDA, K. Mathematical modeling of sorption step in pervaporative aroma compounds recovery from the multicomponent solution. **Chemical Engineering Science**, v. 129, p. 78–90, 2015. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2015.02.036>>. .

DIXON, J.; HEWETT, E. W. Temperature of hypoxic treatment alters volatile composition of juice from “Fuji” and “Royal Gala” apples. **Postharvest Biology and Technology**, v. 22, n. 1, p. 71–83, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925521400001599>>. .

FELLMAN, J. K.; MILLER, T. W.; MATTINSON, D. S.; MATTHEIS, J. P. Factors that influence biosynthesis of volatile flavor compounds in apple fruits. **HortScience**, v. 35, n. 6, p. 1026–1033, 2000.

GHOZEYSHI, A. A.; JAHANSHAHI, M.; PEYVANDI, K. Modeling of volatile organic compounds removal from water by pervaporation process. **Desalination**, v. 222, n. 1-3, p. 410–418, 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916407007965>>. .

GOMES, T. A.; FILHO, M. R. S.; ZIELINSKI, A. A. F.; PIETROWSKI, G. DE A. M.; NOGUEIRA, A. Microbial Levels in Apple Must and Their Association with Fruit Selection, Washing and Sanitization. **Journal of Food Safety**, v. 34, n. 2, p. 141–149, 2014. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/jfs.12107>>. .

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. 2006.

HORNYÁK, L.; HORNYÁK-HOLCZMAN, Á. N.; MÁRKI, E.; VATAI, G.

Recovery of aroma compounds from model solution by pervaporation membrane. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, v. 58, n. 1, p. 15, 2014. Disponível em: <<http://www.pp.bme.hu/ch/article/view/7123>>. .

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <www.ibge.gov>. Acesso em: 14/11/2015.

JANZANTTI, N. S. Composição de voláteis de maçãs do cultivar Fuji. Efeito do processamento e do armazenamento na composição de voláteis de suco clarificado de maçãs Fuji. , 1996. Campinas, SP.

KEMPKA, A. P.; PRESTES, R. C.; ALVIERO, T. Clarificação de suco de maçã de dois cultivares utilizando tratamento enzimático e colágeno hidrolisado. , , n. 49, p. 137–146, 2013.

LIPNIZKI, F.; FIELD, R. W.; TEN, P.-K. Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics. **Journal of Membrane Science**, v. 153, n. 2, p. 183–210, 1999.

LIPNIZKI, F.; HAUSMANN, S.; TEN, P.-K.; FIELD, R. W.; LAUFENBERG, G. Organophilic pervaporation: prospects and performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 73, n. 2, p. 113–129, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894799000248>>. .

MAFI, A.; RAISI, A.; AROUJALIAN, A. Computational fluid dynamics modeling of mass transfer for aroma compounds recovery from aqueous solutions by hydrophobic pervaporation. **Journal of Food Engineering**, v. 119, n. 1, p. 46–55, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.04.031>>. .

MARTÍNEZ, R.; SANZ, M. T.; BELTRÁN, S. Pervaporation investigation of recovery of volatile compounds from brown crab boiling juice. **Food science and technology international = Ciencia y tecnología de los alimentos internacional**, v. 20, n. 7, p. 511–26, 2014. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23897977>>. .

OLSSON, J.; TRÄGÅRDH, G. Influence of feed flow velocity on pervaporative aroma recovery from a model solution of apple juice aroma compounds. **Journal of Food Engineering**, v. 39, n. 1, p. 107–115, 1999.

PEPSICO. PEPSICO DO BRASIL. Disponível em: <www.pepsico.com.br>. Acesso em: 5/11/2015.

PEREIRA, C. C.; RIBEIRO, C. P.; NOBREGA, R.; BORGES, C. P.

Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices. **Journal of Membrane Science**, v. 274, n. 1-2, p. 1–23, 2006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738805007489>>. .

PEREIRA, C. C.; RUFINO, J. R. M.; HABERT, A. C.; et al. Aroma compounds recovery of tropical fruit juice by pervaporation: Membrane material selection and process evaluation. **Journal of Food Engineering**, v. 66, p. 77–87, 2005.

PIETROWSKI, G. D. A. M.; SANTOS, C. M. E. DOS; SAUER, E.; WOSIACKI, G.; NOGUEIRA, A. Influence of fermentation with hanseniaspora sp. yeast on the volatile profile of fermented apple. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 39, p. 9815–9821, 2012.

PINHEIRO, D. M.; PASTORE, G. M. Produção biotecnológica de compostos de aromas. In: FRANCO, M. R. B. Aroma e sabor de alimentos: temas atuais. , 2003. São Paulo.

SIMÕES, D. R. S.; WASZCZYNSKYJ, N.; WOSIACKI, G. Aromas Em Maçãs , Suco E Sidra : Revisão. **B. Ceppa**, v. 27, n. 1, p. 153–172, 2009.

THOMAZINI, M. Compostos voláteis de sucos provenientes da fruta e da polpa congeladas de umbu. , 1998. Campinas, SP.

TRIFUNOVIĆ, O.; LIPNIZKI, F.; TRÄGÅRDH, G. The influence of process parameters on aroma recovery by hydrophobic pervaporation. **Desalination**, v. 189, n. March 2005, p. 1–12, 2006.

TRIFUNOVIĆ, O.; TRÄGÅRDH, G. Mass transport of aliphatic alcohols and esters through hydrophobic pervaporation membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 50, n. 1, p. 51–61, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586605003576>>. .

USDA. United States Department of Agriculture. Disponível em: <www.usda.gov>. Acesso em: 15/11/2015.

VALLIERES, C.; FAVRE, E. Vacuum versus sweeping gas operation for binary mixtures separation by dense membrane processes. **Journal of Membrane Science**, v. 244, n. 1-2, p. 17–23, 2004.

WAPA. World Production Apple and pears 2015. Disponível em: <<http://www.wapa-association.org/>>. Acesso em: 1/1/2016.

WESCHENFELDER, T. A.; LANTIN, P.; VIEGAS, M. C.; CASTILHOS, F. DE; SCHEER, A. DE P. Concentration of aroma compounds from an industrial solution of

soluble coffee by pervaporation process. **Journal of Food Engineering**, v. 159, p. 57–65, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S026087741500117X>>. .

WIJMANS, J. G.; BAKER, R. W. A simple predictive treatment of the permeation process in pervaporation☆. **Journal of Membrane Science**, v. 79, n. 1, p. 101–113, 1993. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037673889385021N>>. .

WIJMANS, J. G.; BAKER, R. W. The solution-diffusion model: a review. **Journal of Membrane Science**, v. 107, n. 1-2, p. 1–21, 1995.

YAKULT. Yakult Foundations. Disponível em: <<http://www.yakult.com.br/yakult/>>. Acesso em: 5/11/2015.

ZEPKA, L. Q.; GARRUTI, D. S.; SAMPAIO, K. L.; MERCADANTE, A. Z.; SILVA, M. A. A P. DA. Aroma compounds derived from the thermal degradation of carotenoids in a cashew apple juice model. **Food Research International**, v. 56, p. 108–114, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2013.12.015>>. .