

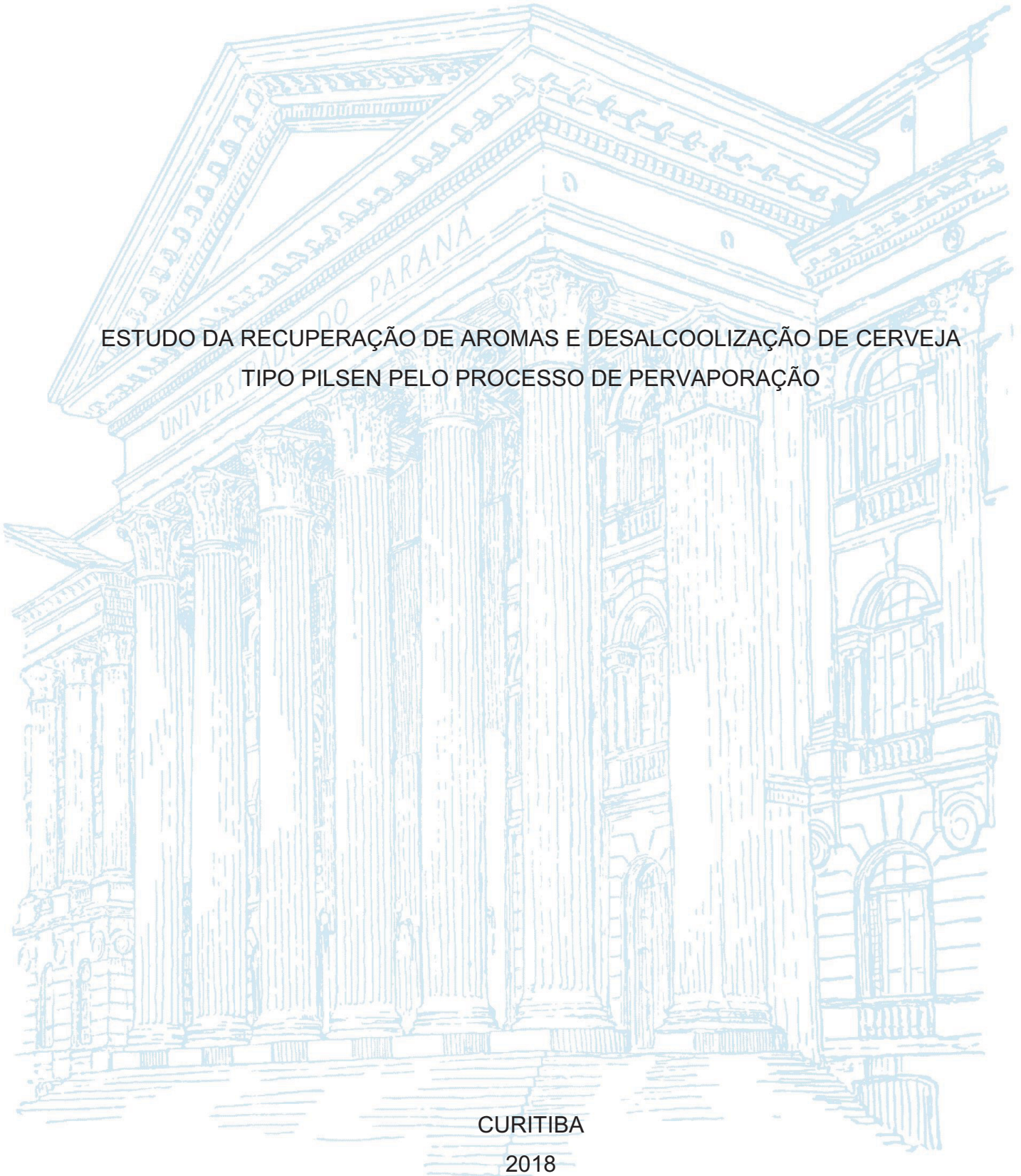
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

KLAYTON MARCEL PRESTES ALVES

ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DE AROMAS E DESALCOOLIZAÇÃO DE CERVEJA  
TIPO PILSEN PELO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO

CURITIBA

2018



KLAYTON MARCEL PRESTES ALVES

ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DE AROMAS E DESALCOOLIZAÇÃO DE CERVEJA  
TIPO PILSEN PELO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Agnes de Paula Scheer

CURITIBA  
2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

A474e

Alves, Klayton Marcel Prestes

Estudo da recuperação de aromas e desalcoolização de cerveja tipo pilsen pelo processo de pervaporação / Klayton Marcel Prestes Alves. – Curitiba, 2018.

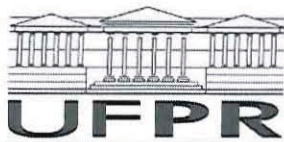
Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, 2018.

Orientadora: Agnes de Paula Scheer.

1. Cerveja- Sabor e aroma. 2. Álcool. 3. Separação por membranas. I. Universidade Federal do Paraná. II. Scheer, Agnes de Paula. III. Título.

CDD: 338.4766342

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE  
ALIMENTOS

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **KLAYTON MARCEL PRESTES ALVES** intitulada: **ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DE AROMAS E DESALCOOLIZAÇÃO DE CERVEJA TIPO PILSEN PELO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 05 de Outubro de 2018.

  
AGNES DE PAULA SCHEER

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

  
THIAGO ANDRE WESCHENFELDER

Avaliador Externo (URI)



VITOR RENAN DA SILVA

Avaliador Interno (UFPR)

*Aos meus pais, por terem  
acreditado no poder transformador da  
educação na vida de seu filho.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a meu bom Deus por tudo. Pelo dom da vida. Pela oportunidade que me deu. Por ter me estendido a mão quando quis largar de tudo. Pelas pessoas que colocou no meu caminho, para que meu sonho pudesse se tornar realidade.

Ao meu pai, Jamilson, pelo seu exemplo de superação na vida. Por ter colocado minha educação como prioridade e por ter me viajado milhas comigo para realizar minhas tarefas. E não menos importante, por ter me dado a ideia deste trabalho, mesmo que involuntariamente.

À minha mãe, Marcia, por todo o amor e carinho dado. Pelos momentos sofridos juntos nos quais não sabia o que fazer, mas só sua presença já bastava. Por ter me apoiado em toda a minha trajetória.

Ao meu irmão, Willian, pelo suporte oferecido, especialmente em relação aos computadores. Pela surpreendente paciência demonstrada. Pela admiração, que, com certeza, é recíproca.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pelo fomento oferecido no mestrado, sem o qual, eu não poderia realiza-lo.

À Universidade Federal do Paraná, pela honra de eu ter feito parte de sua história nos últimos 9 anos, junto da graduação em Engenharia Química.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná pela estrutura oferecida e, principalmente, pela compressão frente aos desafios que tive ao longo deste trabalho.

À minha orientadora prof. Dra. Agnes de Paula Scheer. Além de sua orientação ao longo destes anos, é preciso agradecer por sua incansável luta diante de todos os problemas enfrentados e por não ter desistido de mim, acreditando até o final.

Ao Prof. Dr. Bruno José Gonçalves da Silva, do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, por ter me ofertado o uso do cromatógrafo em fase gasosa do Laboratório Multiusuário do seu departamento, sem o qual não seria possível realizar a parte analítica deste projeto. Agradeço também por reagentes cedidos.



Ao técnico Thiago José dos Santos, vinculado ao Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, por toda a paciência de ter realizado minhas inúmeras corridas no cromatógrafo e por todo o conhecimento ensinado.

Ao Prof. Dr. Vitor Renan da Silva, por todos os ensinamentos passados e pelo incansável auxílio prestado ao nosso laboratório, sem o qual não seria possível a realização dos experimentos deste trabalho.

Ao professor Dr. Alessandro Nogueira, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, e aos professores Dr. Luiz Pereira Ramos e Dra. Adriane Bianchi Pedroni Medeiros, da Universidade Federal do Paraná, pelo empréstimo de reagentes, de suma importância para a parte analítica deste projeto.

À Prof. Dra. Aline Theodoro Toci, da Universidade Federal da Integração Latino Americana, pela oportunidade de realizar a análise cromatográfica em seu laboratório em Foz do Iguaçu. Apesar de nossa parceria não ter dado certo, agradeço muito a abertura e por tudo que aprendi lá.

A todos os meus colegas do Laboratório de Emulsões da Universidade Federadl do Paraná, o EMULTEC, por todos os momentos ao longo destes anos: alegrias e dificuldades. Um agradecimento especial à Danielli e à Giovana, por terem compartilhado das dores do módulo de pervaporação tantas vezes comigo, e também ao Joel por ter me ensinado a sua operação.

Aos meus colegas professores e também aos alunos do cursinho solidário AVANCE, que mantiveram acesa a chama da docência em mim nestes anos.

Aos meus colegas do Clube de Vôlei da Universidade Federal do Paraná, por toda a amizade e suporte oferecido nestes dois últimos anos, sem o qual, pensei muitas vezes em desistir de tudo.

E a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram com esta jornada e tornasse possível a realização deste projeto.

Muito obrigado!

“Tente não se tornar uma pessoa de sucesso. Em vez disso, torne-se uma pessoa de valor.”

(Albert Einstein)



## RESUMO

Neste trabalho, foi realizado um estudo da combinação de dois processos de pervaporação para a recuperação de aromas e desalcoholização de uma cerveja do tipo *Pilsen* com um teor alcoólico de 4,67%, v/v, utilizando uma membrana compósita de PDMS/PI/PET e considerando o acetato de etila, o álcool isoamílico e o acetato de isoamila como aromas característicos da cerveja. Na recuperação de aromas foi avaliada a influência da vazão, de 50 a 150 L h<sup>-1</sup>, e da temperatura de alimentação, de 10 °C a 30 °C. Por sua vez, a desalcoholização foi abordada com um planejamento fatorial 2<sup>2</sup>, com uma triplicata no ponto central, com relação à temperatura de 35, 50 e 65 °C e à pressão de 1400, 2200 e 3000 Pa. A combinação dos processos foi simulada como um *scale-up* dos resultados obtidos experimentalmente, assumindo uma recuperação de 50% de acetato de etila e a obtenção de uma cerveja sem álcool como produto final. Os resultados mostraram que, na recuperação de aromas, houve polarização por concentração dos ésteres em vazões mais baixas, logo uma vazão de 100 L h<sup>-1</sup>, Re = 1560, deveria ser adotada a fim de minimizar este efeito. No mesmo contexto, a otimização do fluxo total, as seletividades dos aromas e a concentração de etanol no permeado resultou em uma temperatura de operação de 10 °C, na qual o fluxo total de permeação foi de 0,363 kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> e as seletividades do acetato de etila, do álcool isoamílico e do acetato de isoamila foram de, respectivamente, 8,0, 2,4 e 6,1. De maneira similar, na desalcoholização da cerveja, a otimização dos fluxos individuais e da seletividade do etanol, resultou em uma condição de operação de 65 °C e 1400 Pa, correspondendo a um fluxo total de 1,83 kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> e seletividade do etanol de 19,7. A simulação do *scale-up* resultou em uma área necessária de 13,8 m<sup>2</sup> de membrana para a unidade de recuperação de aromas e de 4,4 m<sup>2</sup> para remover o etanol da cerveja. Um balanço material revelou que de uma vazão de 103,2 kg h<sup>-1</sup> de cerveja fresca, pode se produzir 95,1 kg h<sup>-1</sup> uma cerveja sem álcool, com cerca de 0,47% de etanol em volume e um conteúdo aromático apreciável, apontando o potencial da combinação dos processos de pervaporação para este fim.

**Palavras-chave:** Cerveja sem álcool. Etanol. Seletividade. PDMS. Processos de separação por membrana.

## ABSTRACT

In this work, a study of the combination of two pervaporation processes for recovery of aromas and dealcoholization of a Pilsen type beer with an alcoholic content of 4.67% (v/v) was carried out, using a composite membrane of PDMS/PI/PET and considering ethyl acetate, isoamyl alcohol and isoamyl acetate as beer characteristic aromas. The influence of the flow rate, from 50 to 150 L h<sup>-1</sup>, and feed temperature, from 10 °C to 30 °C, was evaluated in the aroma recovery. On the other hand, the dealcoholization study was approached with a factorial design 2<sup>2</sup>, with a triplicate at the central point, regarding the temperature (35, 50 and 65 °C) and pressure (1400, 2200 and 3000 Pa). The processes combination was simulated as a scale-up of the experimental results, assuming a 50% ethyl acetate recovery and a non-alcoholic beer as final product. The results showed that, in the recovery of aromas, there was the effect of concentration polarization of the esters in lower flowrates, thus a flow of 100 L h<sup>-1</sup>, Re = 1560, should be adopted in order to minimize it. In the same context, the optimization of the total flow, the selectivity of the aromas and the concentration of ethanol in the permeate resulted in an operating temperature of 10 °C, in which the total permeation flux was 0.363 kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> and the selectivities of ethyl acetate, isoamyl alcohol and isoamyl acetate were, respectively, 8.0, 2.4 and 6.1. Similarly, in the dealcoholization of beer, the optimization of individual flows and ethanol selectivity resulted in an operating condition of 65 °C and 1400 Pa, corresponding to a total flow of 1.83 kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> and ethanol selectivity of 19.7. The scale-up simulation resulted in a required membrane area of 13.8 m<sup>2</sup> for the aroma recovery unit and 4.4 m<sup>2</sup> to remove ethanol from the beer. A material balance showed that from 103.2 kg h<sup>-1</sup> fresh beer, 95.1 kg h<sup>-1</sup> of a non-alcohol beer of about 0.47% ethanol (v/v) and an appreciable aromatic content could be produced, indicating the potential of combining pervaporation processes for this purpose.

**Key-words:** Alcohol-free beer. Ethanol. Selectivity. PDMS. Membrane separation processes.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - DADOS DO SETOR CERVEJEIRO BRASILEIRO PARA O ANO DE 2015 .....	16
FIGURA 2 - ESQUEMA DO PROCESSAMENTO DA CERVEJA .....	20
FIGURA 3 - RESUMO DAS PRINCIPAIS ROTAS METABÓLICAS NA PRODUÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DURANTE A FERMENTAÇÃO DA CERVEJA .....	24
FIGURA 4 – PRINCIPAIS MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE CERVEJA SEM ÁLCOOL .....	30
FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICAS DA FORÇA MOTRIZ NA PERVAPORAÇÃO POR: (A) EMPREGO DE VÁCUO; (B) GÁS DE ARRASTE; (C) GRADIENTE DE TEMPERATURA. ....	35
FIGURA 6 – ESQUEMA DO TRANSPORTE DE MASSA NA PERVAPORAÇÃO ....	37
FIGURA 7 – ESQUEMA DA FORÇA MOTRIZ NAS FASES DA PERVAPORAÇÃO	43
FIGURA 8 – MEMBRANA DE PDMS/PI/PET CORTADA EM CÍRCULO .....	60
FIGURA 9 – DESENHO ESQUEMÁTICO DA UNIDADE EXPERIMENTAL DE PERVAPORAÇÃO. 1 – BANHO TERMOSTÁTICO; 2 – TANQUE DE ALIMENTAÇÃO ENCAMISADO; 3 – BOMBA DE DIAFRAGMA; 4 – CONTROLADOR DE VAZÃO; 5 – MÓDULO DE PERVAPORAÇÃO; 6 – SENSOR E INDICADOR DE PRESSÃO; 7 – VÁLVULA AGULHA; 8 – <i>COLD TRAP</i> ; 9 – BOMBA DE VÁCUO.....	61
FIGURA 10 – DISPOSIÇÃO GERAL DA UNIDADE EXPERIMENTAL DE PERVAPORAÇÃO. ....	61
FIGURA 11 – FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO DE CERVEJA SEM ÁLCOOL POR PERVAPORAÇÃO. ....	71
FIGURA 12 – DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO NA ALIMENTAÇÃO DE: (A) ETANOL; (B) ACETATO DE ETILA; (C) ÁLCOOL ISOAMÍLICO; (D) ACETATO DE ISOAMILA. ....	74
FIGURA 13 – DISTRIBUIÇÃO DO FLUXO DE ÁGUA NOS CONDICIONAMENTOS DA MEMBRANA.....	76
FIGURA 14 – FLUXO TOTAL DE PERMEADO EM FUNÇÃO DA VAZÃO DA ALIMENTAÇÃO.....	77
FIGURA 15 – FATOR DE ENRIQUECIMENTO ( $\beta$ ) EM FUNÇÃO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO.....	78

FIGURA 16 – FLUXO MOLARES PARCIAIS EM FUNÇÃO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO.....	78
FIGURA 17 – FLUXO MÁSSICO TOTAL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO.....	80
FIGURA 18 – FLUXO MOLARES PARCIAIS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO.....	82
FIGURA 19 – FATOR DE ENRIQUECIMENTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO.....	84
FIGURA 20 – ÍNDICE DE SEPARAÇÃO DO PROCESSO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO.....	85
FIGURA 21 – CONCENTRAÇÃO DE ETANOL NO PERMEADO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO NA RECUPERAÇÃO DE AROMAS.....	86
FIGURA 22 – INDICADORES DA PERFORMANCE DA PERVAPORAÇÃO NA DESALCOOLIZAÇÃO: (A) FLUXO TOTAL DE PERMEAÇÃO E FLUXO DE ETANOL; (B) FATOR DE ENRIQUECIMENTO, SELETIVIDADE DO ETANOL EM RELAÇÃO À ÁGUA E ÍNDICE DE SEPARAÇÃO DO PROCESSO EM BASE MÁSSICA. ....	90
FIGURA 23 – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA: (A) FLUXO TOTAL DE PERMEAÇÃO; (B) FLUXO DE ETANOL; (C) FATOR DE ENRIQUECIMENTO; (D); SELETIVIDADE DO ETANOL EM RELAÇÃO À ÁGUA; (E) ÍNDICE DE SEPARAÇÃO DO PROCESSO EM BASE MÁSSICA. ....	92
FIGURA 24 – DIAGRAMAS DE PARETO: (A) FLUXO TOTAL DE PERMEAÇÃO; (B) FLUXO DE ETANOL; (C) FATOR DE ENRIQUECIMENTO; (D); SELETIVIDADE DO ETANOL EM RELAÇÃO À ÁGUA; (E) ÍNDICE DE SEPARAÇÃO DO PROCESSO EM BASE MÁSSICA.....	93
FIGURA 25 – DIAGRAMAS DE PARETO E SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA OS FLUXOS MÁSSICOS: (A) ACETATO DE ETILA; (B) ÁLCOOL ISOAMÍLICO; (C) ACETATO DE ISOAMILA.....	95
FIGURA 26 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA: DESEJABILIDADE DA DESALCOOLIZAÇÃO.....	96
FIGURA 27 – BALANÇO MATERIAL PARA UMA PLANTA DE DESALCOOLIZAÇÃO DE CERVEJA POR PERVAPORAÇÃO.....	99

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - LISTA DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS ASSOCIADOS À SUA IMPRESSÃO SENSORIAL NA CERVEJA .....	25
QUADRO 2 – COMPOSIÇÃO GERAL DA CERVEJA.....	26
QUADRO 3 – PRINCIPAIS COMPOSTOS FENÓLICOS ENCONTRADOS EM CERVEJAS .....	27

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DA CERVEJA ESTUDADOS NESTE TRABALHO. ....	58
TABELA 2 – NÍVEIS CODIFICADOS E VALORES REAIS EXPERIMENTAIS DA ETAPA DE DESALCOOLIZAÇÃO .....	69
TABELA 3 – DELINEAMENTO EXPERIMENTAL DA ETAPA DE DESALCOOLIZAÇÃO .....	69
TABELA 4 – CONCENTRAÇÃO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DA CERVEJA NA ALIMENTAÇÃO.....	74
TABELA 6 – PARÂMETROS ESTIMADOS PARA O FLUXO MÁSSICO TOTAL. ....	81
TABELA 7 – PARÂMETROS ESTIMADOS PARA OS FLUXOS MOLARES PARCIAIS. ....	82
TABELA 8 – ENERGIA DE ATIVAÇÃO APARENTE E DE PERMEAÇÃO PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS DA CERVEJA EM MEMBRANA PDMS.....	84
TABELA 9 – SELETIVIDADE DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS EM RELAÇÃO AO ETANOL.....	86
TABELA 10 – PARÂMETROS ESTIMADOS PARA O FLUXO TOTAL, SELETIVIDADES DOS AROMAS E CONCENTRAÇÃO DE ETANOL NO PERMEADO.....	88
TABELA 11 – VALORES PREVISTOS E EXPERIMENTAIS PARA A TEMPERATURA ÓTIMA DA RECUPERAÇÃO DE AROMAS.....	88
TABELA 12 – FLUXOS, COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA, PERMEÂNCIA E PERMEABILIDADE PARA A TEMPERATURA ÓTIMA DA RECUPERAÇÃO DE AROMAS. ....	89
TABELA 13 – INDICADORES DA EFICIÊNCIA DA PERVAPORAÇÃO NA DESALCOOLIZAÇÃO.....	89
TABELA 14 – RESULTADOS ÓTIMOS PREVISTOS, INTERVALO DE CONFIANÇA E RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	97
TABELA 15 –COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA, PERMEÂNCIA E PERMEABILIDADE PARA A CONDIÇÃO ÓTIMA DE DESALCOOLIZAÇÃO.....	98

TABELA 16 – EFEITOS DA DESALCOOLIZAÇÃO DA CERVEJA POR PERVAPORAÇÃO .....	100
---	-----



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI	- <i>American Iron and Steel Institute</i>
ANOVA	- Análise de variância
CA	- Acetato de celulose
CAR	- Carboxen
CERVBRASIL	- Associação Brasileira da Indústria da Cerveja
CG	- Cromatografia em fase gasosa
EPDM	- Membrana de etileno-propileno-dieno
EMULTEC	- Laboratório de Emulsões da UFPR
EVA	- Vinil acetate
FOB	- Função objetivo
GRL	- Graus de liberdade
HS	- <i>Headspace</i>
MS	- Espectrometria de massas
NRTL	- <i>Non-random two-liquid model</i>
OI	- Osmose inversa
ONS	- Nanosílica organofílica
OTV	- <i>Odor treshold value</i>
PDMS	- Polidimetilsiloxano
PEI	- Polietirimida
PET	- Polietileno tereftalato
PI	- Poliimida
PIB	- Produto interno brasileiro
PP	- Polipropileno
POMS	- Polioctimetilsiloxano
PSM	- Processos de separação por membranas
PVDF	- Fluoreto de polivinilideno
SPME	- Microextração em fase sólida
TMP	- Pressão transmembrana
UFPR	- Universidade Federal do Paraná
UNIFAC	- <i>UNIQUAC functional-group activity coefficients</i>
UNIQUAC	- <i>Universal QuasiChemical</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a$	- atividade [Pa]
$A$	- área [m <sup>2</sup> ]
BP	- temperatura normal de ebulição [°C]
$C$	- concentração mássica [kg kg <sup>-1</sup> ] ou [ppm]
$d$	- diâmetro [m]
$D$	- difusividade [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$E_a$	- energia de ativação [kJ mol <sup>-1</sup> ]
$E_p$	- energia de ativação de permeação [kJ mol <sup>-1</sup> ]
$H_v$	- entalpia de vaporização [kJ mol <sup>-1</sup> ]
HA/E	- razão entre concentração mássica de álcoois superiores e ésteres [-]
$J$	- fluxo mássico de permeação [kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]
$k$	- coeficiente de transferência de massa [mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> ]
$L$	- comprimento do módulo [m]
$M$	- massa [kg]
$M$	- valor observado [-]
MM	- massa molecular [g mol <sup>-1</sup> ]
$n$	- quantidade de matéria [mol]
$n$	- número de observações [-]
$N$	- fluxo molar de permeação [mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
NE	- número de condições experimentais [-]
$p$	- pressão [Pa]
$p_i^0$	- pressão de vapor do componente puro [Pa]
$P$	- permeabilidade [mol m m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> ]
$P$	- erro relativo [%]
$Pm$	- perímetro molhado [m]
PSI	- Índice de separação do processo [mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
PSI <sub>m</sub>	- Índice de separação do processo em base mássica [kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]
$Q$	- permeância [mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> ]
$R$	- constante dos gases ideais [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$R$	- resistência ao transporte de massa [m <sup>2</sup> s <sup>1</sup> Pa <sup>1</sup> mol <sup>-1</sup> ]
$R^2$	- coeficiente de determinação [%]

Re	- Número de Reynolds [-]
RMSE	- raiz quadrada do erro médio quadrático [%]
$s$	- entropia [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]
$S$	- solubilidade [ $\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$ ]
Sc	- Número de Schmidt [-]
SE	- erro padrão da estimativa
Sh	- Número de Sherwood [-]
$t$	- tempo [s]
$T$	- temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ] ou [K]
$u$	- velocidade tangencial [ $\text{m s}^{-1}$ ]
$v$	- volume molar [ $\text{m}^{-3} \text{mol}^{-1}$ ]
$v_c$	- volume crítico [ $\text{cm}^{-3} \text{mol}^{-1}$ ]
$W$	- vazão mássica [ $\text{kg h}^{-1}$ ]
$x$	- concentração molar na fase líquida [ $\text{mol mol}^{-1}$ ]
$y$	- concentração molar na fase vapor [ $\text{mol mol}^{-1}$ ]
$z$	- dimensão analisada na transferência de massa [m]
$z$	- razão entre fração volumétrica e fração molar [-]

### *Sobrescritos*

ref	- estado de referência
$\infty$	- a diluição infinita

### *Subscritos*

BL	- camada limite da fase líquida
c	- canal
exp	- experimental
F	- alimentação
g	- relativo à fase gasosa/vapor
h	- hidráulico
i	- composto preferencialmente permeado
j	- composto não preferencialmente permeado
l	- relativo à fase líquida
M	- membrana

- OV - global  
P - permeado  
pre - previsto pelo modelo  
R - retentado  
s - seção transversal  
t - total

*Símbolos gregos*

- $\alpha$  - seletividade [-]  
 $\beta$  - fator de enriquecimento [-]  
 $\gamma$  - coeficiente de atividade [-]  
 $\delta$  - espessura da membrana [m]  
 $\varepsilon$  - energia de ativação genérica da equação de Arrhenius  
 $\kappa$  - coeficiente de proporcionalidade [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ]  
 $\kappa_0$  - fato pré exponencial genérico da equação de Arrhenius  
 $\mu$  - potencial químico [ $\text{J mol}^{-1}$ ]  
 $\eta$  - viscosidade [cP]  
 $\rho$  - densidade mássica [ $\text{kg m}^{-3}$ ]  
 $\rho_m$  - densidade molar [ $\text{mol m}^{-3}$ ]  
 $\varphi$  - coeficiente de fugacidade [-]  
 $\Phi$  - fator de associação do solvente [-]  
 $\omega$  - recuperação [-]

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
1.1	JUSTIFICATIVA.....	13
1.2	OBJETIVOS.....	14
1.2.1	Objetivo Geral.....	14
1.2.2	Objetivos Específicos .....	14
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>15</b>
2.1	CERVEJA .....	15
2.1.1	Matérias-primas .....	17
2.1.2	Processamento da cerveja .....	20
2.1.3	Aromas da cerveja .....	23
2.1.4	Aspectos nutricionais e benefícios da ingestão de cerveja .....	26
2.2	CERVEJA SEM ÁLCOOL .....	28
2.2.1	Métodos de produção de cerveja sem álcool.....	29
2.3	PERVAPORAÇÃO.....	35
2.3.1	Teoria .....	37
2.3.2	Mecanismo de transporte de massa da pervaporação .....	39
2.3.3	Estado da arte da pervaporação.....	47
2.4	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	56
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>58</b>
3.1	MATERIAIS .....	58
3.1.1	Cerveja .....	58
3.1.2	Membrana.....	59
3.1.3	Reagentes .....	60
3.2	UNIDADE DE PERVAPORAÇÃO.....	60
3.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	62
3.3.1	Manutenção da membrana .....	62
3.3.2	Descrição do experimento .....	62
3.3.3	Condicionamento da membrana .....	63
3.3.4	Recuperação de aromas.....	64
3.3.5	Desalcoolização.....	68
3.3.6	Balanço material e estimativa da área superficial de membrana .....	70
3.4	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA .....	72

3.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	73
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>74</b>
4.1	COMPOSIÇÃO DA ALIMENTAÇÃO .....	74
4.2	CONDICIONAMENTO E MANUTENÇÃO DA MEMBRANA.....	75
4.3	RECUPERAÇÃO DE AROMAS.....	77
4.3.1	Efeito da vazão de alimentação.....	77
4.3.2	Efeito da temperatura de alimentação .....	80
4.4	DESALCOOLIZAÇÃO .....	89
4.5	BALANÇO MATERIAL E ÁREA DA MEMBRANA .....	98
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>102</b>
5.1	CONCLUSÕES GERAIS .....	102
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	103
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>105</b>
	<b>APÊNDICE A – CURVA DE CALIBRAÇÃO DA BOMBA DE ALIMENTAÇÃO.....</b>	<b>117</b>
	<b>APÊNDICE B – DEDUÇÃO DO NÚMERO DE REYNOLDS MÉDIO .....</b>	<b>118</b>
	<b>APÊNDICE C – CROMATOGRAMA TÍPICO .....</b>	<b>119</b>
	<b>APÊNDICE D – BALANÇO MATERIAL.....</b>	<b>121</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Considerada uma das bebidas mais consumidas do mundo, a cerveja é uma bebida fermentada de baixo teor alcoólico, sabor amargo característico e refrescante, sendo muito popular em vários países do mundo, inclusive no Brasil, onde devido ao clima tropical, tem-se preferência pelo consumo do estilo *Pilsen*. Embora o país esteja entre os principais produtores e consumidores do mundo, as vantagens do consumo moderado de cerveja ao organismo humano são pouco abordadas, enquanto que muito se explora sobre a sensação de bem-estar, euforia e inclusão causada pela ingestão do etanol.

Por outro lado, devido principalmente à criação das leis federais 11.705/08 e 12.760/12, popularmente conhecidas como “leis secas” brasileiras, as quais penalizam severamente os condutores de veículos que tenham ingerido bebidas alcoólicas antes de dirigir, um outro mercado se encontra em ascensão: o de cervejas sem álcool, isto é, produtos com menos de 0,5% de etanol em volume. Outros potenciais consumidores para este mercado são pessoas com restrições religiosas e/ou de saúde, como é o caso de gestantes, diabéticos e pessoas com problemas cardiovasculares.

Entre os métodos existentes para a produção de cervejas sem álcool, há os métodos biológicos, cujos processos buscam controlar a produção de etanol; e os métodos físicos, cuja remoção do etanol se dá em etapa posterior à fermentação. Os dois casos, entretanto, têm sido criticados como de qualidade inferior comparado ao produto alcoólico, especialmente pela falta de sabor e aromas agradáveis característicos da cerveja.

A pervaporação é uma das técnicas na qual pode-se retirar compostos seletivamente por meio de uma membrana densa. Devido à esta propriedade seletiva, ela tem sido explorada por sua capacidade para a recuperação de aromas. De maneira similar, ela também pode ser utilizada para remover o etanol de bebidas alcoólicas, como é o caso da cerveja.

### 1.1 JUSTIFICATIVA

Devido ao crescente mercado das cervejas sem álcool no setor cervejeiro nacional e ao rigor do consumidor quanto à qualidade do produto, o estudo dos



métodos de desalcoolização ainda se faz necessário. Como nos processos empregados atualmente há a perda ou a ausência de compostos voláteis responsáveis pelo aromas, o produto vendido, na maioria dos casos, deixa a desejar no âmbito sensorial.

Neste contexto, a pervaporação pode ser incorporada como uma etapa anterior à remoção do álcool, a fim de recuperação destes aromas para posterior incorporação deles à cerveja desalcoolizada. Além disso, a pervaporação também pode ser utilizada para separação do etanol da cerveja.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo verificar a aplicação da pervaporação na recuperação de aromas e na desalcoolização de uma cerveja *Pilsen* e da combinação destes processos a fim de se produzir uma cerveja sem álcool, mantendo seu conteúdo aromático.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- a) Estudar o efeito da vazão na recuperação de aromas, a fim de minimizar o efeito da polarização por concentração;
- b) Otimizar a temperatura de alimentação na recuperação de aromas, com o intuito de obter o melhor fluxo total e as seletividades dos aromas recuperados;
- c) Avaliar a influência da temperatura e da pressão do permeado na qualidade da cerveja desalcoolizada produzida;
- d) Otimizar as condições de operação da desalcoolização da cerveja, a fim de se obter uma cerveja sem álcool, mantendo o seu conteúdo aromático;
- e) Determinar as áreas efetivas de membrana necessárias para as unidades de recuperação de aromas e de desalcoolização da cerveja, simulando um *scale-up*;
- f) Estimar a produção e a composição da cerveja sem álcool produzida nas condições de operação estipuladas, combinando os processos de pervaporação.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Nesta seção estão presentes as informações relacionadas aos temas estudados neste trabalho, abordando tanto fundamentos teóricos bem como a revisão dos principais trabalhos publicados. Primeiramente, se faz necessário a abordagem teórica sobre suas matérias-primas e produção no item 2.1. No item 2.2 são revisados os principais processos de desalcoolização focando nos últimos trabalhos apresentados na área de separação por membranas. A pervaporação é focada no item 2.3, com uma fundamentação teórica seguida dos trabalhos publicados na desalcoolização de cerveja e, posteriormente, na recuperação de aromas. Por fim, o item 2.4 traz as considerações gerais sobre o tema.

### 2.1 CERVEJA

A origem da palavra pode estar relacionada à palavra latina *cerevisia*, a qual procede de Ceres, deusa romana da agricultura ou à palavra inglesa *beer*, que vem do latim *bibere*, a qual significa beber (BOHATCH, 1994; OETTERER; ALCARDE, 2006).

Apesar da incerteza sobre o local de sua origem, há relatos de sua produção pelos povos Mesopotâmia, Egito e China há mais de 7000 anos. Na Europa, havia o consumo na região do mediterrâneo e nos povos celtas há mais de 5000 anos. Em meados do século XIII, quando era comum a produção de cerveja por mosteiros, os povos germânicos foram os primeiros a utilizar o lúpulo como ingrediente aromatizante. Com o aumento do consumo, começou-se a produzir cervejas em larga escala, o que demandou regulamentos por parte dos governos, sendo o mais famoso a *Reinheitsgebot* (ou lei da pureza alemã) em 1516, a qual estipulava que apenas malte de cevada, lúpulo e água pura poderia ser utilizada na fabricação da cerveja, além da levedura cervejeira. Atualmente, a cerveja é a terceira bebida mais consumida, atrás apenas da água e do chá (POELMANS; SWINNEN, 2011; HORNSEY, 2003; PAI et al., 2015).

Entretanto, a bebida só foi introduzida no Brasil no início do século XIX com a vinda de D. João VI para o país. Devido ao clima tropical, o qual proporciona o consumo praticamente constante ao longo do ano, e a boa qualidade do produto, a cerveja foi adquirindo espaço como produto brasileiro (OETTERER; ALCARDE,

2006). Em 2014, o país já se encontrava entre os principais produtores (3º) e consumidores (27º) de cerveja do mundo, sendo que 96% do mercado brasileiro é representado pelos grupos Ambev, Brasil Kirin, Grupo Petrópolis e Heineken, compreendendo como principais marcas: Brahma, Skol, Antarctica, Schin, Devassa, Itaipava, Sol e Kaiser (CERVBRASIL, 2016).

A importância econômica da indústria cervejeira no país precisa ser ressaltada. Segundo a Associação Brasileira da Indústria da Cerveja (CERVBRASIL), o Brasil produziu mais de 14 bilhões de litros de cerveja. Com isto, o setor faturou mais de R\$ 70 bilhões, o que corresponde a 1,6% do produto interno brasileiro (PIB), incentivando mais investimentos. A geração de mais de 2 milhões de empregos no setor contribuiu na renda do brasileiro, que por sua vez fechou o ciclo, consumindo mais do produto. Além disso, mais de R\$21 bilhões foram recolhidos como tributos, realçando a importância deste setor na economia brasileira (CERVBRASIL, 2017). Os principais números do setor são apresentados na FIGURA 1.

FIGURA 1 - DADOS DO SETOR CERVEJEIRO BRASILEIRO PARA O ANO DE 2015



FONTE: CERVBRASIL (2016).

Desde o final do século XX, vários estabelecimentos têm sido abertos no mundo como microcervejarias, sendo que no Brasil esta tendência também é vista: nos últimos 15 anos foram abertos no país mais de 200 estabelecimentos produtores de cerveja. Os principais fatores responsáveis pela demanda são a busca por novos gostos e conhecimentos, por produtos diferenciados, autênticos, de qualidade e

sabores complexos, bem como para manter um simbolismo de identidade frente ao restante da população. Entretanto, estes estabelecimentos enfrentam diversos problemas, como: altos custos para abertura e manutenção da cervejaria, a falta de incentivos fiscais e o alto custo dos insumos utilizados para a produção destas cervejas diferenciadas. Desta forma, a maior parte do consumo cerveja ainda é do estilo *Pilsen* ou *Pilsener*, sendo que no Brasil, este estilo representa cerca de 98% do total consumido (POELMANS; SWINNEN, 2011; DELIBERALLI, 2015; GIORGI, 2015; AQUILANI et al., 2015; GÓMEZ-CORONA et al., 2016; ROSA; AFONSO, 2015).

### 2.1.1 Matérias-primas

A cerveja segundo o Decreto nº 6.871 de 4 de junho de 2009, que regulamenta a lei nº 8.918 de 14 de julho de 1994, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, é a bebida obtida pela fermentação alcoólica do mosto cervejeiro, oriundo do malte de cevada e água potável, por ação de levedura cervejeira, com adição de lúpulo (BRASIL, 2009). Alguns países, como o Brasil, permitem a substituição parcial do malte de cevada por outros grãos, maltados ou não, e a adição de outros compostos, conhecidos por adjuntos cervejeiros, tais como carboidratos de origem vegetal, aromatizantes e condimentos, sendo que o xarope de maltose de milho e os gritz de milho e de arroz estão entre os principais adjuntos utilizados. Esta prática é realizada devido ao custo do malte e também para a fabricação de cervejas especiais (REBELLO, 2009; SLEIMAN et al., 2010; ROSA; AFONSO, 2015).

#### 2.1.1.1 Malte

O malte é o ingrediente responsável pela formação do corpo, doçura e cor da cerveja, além de conter os carboidratos que posteriormente serão fermentados a álcool. Costuma empregar-se entre 65% a 85% de malte de cevada, embora também existam cervejas fabricadas com 100% de malte de cevada, denominadas puro malte, sendo que uma cerveja *Pilsen* tradicionalmente possui em torno de 80% de malte base *Pilsen*. Além disso, a legislação também limita a quantidade superior de carboidrato que pode ser empregada na elaboração da bebida: 15% na cerveja clara, 50% na cerveja escura e 10% na cerveja extra, em relação ao seu extrato primitivo. Entende-se como extrato a cerveja retirando-se o álcool e o gás carbônico e o extrato primitivo

a quantidade de extrato presente no mosto antes da fermentação. (OETTERER; ALCARDE, 2006; BOHATCH, 1994; BRASIL, 2009; NOONAN, 1996).

A cevada, *Hordeum vulgare L.*, é uma planta da família das gramíneas e seu grão é constituído basicamente de três partes principais: casca ou pericarpo, rica em minerais, como o silício, e responsável pela proteção do grão, além de atuar como elemento filtrante na clarificação do mosto; o endosperma, rico em proteínas e amido, compondo a parte do extrato do mosto; e o gérmen, onde se concentram os lipídeos e as enzimas, vitais na elaboração do mosto. Um grão de cevada contém aproximadamente 65 a 68% de amido, 10 a 17% de proteínas, 4 a 9% de  $\beta$ -glucanos, 2 a 3% de lipídeos, 1,5 a 2,5% de minerais e 11 a 34% de fibra alimentar total (BAIK; ULLRICH, 2008; CASEY; BAMFORTH, 2010; ROSA; AFONSO, 2015).

A maltagem é o processo de transformação do grão de cevada, que se dá através da maceração, hidratação e a germinação do grão, a qual permite a modificação do endosperma do grão, liberando as enzimas  $\alpha$ -amilase,  $\beta$ -amilase, maltase,  $\beta$ -glucanase e protease. Destas enzimas, as amilases e a maltase são as responsáveis por quebrar o amido em açúcares fermentáveis pelas leveduras na produção da cerveja. Por fim, o malte é seco até atingir a umidade desejada, geralmente de 2 a 5%. A temperatura utilizada depende do tipo de malte desejado, pois uma temperatura mais elevada de secagem permite a ocorrência de reações de Maillard e caramelização, gerando os maltes tostados e torrados, utilizados na fabricação de cervejas mais escuras (NOONAN, 1996; FICKERT; SCHIEBERLE, 1998; REBELLO, 2009).

#### 2.1.1.2 Lúpulo

O lúpulo, *Humulus lupulus L.*, é uma planta da família das canabináceas, originária da Europa, sendo que as flores secas das plantas fêmeas não fecundadas são utilizadas na produção de cerveja para garantir a estabilidade do sabor e da espuma e, principalmente, para dar aroma e sabor. O emprego dessa matéria-prima se dá através dos cones secos, de pellets ou de extratos pré-isomerizados (ROSA; AFONSO, 2015, VERZELE; DE KEUKELEIRE, 1991).

Estes cones secos apresentam cerca de 15% de proteínas e aminoácidos, 2% de monossacarídeos, 1 a 5% de lipídeos, e até 30% de resinas totais, sendo que destas tem-se de 3 a 20% de  $\alpha$ -ácidos, também conhecidos como humulonas e

principais componentes do sabor amargo característico da cerveja, e de 2 a 18% de  $\beta$ -ácidos (GROS; CIBAKA; COLLIN, 2013; DE KEUKELEIRE, 2000; VAN CLEEMPUT et al., 2009). Além disso, o lúpulo apresenta até 14,4% de polifenóis, os quais aumentam o sabor amargo, e terpenoides, que podem conferir sabores florais ou picantes ao produto final (TAYLOR et al., 2003; SILVA; FARIA, 2008; KING; DICKINSON, 2003).

#### 2.1.1.3 Água

A escolha da água empregada é importante devido ao fato de ela ser o ingrediente em maior quantidade na cerveja (mais de 90%). Ela deve ser potável, isenta de microrganismos e seu pH deve ser controlado em torno de 5,0, pois este afeta a atividade enzimática, a solubilização de compostos adstringentes e a coagulação dos componentes proteicos do mosto. Do mesmo modo, a dureza deve estar de acordo com a cerveja a ser produzida, uma vez que a quantidade de sais afeta diretamente na qualidade do produto final: os íons cálcio e magnésio são vitais para o funcionamento de certas enzimas da levedura, porém níveis acima de 200 ppm de cálcio e 50 ppm de magnésio podem conferir um amargor ou adstringência para a cerveja, além de prejudicar as leveduras; o zinco estimula o crescimento de leveduras e ativa a fermentação, porém quantidades acima de 0,6 mg L<sup>-1</sup> são tóxicas às leveduras, além de afetar a estabilidade coloidal; os íons cloreto acentuam o sabor da cerveja, mas devem ser mantidos em quantidades abaixo de 100 mg L<sup>-1</sup> a fim de evitar a formação de cloranfenicol (NOONAN, 1996; ROSA; AFONSO, 2015; REBELLO, 2009).

#### 2.1.1.4 Levedura

O agente de fermentação é um micro-organismo unicelular e eucarioto responsável pela fermentação. De acordo com a fermentação desejada, é utilizado um tipo diferente de levedo. Para cervejas de alta fermentação, também conhecidas como do tipo *Ale*, é empregada a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, que possui a faixa de temperatura ótima entre 18 e 24 °C e durante a operação de fermentação. As *Ales* geralmente possuem maior teor alcoólico, dulçor e aroma. Por outro lado, as cervejas de baixa fermentação, conhecidas como do tipo *Lager*, são aquelas nas quais o levedo *Saccharomyces pastorianus*, que possui faixa ótima de temperatura entre 8

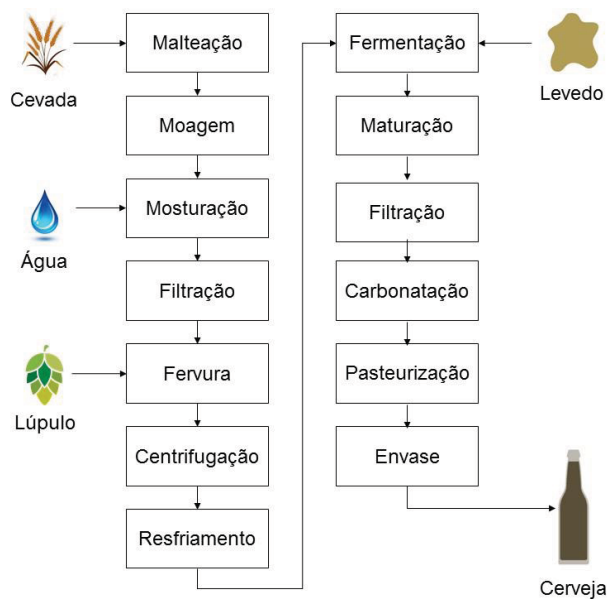
e 14 °C, se deposita do fundo dos tanques de fermentação. Elas são mais leves, suaves e menos aromáticas que as *A/es*, combinando mais com o clima brasileiro. Por fim, tem-se também as cervejas de fermentação espontânea, nas quais são utilizadas as leveduras do meio, sendo muito mais raras, difíceis de controlar e de qualidade variáveis (GONÇALVES et al., 2016; HIRALAL; OLANIRAN; PILLAY, 2013; LODOLO et al., 2008; OETTERER; ALCARDE, 2006).

A concentração de leveduras pode afetar alguns parâmetros de qualidade da cerveja. Uma maior concentração de fermento aumenta a quantidade de ésteres nas cervejas, tais como acetato de etila e acetato de isoamila, responsáveis por conferir um aroma e sabor frutado, além de maior corpo à bebida. Por outro lado, este acréscimo no teor de ésteres aumenta a acidez total da cerveja, bem como pode deixá-la fora dos padrões aceitáveis do produto (CARVALHO; ZAMBIAZI, 2011).

### 2.1.2 Processamento da cerveja

Em geral, a cerveja é processada em três etapas: a produção do mosto ou brassagem, a etapa fermentativa e a fase de acabamento. Um diagrama de blocos genérico da produção de cerveja é apresentado na FIGURA 2.

FIGURA 2 - ESQUEMA DO PROCESSAMENTO DA CERVEJA



FONTE: O autor (2018).



O processo de produção de cerveja pode variar de acordo com a cerveja desejada, ingredientes utilizados bem como do produtor, mas de modo geral, segue-se as etapas descritas a seguir.

Começa-se com a moagem do malte e dos adjuntos, com a finalidade de facilitar a hidrólise do amido. A seguir, na mosturação, as substâncias moídas são adicionadas à água e aquecidas a 67 °C por aproximadamente 1 hora, permitindo as amilases agirem sobre as ligações  $\alpha$ -1,4 do amido, formando dextrinas e maltoses. Enquanto as maltoses são degradadas a glicose pela ação da maltase, as dextrinas, por possuírem ligações  $\alpha$ -1,6, não são degradadas e acabam se tornando o corpo da cerveja, dando-lhe cor e dulçor. As proteínas também são parcialmente quebradas: os aminoácidos e peptídeos formados são nutrientes para as leveduras, enquanto que os polipeptídeos e as proteínas não degradadas são importantes na formação e estabilidade da espuma da cerveja: em geral, quanto maior a hidrofobicidade dos polipeptídeos e das proteínas, maior a atividade de formar e estabilizar a espuma (NOONAN, 1996; SILVA; FERREIRA; TEIXEIRA, 2006).

Ao final da mosturação, o mosto é clarificado ou filtrado, com o objetivo de separar a parte sólida (bagaço) da líquida, geralmente utilizando a própria casca do malte como agente filtrante. Então, o mosto é cozido a fim de pasteurizá-lo, inativar as suas enzimas, eliminar compostos voláteis não desejáveis, desnaturar proteínas, precipitar taninos, isomerizar os compostos do lúpulo e concentrar os açúcares até o teor desejado. O momento da adição do lúpulo depende do seu objetivo: o lúpulo de amargor geralmente é adicionado no começo na fervura, enquanto que o lúpulo de aroma é adicionado no final para evitar a perda de compostos voláteis. Depois esta etapa, o mosto é centrifugado em um tanque *whirlpool* e, em seguida, resfriado em trocadores de placa para atingir a temperatura de fermentação (NOONAN, 1996; REBELLO, 2009).

Após a adição da levedura e de oxigênio, ocorre a fermentação em tanques de fermentação de aço inoxidável, encamisado ou com serpentinas internas para controle de temperatura do mosto. O processo de cervejas de alta fermentação leva de 5 a 10 dias para completar a reação, enquanto que as de baixa fermentação levam de 10 a 15 dias. A conversão da glicose presente no mosto em etanol, gás carbônico e energia, segundo a via metabólica de Embden-Parnas-Meyerhoff, ou glicólise, é mostrada simplificada na equação (2.1), sendo que quanto maior o extrato primitivo, maior o teor alcoólico do fermentado. O gás carbônico presente na

cerveja possui propriedades antibacterianas, além de contribuir na formação de espuma, ou seja, é vital na conservação da qualidade da cerveja (OETTERER e ALCARDE, 2006; REBELLO, 2009; BOHATCH, 1994).



Uma vez que a fermentação principal é incompleta, uma etapa de maturação ou fermentação secundária é necessária, devido à presença de açúcares fermentáveis. Esta etapa ocorre entre 0 e 3 °C e pode durar entre 7 até 40 dias ou mais. Além do teor alcoólico final obtido, ocorrem dois fenômenos importantes: o desenvolvimento e apuração do sabor da cerveja devido à maturação do amargor do lúpulo e do aumento do teor de ésteres, como acetato de etila e acetato de isoamila; e a clarificação da cerveja que ocorre pela precipitação de leveduras e de proteínas, reduzindo a turbidez do produto (OETTERER; ALCARDE, 2006; SILVA et al., 2009).

Depois de maturada, a cerveja é filtrada, normalmente com filtros de terra diatomácea ou placas de celulose, os quais são responsáveis por separar os complexos proteínas-taninos e os restos de leveduras causadores de turbidez no produto. Esta operação apesar de importante apresenta como problemas a redução da quantidade de fenólicos totais e a grande geração de resíduos, devido a saturação por material orgânico dos filtros de terra diatomácea. A seguir é feita a carbonatação, com o objetivo de proteger o produto contra a oxidação e o crescimento microbiano através da injeção de CO<sub>2</sub> na bebida em linha ou adição de CO<sub>2</sub> nas garrafas. Por fim, a pasteurização, que não é realizada nos chopes, pode ocorrer em linhas em trocadores de placas ou em túnel após o envase, conferindo estabilidade biológica ao produto ao destruir os organismos pela atuação do calor (OETTERER; ALCARDE, 2006; SIQUEIRA; BOLINI; MACEDO, 2008; GOULART et al., 2011).

Entre os mais diversos parâmetros de qualidade da cerveja, os principais são: baixa ou nenhuma turbidez; cor e sabor agradáveis; espuma volumosa e persistente quando servida; extrato entre 2 a 10% em peso; gás carbônico entre 0,3 e 0,6% em massa; densidade relativa entre 1,00 e 1,03; pH na faixa de 4,0. Para os consumidores, a cor e a espuma são os primeiros fatores utilizados na avaliação de qualidade da cerveja, enquanto que uma certa turbidez é esperada em cervejas artesanais, principalmente as não filtradas (BOHATCH, 1994; RUSSO et al., 2013; SIQUEIRA; BOLINI; MACEDO, 2008).

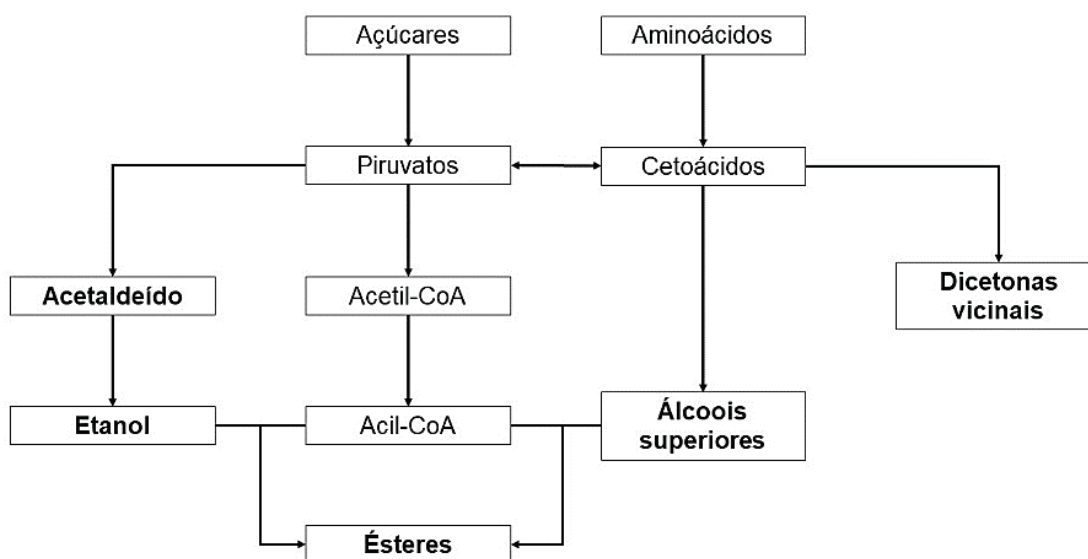
### 2.1.3 Aromas da cerveja

Os compostos voláteis da cerveja são os principais responsáveis por lhe conferir o aroma e sabor. Sua origem pode ser como subprodutos do metabolismo das leveduras; dos ingredientes como a cevada e o lúpulo; da torrefação do malte e da fervura do mosto; de microorganismos contaminantes; ou da oxidação causada pela ação da luz solar e do oxigênio durante o armazenamento (KOBAYASHI; SHIMIZU; SHIOYA, 2008). Enquanto os produtos fermentativos, os compostos voláteis presentes no lúpulo e os produtos voláteis da reação de Maillard do malte compõe os aromas e *flavors* desejáveis, a contaminação e a oxidação da cerveja promovem a formação de compostos responsáveis por aromas e sabores desagradáveis, conhecidos como *off-flavors*. Ademais, compostos fenólicos, como ácidos bezóicos, ácidos cinâmicos e flavanóis, também contribuem para o sabor amargo e adstringente da cerveja, sendo que de modo geral, as cervejas *Lager* possuem amargor menor que as cervejas *Ale* (OETTERER; ALCARDE, 2006; OLADOKUN et al., 2016; SILVA; FARIA, 2008; DAI; MUMPER, 2010).

A etapa de fermentação é responsável por produzir o etanol e os demais compostos como álcoois superiores, ésteres, aldeídos e cetonas. As reações metabólicas para a produção destes compostos derivam dos açúcares fermentáveis e de aminoácidos:  $\alpha$ -ceto ácidos são produzidos, descarboxilados a aldeídos e então desidrogenados a álcoois. A formação de ésteres depende dos álcoois formados e de coenzimas (KOBAYASHI; SHIMIZU; SHIOYA, 2008). A FIGURA 3 mostra um esquema resumido da formação destes compostos na etapa de fermentação.

Enquanto os álcoois são responsáveis pelo sabor forte e alcoólico da cerveja e estão em maior quantidade, os ésteres contribuem para o seu sabor frutado e estão em pequenas quantidades e, por fim, aldeídos e cetonas estão relacionados aos *off-flavors*, logo, devem ser evitados (PINHO, FERREIRA e SANTOS, 2006; PIRES et al., 2014).

FIGURA 3 - RESUMO DAS PRINCIPAIS ROTAS METABÓLICAS NA PRODUÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DURANTE A FERMENTAÇÃO DA CERVEJA



FONTE: Adaptado de BROWN e HAMMOND (2003).

Quando se avalia a concentração destes compostos em um alimento, é usual utilizar a concentração mínima em que um composto pode ser detectado ou identificado, conhecido como *odor threshold value* (OTV). Porém, a maioria dos componentes da cerveja estão abaixo deste limite, pois possuem efeito sinérgico com outros compostos, afetando o sabor da cerveja em concentrações abaixo dos seus valores de *threshold* (PIRES et al., 2014). Logo, uma pequena diferença na quantidade destes compostos pode ter grande impacto no sabor final do produto (SAERENS et al., 2008).

O QUADRO 1 resume os principais compostos voláteis formados na fermentação, sua contribuição ao aroma e sabor da cerveja, seu OTV, bem como as concentrações típicas encontradas na literatura. Destes compostos, os principais que podem descrever o perfil aromático de uma cerveja *Pilsen*, são o etanol, o 1-propanol, o 2-metil-1-propanol (isobutanol), o 2-metil-1-butanol e o 3-metil-1-butanol (conhecidos como álcoois amílicos), os acetatos de etila e de isoamila e o acetaldeído (CATARINO; FERREIRA; MENDES, 2009).

QUADRO 1 - LISTA DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS ASSOCIADOS À SUA IMPRESSÃO SENSORIAL NA CERVEJA

Composto	Impressão na cerveja	Threshold (ppm)	Concentração na cerveja (ppm)	Referências
<i>Álcoois</i>				
Etanol	Alcoólico	13000	25000-50000	Yonezawa e Fushiki (2002); De Gaetano et al. (2016)
Propan-1-ol	Alcoólico, adocicado	600-800	4-17	Kobayashi, Shimizu e Shioya (2008); Pires et al. (2014)
2-metil-1-propanol	Alcoólico, solvente	100-200	4-57	Kobayashi, Shimizu e Shioya (2008); Pires et al. (2014)
2-metil-1-butanol	Alcoólico, solvente, banana, medicinal	50-65	7-34	Kobayashi, Shimizu e Shioya (2008); Pires et al. (2014)
3-metil-1-butanol	Alcoólico, banana, doce, aromático	50-70	25-123	Kobayashi, Shimizu e Shioya (2008); Pires et al. (2014)
2-feniletanol	Rosas, doce, perfumado	40-125	5-102	Kobayashi, Shimizu e Shioya (2008); Pires et al. (2014)
<i>Ésteres</i>				
Acetato de etila	Solvente, frutado, doce	21-30	8-32	Verstrepren et al. (2003); Kobayashi, Shimizu e Shioya (2008)
Acetato de isobutila	Banana, doce, frutado	1,6	0,01-0,25	Yonezawa e Fushiki (2002); Vera et al., (2011)
Acetato de isoamila	Banana, solvente, maçã, éster, pera	0,6-2	0,3-3,8	Verstrepren et al. (2003); Kobayashi, Shimizu e Shioya (2008); Pires et al. (2014)
Acetato de 2-feniletila	Rosas, mel, doce, maçã	0,2-3,8	0,1-1,3	Kobayashi, Shimizu e Shioya (2008); Pires et al. (2014)
Propanonato de etila	Frutado, rum, abacaxi	0,1-0,5	0,01-1,1	Nikainen e Suomalainen (1983); Burdock (2010)
Butanoato de etila	Frutado, abacaxi	0,4	0,04-0,2	Fritsch e Schieberle (2005); Vera et al., (2011); Burdock (2010)
Hexanoato de etila	Maçã, anis, frutado, doce	0,17-0,23	0,05-0,3	Verstrepren et al. (2003); Pires et al. (2014)
Octanoato de etila	Maçã, maçã verde, anis	0,3-1,0	0,04-0,53	Verstrepren et al. (2003); Pires et al. (2014)
Decanoato de etila	Floral, frutado, uva	0,1	0,08-0,37	Saerens et al. (2008); Hrivňák et al. (2010); Burdock (2010)
<i>Compostos carbonílicos</i>				
Acetaldeído	Folhas verdes, maçã verde, frutado	25	2,9-5,06	Kobayashi, Shimizu e Shioya (2008); Catarino e Mendes (2011a)
2-3-butanodiona	Manteiga	0,15	<0,01-0,06	Kobayashi, Shimizu e Shioya (2008)

FONTE: O autor (2018)

#### 2.1.4 Aspectos nutricionais e benefícios da ingestão de cerveja

Embora os aspectos nutricionais da cerveja variem muito com seu tipo, processamento e matérias-primas utilizadas, ela pode ser considerada como fonte de vitaminas do complexo B, além de alguns minerais, conforme o QUADRO 2. Seu alto teor calórico se dá, além da presença de carboidratos e proteínas, pelo etanol presente (BAMFORTH, 2002; BAMFORTH, 2005; OWENS; CLIFFORD; BAMFORTH, 2007).

QUADRO 2 – COMPOSIÇÃO GERAL DA CERVEJA

Parâmetro	Faixa (por litro)	Parâmetro	Faixa (por litro)
Energia (kcal)	150 – 1100	Folatos (µg)	40 – 600
Proteínas (g)	3 – 5	Cobalamina (µg)	3 – 30
Carboidratos (g)	0 – 61	Cálcio (mg)	40 – 140
Lipídeos (g)	n.s.	Fósforo (mg)	90 – 400
Vitamina C (mg)	0 – 30	Magnésio (mg)	60 – 200
Tiamina (mg)	0,003 – 0,08	Potássio (mg)	330 – 1100
Riboflavina (mg)	0,02 – 0,8	Sódio (mg)	40 – 230
Niacina (mg)	3 – 8	Ferro (mg)	0,1 – 0,5
Pirodixina (mg)	0,07 – 1,7	Zinco (mg)	0,01 – 1,48
Biotina (mg)	2 – 15	Selênio (µg)	< 0,4 – 7,2

FONTE: BAMFORTH (2002).

Além dos compostos mencionados acima, pequenas quantidades de tocoferol e carotenoides podem ser encontradas na cerveja devido ao malte (GOUPY et al., 1999). A quantidade de silício na cerveja, embora pequena, se encontra biodisponível e promove uma ação protetional no organismo, prevenindo a formação da doença de Alzheimer e outras doenças degenerativas (CASEY; BAMFORTH, 2010; GONZÁLEZ-MUÑOZ; PEÑA; MESEGUER, 2008; ŠERUGA et al., 1997).

As cervejas apresentam capacidade antioxidante porque possuem compostos fenólicos em sua composição, embora o conteúdo de fenólicos totais varie de acordo com o malte e lúpulo utilizados. Aproximadamente 20-30% dos polifenóis da cerveja se devem ao lúpulo, enquanto o restante vem do malte, então as cervejas com maior teor de lúpulo, como as feitas com a técnica de *dry-hopping*, geralmente apresentam

maior quantidade de fenólicos totais. Enquanto os fenólicos da cevada são basicamente compostos dos ácidos fenólicos, proantocianidinas, flavan-3-óis, ácidos hidroxicinâmicos, flavonóis e taninos, o lúpulo é responsável pela presença de chalconas, isoflavonas, flavonóis, catequinas e proantocianidinas, além de alguns ácidos fenólicos (PAI et al., 2015; ZHAO et al., 2008; OLADOKUN et al., 2016; DE KEUKELERIE, 1999; TAYLOR et al., 2003; LAPCÍK et al., 1998; MAILLARD et al., 1996; GOUPY et al., 1999). O QUADRO 3 resume os principais compostos baseado na literatura.

QUADRO 3 – PRINCIPAIS COMPOSTOS FENÓLICOS ENCONTRADOS EM CERVEJAS

Composto	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Composto	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )
<i>Fenóis simples</i>		<i>Proantocianidinas</i>	
Tirosol	≤ 40	Procianidina B3	≤ 3,1
<i>Ácidos benzóicos e derivados</i>		Prodelfinidina B3	≤ 3,3
Ácido 4-hidroxibenzóico	≤ 1,1	Prodelfinidina B9	≤ 3,9
Ácido vanílico	≤ 3,6	<i>Chalconas</i>	
o-Vanilina	≤ 1,6	Xantohumol	0,002 - 1,2
<i>Ácidos cinâmicos</i>		<i>Flavononas</i>	
Ácido p-cumárico	≤ 0,9	Isoxantohumol	0,04 - 3,44
Ácido ferúlico	≤ 6,5	8-Prenil-naringenina	0,001-0,24
<i>Flavan-3-ols</i>		6-Prenil-naringenina	0,001-0,56
(+)-Catequina	≤ 5,4	<i>Flavonóis</i>	
(-)-Epicatequina	≤ 1,1	Kampeferol	≤ 16,4
Galocatequina	5 - 20	Quercitina	≤ 10
Galoepicatequina	5 - 20	Quercitrina	≤ 2,3
		Rutina	≤ 1,8

FONTE: Adaptado de GERHÄUSER, 2005.

Em geral, as cervejas possuem conteúdo fenólico total e atividade antioxidante similar ao do vinho branco, mas um pouco inferior ao do vinho tinto; as cervejas escuras e castanho-avermelhadas possuem um valor maior que as cervejas claras e douradas; as cervejas mais amargas maior que as cervejas menos amargas



(DI PIETRO; BAMFORTH, 2011; GORINSTEIN et al., 2000; FREITAS et al., 2006; GRANATO et al., 2011; TALUFO et al., 2010; MOURA-NUNES et al., 2016).

Devido a essa propriedade antioxidante, o consumo regulado e moderado de cerveja, de um a dois copos por dia, a cerveja possui um efeito cardioprotetor similar ao do vinho. Dentre os efeitos benéficos da sua ingestão, estão a hidratação do organismo, o aumento da capacidade antioxidante plasmática, a redução da coagulação sanguínea, o aumento da atividade estrogênica, o aumento do colesterol de lipoproteínas de alta densidade (HDL) e a prevenção da oxidação do colesterol de lipoproteínas de baixa densidade (LDL). Estes benefícios à saúde humana são aumentados quando aliados a uma dieta saudável rica em frutas, vegetais e grãos, devido a um efeito sinérgico (BOBAK et al., 2000; ARRANZ et al., 2012; SIQUEIRA et al., 2008; GHISELLI et al., 2000; MILLIGAN et al., 2000; JIMÉNEZ-PAVÓN et al., 2015).

## 2.2 CERVEJA SEM ÁLCOOL

Embora a cerveja se mostre como uma fonte importante de nutrientes e sua ingestão moderada seja benéfica, muitas vezes seu consumo é limitado ou proibido devido ao conteúdo de etanol em sua composição, pelos mais diversos motivos: religiosos; de saúde, como diabéticos, infartados e grávidas; e antes de atribuições como direção, trabalho e prática de esportes. Logo, no final do século XX foi incentivada a produção de um novo tipo de bebida com o intuito que esta pudesse ser comercializada e consumida por indivíduos com alguma limitação descrita acima: a cerveja sem álcool (PORRETTA e DONADINI, 2008; ALONGO GARCIA; CANCHO GRANDE; SIMAL GÁNDARA, 2004; SOHRABVANDI et al., 2012).

A ingestão moderada de cervejas sem álcool pode trazer os benefícios à saúde humana citados anteriormente, devido a presença dos polifenóis, proteínas e vitaminas, sem o lado negativo da ingestão de álcool, mas a capacidade antioxidante das cervejas sem álcool pode ser menor que as cervejas com álcool devido ao processo de desalcoholização utilizado (SOHRABVANDI et al., 2012; BARTOLOMÉ; PEÑA-NEIRA; GOMEZ-CORDOVÉS, 2000). Outros benefícios reportados são a redução da ansiedade, inflamações e outras doenças do trato respiratório (FRANCO et al., 2015; SCHEER et al., 2012).

Apesar do termo “cerveja sem álcool” indicar que a cerveja é isenta de etanol em sua totalidade, isto, na maioria dos casos, não acontece. Na prática, cada país determina o teor máximo de etanol permitido para que a cerveja seja considerada sem álcool. No Brasil, as cervejas sem álcool são aquelas que possuem o teor alcoólico por volume igual ou menor a 0,5% ou 0,5 °GL na escala Gay-Lussac, segundo o Decreto nº 6.871, de 4 de junho de 2009. Ainda, as cervejas podem ser consideradas de baixo teor alcoólico se possuírem menos de 2% de álcool em volume (BRASIL, 2009; LEHNERT et al., 2009; REBELLO, 2009; DE GAETANO et al., 2016).

A promoção de um produto novo no mercado de cervejas também visou o aumento da produção e consumo de cervejas. No Brasil este valor representa apenas cerca de 1% das vendas atualmente, porém o volume de vendas de cervejas sem álcool foi o que mais cresceu nos últimos anos no setor: em torno de 5% (CERVBRASIL, 2015). Uma das principais explicações está ligada ao fato de as leis de trânsito 11.705/2008 e 12.760/2012 serem bastante rigorosas com os motoristas que dirigirem sob efeito de álcool, causando uma maior procura da cerveja sem álcool como uma alternativa pelo brasileiro (BRASIL, 2008; BRASIL, 2012).

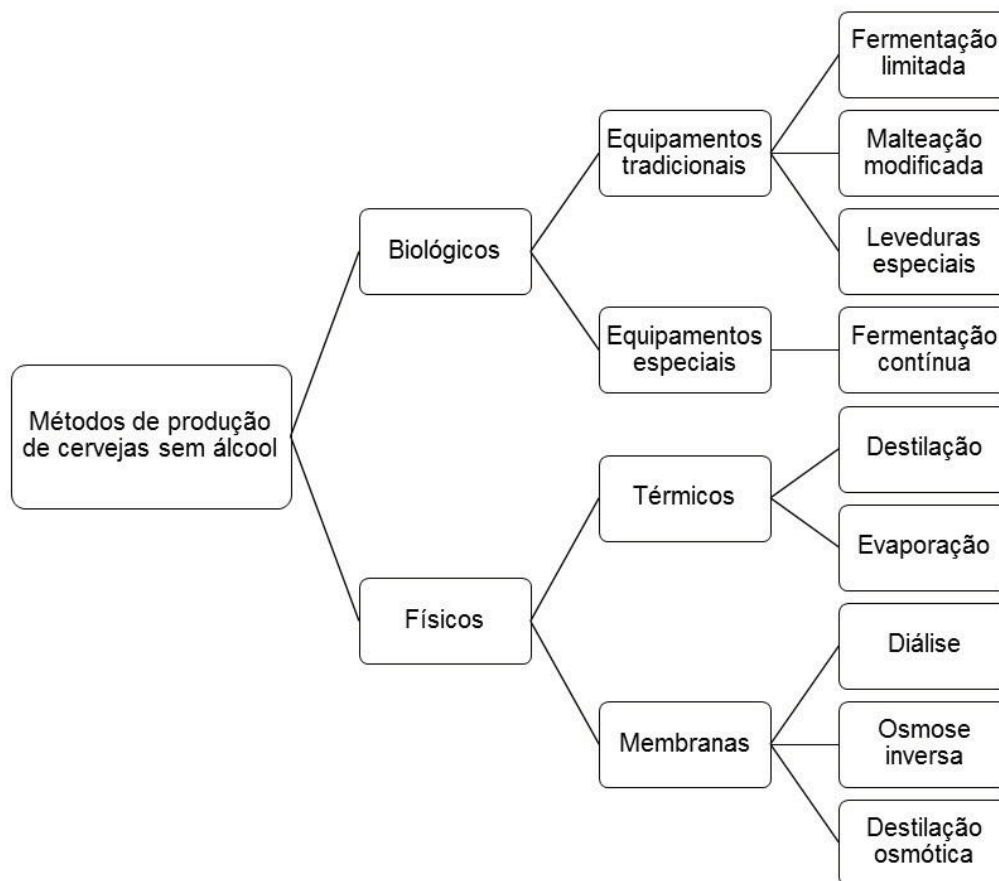
Dentre os principais desafios da desalcoholização está a produção de uma bebida com características sensoriais semelhantes à cerveja original, entre elas sabor, cor, aroma, espuma, corpo, sensação na boca e estabilidade coloidal. Esta tarefa é de difícil realização, uma vez que o etanol contribui no sabor, na formação de espuma e em sua estabilidade, e, portanto, com sua remoção não é possível atingir um produto com a mesma qualidade sensorial, sendo que o sabor é o principal fator avaliado pelos consumidores de cerveja sem álcool. Como na fabricação das cervejas *Ales* é possível utilizar uma maior variedade de maltes, lúpulos e temperaturas utilizados, o que pode gerar cervejas originais com teor aromático maior, isso pode mascarar o efeito da desalcoholização (SOHRABVANDI et al., 2012; DE FRANCESCO et al., 2014; DE FRANCESCO et al., 2015; LIGUORI et al., 2016).

### 2.2.1 Métodos de produção de cerveja sem álcool

As cervejas sem álcool podem ser obtidas de duas formas: métodos biológicos ou físicos. Na FIGURA 4 são demonstrados os principais métodos utilizados na fabricação de cervejas sem álcool. No entanto, também há estudos de desalcoholização de cerveja por extração com membranas, extração supercrítica com

CO<sub>2</sub>, pervaporação, adsorção em zeólitas hidrofóbicas, liofilização, destilação com membranas e osmose direta (BRÁNYIK et al., 2012; MONTANARI et al., 1999; PURWASASMITA et al., 2015; AMBROSI et al., 2017).

FIGURA 4 – PRINCIPAIS MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE CERVEJA SEM ÁLCOOL



FONTE: Adaptado de BRÁNYIK et al (2012).

Os métodos biológicos são aqueles em que a fermentação é modificada ou controlada e possuem a grande vantagem econômica de normalmente utilizarem os mesmos equipamentos de uma cervejaria normal, porém apresentam as desvantagens de produzir uma cerveja com *off-flavor* de mosto, conferido pela presença de grupos carbonila dos aldeídos ramificados; carência de sabores frutados de ésteres e baixa estabilidade coloidal. Os métodos biológicos são baseados em produzir um mosto fermentável reduzido, utilizar leveduras incapazes de fermentar a maltose e seus derivados, imobilizar as células de leveduras ou restringir seu metabolismo, sendo que o último é o mais utilizado pelas indústrias. (MULLER, 1990;

NARZISS et al., 1992; BRÁNYIK et al., 2012; NAVRÁTIL et al., 2002; LEHNERT et al., 2009).

Por sua vez, os métodos físicos são aqueles em que o álcool é removido posteriormente ao processamento normal da cerveja, produzindo cervejas de baixíssimo teor alcoólico e com maior qualidade do produto, demandando, porém, equipamentos caros e altos gastos com energia e/ou água.

Dentre os métodos físicos estão os processos térmicos e os de separação por membranas. Os primeiros são baseados na diferença de volatilidade causados por um gradiente de temperatura, ocorrendo a destilação ou evaporação do etanol, que é posteriormente removido. Embora estas técnicas permitam uma remoção quase total do etanol, há a perda bem significativa de compostos voláteis como álcoois superiores e ésteres, mesmo operando sob vácuo (NARZISS; BACK; STICH, 1993; ZUFALL; WACKERBAUER, 2000a). Catarino e Mendes (2011a) sugerem que o problema da perda de voláteis seja contornado com uma unidade recuperadora de aromas, como por exemplo, a pervaporação, produzindo uma cerveja com perfil sensorial semelhante à cerveja original.

#### 2.2.1.1 Processos por membranas

Os processos de separação por membranas (PSM), por outro lado, são baseados na transferência de massa de moléculas através de uma membrana semipermeável, onde o soluto presente em um dos lados da membrana (alimentação) permeia para o outro lado (permeado) em função de uma força motriz, que pode ser um gradiente de pressão, concentração ou temperatura (MULDER, 1996). O transporte das moléculas é influenciado pelas características das membranas, as quais podem ser naturais ou sintéticas, se dividindo ainda em: densas, nas quais o transporte é definido pela sorção das moléculas com afinidade pela membrana e pela difusão das moléculas através da mesma, ou porosas, nas quais o transporte ocorre pela difusão de moléculas através dos poros; simétricas, cujas características morfológicas não apresentam mudanças ao longo de sua espessura, ou assimétricas, cuja estrutura não é constante, sendo geralmente constituída de uma região fina suportada em uma região espessa porosa. (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

### 2.2.1.1.1 Diálise

Na diálise a separação entre os solutos acontece pela diferença entre as taxas de difusão através da membrana devido aos tamanhos moleculares variados. O princípio de operação é de que as moléculas de etanol, por serem muito pequenas, difundem facilmente pela membrana, enquanto o extrato da cerveja, composto de moléculas grandes, como carboidratos, lipídeos e proteínas, não. A difusão é o principal mecanismo de transferência de massa, pois os fluxos convectivos de álcool e extrato são desprezíveis frente aos fluxos difusivos, mas ao se operar com um gradiente de pressão ao longo da membrana, conhecido como pressão transmembrana (TMP), diferente de zero, observa-se um efeito de ultrafiltração resultante desta diferença de pressão na membrana. TMPs elevadas aumentam levemente a remoção de etanol e a seletividade (LESKOŠEK; MITROVIĆ, 1994; LESKOŠEK; MITROVIĆ; NEDOVIĆ, 1995; LESKOŠEK; NEDOVIĆ; PETKOVSKA, 1997).

A remoção de álcool e a seletividade são diretamente proporcionais à vazão de cerveja, que deve ser superior a um valor crítico para que não haja influência da resistência da camada limite (LESKOŠEK; MITROVIĆ; NEDOVIĆ, 1993). A taxa de difusão do etanol é relativamente constante ao longo do módulo e não é muito dependente da temperatura, o que permite a diálise ser operada em baixas temperaturas (próximas da do armazenamento), evitando degradação térmica no produto (TOMESCU, 2009).

Dentre as vantagens da técnica estão: maior seletividade (comparadas com as demais da época), simplicidade de operação, menor desestabilização e mudanças na qualidade da cerveja, menor gasto energético e operação sem diluição ou concentração da cerveja. Por outro lado, algumas desvantagens são a limitação na remoção de álcool, tempos longos de operação e altos gastos com água (MOONEN; NIEFIND, 1982; LESKOŠEK; MITROVIĆ, 1992). É possível conseguir uma cerveja desalcoholizada quando se vazões de água até 6 vezes a vazão de cerveja, pois a remoção de álcool é altamente dependente da razão de vazões de dialisante/cerveja usada. Por outro lado, a concentração do dialisante uma influência muito menor na remoção do etanol. O fato de utilizar vazões de dialisante tão altas causa uma grande perda de voláteis, em torno de 95% dos álcoois superiores e quase 100% dos ésteres (ZUFALL; WACKERBAUER, 2000b).

#### 2.2.1.1.2 Osmose inversa

A osmose inversa (OI) é um processo baseado na pressão osmótica do sistema. Neste caso, a cerveja flui tangencialmente à superfície da membrana e o etanol e água permeiam quando a TMP excede a pressão osmótica da cerveja. Estas pressões variam entre 20 e 80 bar e as temperaturas geralmente são abaixo de 15 °C, buscando promover a qualidade no produto, pois, teoricamente, as moléculas maiores, como as responsáveis por aromas e sabores, não devem permear pela membrana. Enquanto é possível obter uma cerveja com teor alcoólico menor que 0,5 °GL, as desvantagens deste método são os altos gastos energéticos com bombas e resfriamento, problemas com incrustação da membrana e perda de CO<sub>2</sub>, demandando posterior carbonatação do produto. Para evitar o efeito de polarização por concentração, o que prejudica a eficiência do módulo, devem ser mantidos altos fluxos (CATARINO et al., 2006; CATARINO et al., 2007; PILIPOVIK; RIVEROL, 2005; AMBROSI et al., 2014).

Os dois fatores mais importantes na osmose inversa são a taxa de recuperação e a membrana utilizada. A taxa de recuperação expressa a eficiência da membrana em reter os componentes, afetando o tamanho e, conseqüentemente, o preço do equipamento e consumo de energia. Enquanto a taxa de recuperação é proporcional à pressão osmótica, a vazão de alimentação é inversamente proporcional à taxa de recuperação. A maioria das membranas utilizadas são de estrutura assimétrica, a estabelece a resistência mecânica da membrana, enquanto que a camada ativa pode ser de acetato de celulose, poliamida, poliimida, polisulfona, entre outros compostos. A membrana deve apresentar alta permeabilidade ao etanol e baixa aos compostos voláteis responsáveis pelos aromas, deve ser resistente mecânica, química e termicamente, possuir alta relação área por volume e, de preferência, ser barata (PILIPOVIK; RIVEROL, 2005; BRÁNYIK et al., 2012).

De acordo com Kavanagh et al. (1991 citado por BRÁNYIK et al., 2012), as membranas utilizadas permitem uma perda significativa de compostos voláteis: mais de 70% de álcoois superiores e 80% de ésteres. Neste contexto, Catarino et al. (2007) afirmam que quanto maior a pressão transmembrana, maior o fluxo de permeado, a rejeição de etanol e de álcoois superiores, porém a rejeição de ésteres é menor, enquanto que menor a temperatura de operação, menor o fluxo de permeado, mas maior a rejeição de compostos voláteis. Além disso, segundo Pilipovik e Riverol

(2005), pelo fato de alguns carboidratos serem perdidos na OI, a cerveja produzida pode apresentar um leve *off-flavor* de mosto.

#### 2.2.1.1.3 Destilação osmótica

A destilação osmótica é um processo composto por três etapas: evaporação no lado da alimentação, difusão através da membrana e condensação no lado de *stripping*. A força motriz da transferência de massa é a diferença de pressão de vapor entre os dois lados da membrana, que geralmente é uma estrutura microporosa e hidrofóbica, a qual separa duas soluções aquosas, a de alimentação e a de *stripping*. Por poder operar a pressões atmosféricas e temperaturas ambiente ou menor, possui a vantagem de evitar degradação térmica ao produto. O reciclo do permeado como a solução de *stripping* aumenta o tempo de processo, porém reduz o consumo de água, minimizando o impacto ambiental do processo (RUSSO et al., 2013).

O processo é realizado utilizando um módulo de destilação osmótica operando em reciclo tanto para a alimentação quanto para a solução de *stripping*. É possível obter uma cerveja com menos que 0,5% de álcool em volume a partir de uma cerveja *lager* ou *ale*, mantendo cor, amargor, nitrogênio total e pH semelhantes à cerveja original, embora haja uma redução significativa na turbidez e na quantidade de CO<sub>2</sub> dissolvida (RUSSO et al., 2013; DE FRANCESCO et al., 2014; LIGUORI et al., 2015; DE FRANCESCO et al., 2015; LIGUORI et al., 2016).

Dentre os efeitos estudados estão os da temperatura da alimentação de cerveja e do tipo, quantidade e vazão da solução de *stripping* utilizada. A temperatura não exerceu influência significativa na remoção de etanol. A quantidade de solução teve efeito positivo na remoção de álcool, porém negativo no gás carbônico dissolvido na cerveja. A vazão de solução de *stripping* não teve efeito na desalcoolização, bem como o uso de água carbonatada, embora esta apresentou uma redução nas perdas de gás carbônico do produto (DE FRANCESCO et al., 2014; DE FRANCESCO et al., 2015).

Entre os compostos voláteis, a perda de álcoois superiores é de aproximadamente 77%, a de ésteres, 99%, e aldeídos, 93%. Estes valores são de mesma ordem ou inferiores aos obtidos pelos nos métodos de evaporação por película fina, destilação à vácuo, osmose inversa e diálise (DE FRANCESCO et al., 2014; LIGUORI et al., 2015). Neste contexto, De Francesco et al. (2015) demonstraram que

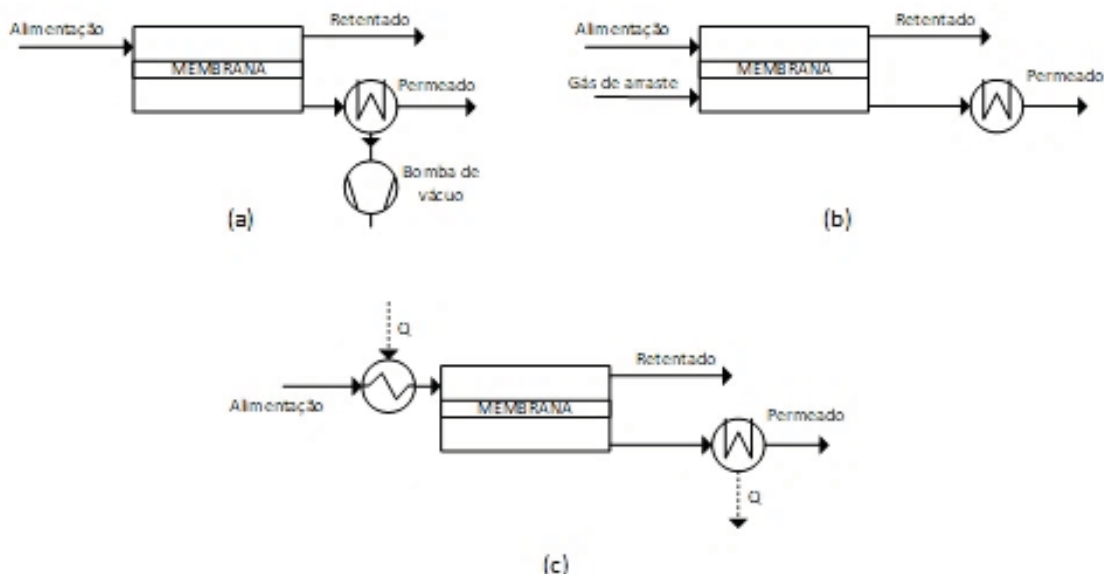


partindo de uma cerveja com um teor aromático maior de álcoois superiores e ésteres, pôde-se obter uma cerveja sem álcool com uma quantidade apreciável de álcoois. Esta diferença também foi observada em diferentes tipos de cerveja, em que quanto maior o aroma frutado da cerveja, como no caso de cervejas *Weiss*, a perda de voláteis foi maior que as cervejas com aroma mais maltado, como, por exemplo, as cervejas *Bitter* (LIGUORI et al., 2016).

### 2.3 PERVAPORAÇÃO

Pervaporação é uma contração dos termos “permeação” e “evaporação”, na qual a alimentação se encontra na fase líquida e o permeado se encontra na fase vapor. Como se trata de um processo de transferência de massa, a difusão das moléculas é proporcional à força motriz do processo, que se deve a um gradiente de potencial químico. Este gradiente é geralmente obtido pelo emprego de vácuo no lado do permeado, diminuindo, desta maneira, a pressão parcial de seus componentes, provocando um gradiente de concentração. Entretanto, há outros tipos de pervaporação, como utilizando um gás de arraste na linha de permeado ou ainda aplicando uma diferença de temperatura entre a alimentação e o permeado, como demonstrado na Figura 5 (BOWER; NOBLE; FALCONER, 2004; PEREIRA et al., 2006; GEORGE; THOMAS, 2001).

FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICAS DA FORÇA MOTRIZ NA PERVAPORAÇÃO POR: (A) EMPREGO DE VÁCUO; (B) GÁS DE ARRASTE; (C) GRADIENTE DE TEMPERATURA.



Fonte: o autor (2018).



A pervaporação é um processo de separação baseado no transporte seletivo por uma membrana densa seguido da vaporização do composto permeado (TAN et al., 2005; SUN; LI; XU; 2013). O vapor é enriquecido no componente desejado e é posteriormente condensado, enquanto o retentado pode ser utilizado em outro processado ou reciclado para outra separação (BOWER; NOBLE; FALCONER, 2004). A seletividade de uma membrana é definida pela afinidade que um composto tem pelo material de que a membrana é constituída, bem como sua mobilidade pela matriz polimérica. Atualmente, as membranas mais utilizadas na pervaporação são compostas de uma fase densa polimérica, responsável pela seletividade, e outra fase microporosa, responsável pelo suporte mecânico e pela permeabilidade da membrana. (PEREIRA et al., 2006).

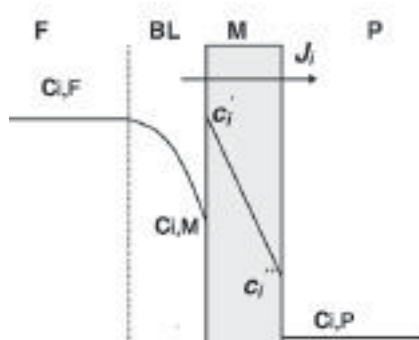
Esta separação por membranas tem a vantagem de separar azeótropos, misturas com pontos de ebulição próximos, compostos termolábeis (por se trabalhar a baixas temperaturas) e espécies em baixa concentração, além de ter a possibilidade de ser modular e operar continuamente. Possui alta seletividade e é mais sustentável por usar menos energia e não utilizar solvente, sendo assim considerada uma alternativa à destilação, absorção e adsorção, ou ainda, como parte de sistemas híbridos destes (BOWER; NOBLE; FALCONER, 2004; SMITHA et al., 2004; FIGOLI et al., 2006). Sua maior desvantagem é trabalhar com fluxos baixos e, portanto, requerer altas áreas superficiais da membrana (PEREIRA et al., 2006).

Um esquema do transporte de massa transporte de massa na pervaporação desde o seio da solução da alimentação até o permeado, bem da variação de concentração de um composto orgânico é mostrado na FIGURA 6. Este transporte de massa em regime permanente depende de diversos fatores, sendo os principais (SMITHA et al., 2004):

- a) Vácuo aplicado – a diferença de pressão entre o retentado e o permeado age como a força motriz da pervaporação, pois ocasiona a diferença de potencial químico do processo. Observa-se que, em geral, quanto maior o vácuo aplicado, maior o fluxo e a seletividade;
- b) Temperatura – o fluxo de permeado geralmente segue uma expressão do tipo Arrhenius, enquanto a seletividade tende a diminuir com o aumento da temperatura;

- c) Composição da alimentação – além de interferir no fenômeno de sorção na interface membrana-líquido, também está relacionada à difusão dos componentes na membrana, afetando o fluxo;
- d) Polarização por concentração – este fenômeno ocorre na camada limite da fase líquida ( $BL$ ), próxima a superfície da membrana devido ao acúmulo de componentes que permeam a membrana mais devagar e causa um contra-fluxo da camada limite para o seio da solução, diminuindo o fluxo global;
- e) Espessura da membrana – quando a pressão do lado permeado é muito baixa, o fluxo é inversamente proporcional à espessura da membrana.

FIGURA 6 – ESQUEMA DO TRANSPORTE DE MASSA NA PERVAPORAÇÃO



FONTE: Adaptado de PEREIRA et al. (2006).

### 2.3.1 Teoria

Como a separação seletiva por pervaporação resulta de uma sorção seletiva e posterior difusão de um componente através de uma membrana densa, atualmente o mecanismo da sorção-difusão proposto por Binning et al. (1961) é amplamente aceito para descrever o transporte de massa na pervaporação, podendo ser resumido a três etapas (AROUJALIAN; RAISI, 2007):

- i. Sorção seletiva pela membrana dos componentes na interface membrana/líquido;
- ii. Difusão seletiva dos componentes sorvidos através da membrana densa, promovida por um gradiente de potencial químico;
- iii. Dessorção em fase vapor abaixo da película da membrana, no lado do permeado.

Logo, percebe-se que a seletividade e o fluxo dependem da sorção e da difusão, que por sua vez são baseadas em propriedades termodinâmicas. De um lado, o mecanismo de sorção é ditado pelo parâmetro de solubilidade do soluto/membrana. Do outro, o coeficiente de difusão varia de acordo com o tamanho, forma, massa molecular do soluto e a disponibilidade de volume livre do polímero. Por fim, como a pressão no lado do permeado é muito baixa, a dessorção ocorre de maneira muito rápida, resultando em uma resistência desprezível a esse transporte (PEREIRA et al., 2006). Portanto, pode-se dizer que a permeabilidade ( $P_i$ ) de um componente  $i$  em uma mistura é uma função de sua solubilidade ( $S_i$ ) e difusividade ( $D_i$ ), de acordo com a equação (2.2).

$$P_i = S_i \cdot D_i \quad (2.2)$$

A capacidade seletiva das membranas densas pode ser mensurada através de dois fatores. O fator de seletividade ( $\alpha_{ij}$ ), representada pela equação (2.3), é definido através da relação da composição dos componentes no permeado e sua relação na corrente de alimentação. Um maior valor de  $\alpha$  implica em uma maior seletividade, já quando  $\alpha$  tende à unidade, a separação se torna ineficiente. Já o fator de enriquecimento ( $\beta_i$ ), equação (2.4) é a relação entre a concentração da espécie mais permeável no permeado e na alimentação, isto é, retrata quanto está se concentrando desta espécie com a operação de pervaporação (HABERT et al., 2006; TRIFUNOVIĆ; LIPNIZKI; TRÄGÅRDH, 2006).

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (2.3)$$

$$\beta_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (2.4)$$

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. Baker, Wijmans e Huang (2010) alertam para a base da seletividade e fator de concentração, pois é preferível que eles estejam em base molar ao invés da mássica.

Outro fator relevante e que se procura acompanhar é o fluxo mássico de permeado ( $J$ ). O fluxo é definido como a taxa de permeação por unidade de área de

membrana, para uma dada espessura de membrana. Experimentalmente, pode ser obtido em estado estacionário pela massa de permeado ( $M_P$ ), em um determinado intervalo de tempo ( $\Delta t$ ), por unidade de área de membrana ( $A_M$ ), como ilustrado na equação (2.5) (PEREIRA et al., 2006).

$$J = \frac{M_P}{A_M \cdot \Delta t} \quad (2.5)$$

É possível combinar os fatores de enriquecimento e o fluxo molar ( $N$ ), através do índice de separação do processo ( $PSI$ ), como indicado na equação (2.6), a fim de avaliar mais facilmente a eficiência da separação (SUN; LI; XU; 2013; ASHRAF et al., 2017).

$$PSI = N \cdot (\beta - 1) \quad (2.6)$$

### 2.3.2 Mecanismo de transporte de massa da pervaporação

Como dito anteriormente, a pervaporação se baseia em fenômeno de transferência de massa que depende de um gradiente de potencial químico, como sua força motriz. Pode-se então utilizar a primeira Lei de Fick para descrever a difusão, representada pela equação (2.7):

$$N_i = \kappa \cdot \frac{d\mu_i}{dz} \quad (2.7)$$

Onde  $N_i$  é o fluxo molar do componente  $i$ ;  $\kappa$  é um coeficiente de proporcionalidade;  $\mu_i$  é o potencial químico do componente  $i$  e  $z$  é a dimensão na qual a transferência de massa é analisada, no caso, a espessura da membrana densa. O potencial químico, quando expresso em função da energia livre de Gibbs é função da temperatura, pressão e concentração (SANDLER, 2006), conforme a equação (2.8):

$$d\mu_i \equiv s_i \cdot dT + v_i \cdot dp + \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot dn_i \quad (2.8)$$

Onde  $s_i$  é a entropia;  $T$  é a temperatura absoluta;  $v_i$  é o volume molar do componente  $i$ ;  $p$  é a pressão total do sistema e  $n_i$  é o número de mols do componente  $i$ . Como a diferença de temperatura na membrana é praticamente desprezível, a

pervaporação pode ser considerada um processo isotérmico e a equação (2.8) pode ser simplificada. Assumindo ainda a composição constante, tem-se a avaliação apenas do termo da pressão:

$$d\mu_i = v_i \cdot dp \quad (2.9)$$

O termo da composição pode ser reescrito a partir de outra definição do potencial químico, considerando a pressão e temperatura constantes e inserindo o conceito de atividade (SANDLER, 2006), como demonstrado na equação (2.10):

$$d\mu_i \equiv d(R \cdot T \cdot \ln a_i)|_{p,T} \quad (2.10)$$

Sendo  $R$  a constante universal dos gases;  $T$  a temperatura absoluta e  $a_i$  a atividade do componente  $i$ . Como a pervaporação é considerada um processo isotérmico, o potencial químico depende apenas da atividade, e a equação (2.10) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$d\mu_i = R \cdot T \frac{d(a_i)}{a_i} \quad (2.11)$$

Assim, as equações (2.9) e (2.11) podem ser combinadas na equação (2.12):

$$d\mu_i = v_i \cdot dp + R \cdot T \frac{d(a_i)}{a_i} \quad (2.12)$$

Esta equação pode ser integrada no lado da alimentação e no lado do permeado, utilizando como estado de referência a saturação do componente  $i$  (WIJMANS; BAKER, 1995). Na alimentação, por se tratar de uma fase líquida, tem-se a equação do potencial químico para os líquidos incompressíveis (2.13). Do outro lado, o permeado é operado em alto vácuo e, portanto, a fase gasosa pode ser tratada como ideal, e, a partir da equação dos gases ideais, tem-se as seguintes equações:

$$\mu_{i,l} = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(a_{i,l}) + v_i(p_F - p_i^0) \quad (2.13)$$

$$\mu_{i,g} = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(a_{i,g}) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_P}{p_i^0}\right) \quad (2.14)$$

Onde  $p_i^0$  é a pressão de saturação do componente puro e os subíndices  $l$  e  $g$  correspondem às fases líquidas e gasosas, enquanto  $F$  e  $P$  à alimentação e ao permeado, respectivamente.

Na alimentação, a atividade do componente  $i$  na fase líquida ( $a_{i,l}$ ) pode ser expressa pelo produto da fração molar do componente  $i$  ( $x_i$ ) e de seu coeficiente de atividade ( $\gamma_i$ ), conforme mostra a equação (2.15). Por outro lado, como o permeado se encontra na fase vapor/gás, a atividade do componente  $i$  na fase gasosa, ( $a_{i,g}$ ) é expressa pelo produto da fração molar do componente  $i$  ( $y_i$ ), seu coeficiente de fugacidade ( $\varphi_i$ ) e a razão entre a pressão total no lado do permeado ( $p_P$ ) e a pressão de vapor do componente  $i$  puro ( $p_i^0$ ), de acordo com a equação (2.16).

$$a_{i,l} = x_i \cdot \gamma_i \quad (2.15)$$

$$a_{i,g} = y_i \cdot \varphi_i \cdot \frac{p_P}{p_i^0} \quad (2.16)$$

Subtraindo a equação (2.13) da equação (2.14) e inserindo as equações (2.15) e (2.16), tem-se a diferença de potencial químico através da membrana, que é a força motriz da pervaporação, representada na equação (2.17).

$$\Delta\mu_i = \mu_{i,g} - \mu_{i,l} = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{x_i \cdot \gamma_i \cdot p_i^0}{y_i \cdot \varphi_i \cdot p_P}\right) + v_i(p_F - p_P) \quad (2.17)$$

Pelo fato de a pervaporação ser operada geralmente em pressão ambiente e o permeado estar sob alto vácuo, a diferença ( $p_F - p_P$ ) se aproxima da unidade e faz com que o segundo termo da equação (2.17) possa ser desprezado frente ao termo da atividade (GHOREYSHI; JAHANSHANI; PEYVANDI, 2008). Ainda, uma vez que considerado fase gasosa ideal, o coeficiente de fugacidade é unitário. Portanto, é possível simplificar a equação (2.17) em:

$$\Delta\mu_i = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{x_i \cdot \gamma_i \cdot p_i^0}{y_i \cdot p_P}\right) \quad (2.18)$$

A equação 2.18 permite visualizar as variáveis de operação mais importantes na pervaporação: temperatura ( $T$ ), pressão do permeado ( $p_P$ ) e concentração da alimentação ( $x_i$ ).

A partir das equações (2.11), (2.15), (2.16) e da equação dos gases ideais, junto das demais considerações feitas, chega-se na seguinte relação do potencial químico, a concentração na fase líquida e a pressão parcial na fase vapor (MULDER, 1996):

$$\frac{d\mu_i}{dz} = \frac{R \cdot T}{x_i} \cdot \frac{dx_i}{dz} = \frac{R \cdot T}{p_i} \cdot \frac{dp_i}{dz} \quad (2.19)$$

Substituindo o termo da pressão parcial da equação (2.19) na equação (2.7), tem-se que:

$$N_i = \frac{\kappa_i \cdot R \cdot T}{p_i} \cdot \frac{dp_i}{dz} \quad (2.20)$$

Integrando a equação (2.20) ao longo da espessura  $\delta$  da membrana, assumindo perda de carga desprezível, tem-se o fluxo ao longo da membrana (MULDER, 1996):

$$N_i = \frac{\kappa_i \cdot R \cdot T}{p_i \cdot \delta} \cdot \Delta p_i = \frac{\kappa_i \cdot R \cdot T}{p_i \cdot \delta} \cdot (p_{i,F} - p_{i,P}) \quad (2.21)$$

Pode-se substituir o termo  $\frac{\kappa_i \cdot R \cdot T}{p_i \cdot \delta}$  por um novo parâmetro  $k_{i,OV}$ , que é conhecido como o coeficiente global de transferência de massa. Fazendo esta substituição, juntamente dos termos das pressões parciais e sabendo que na pervaporação, por trabalhar geralmente com sistemas diluídos, o coeficiente de atividade do componente  $i$  pode ser aproximado pelo coeficiente de atividade do componente  $i$  em diluição infinita ( $\gamma_i \approx \gamma_i^\infty$ ), tem-se que:

$$N_i = k_{i,OV} \cdot (x_i \cdot \gamma_i^\infty \cdot p_i^0 - y_i \cdot p_P) \quad (2.22)$$

A equação 2.22 é a mais utilizada para o cálculo do fluxo em função da diferença de pressão. Porém, também é possível expressar o fluxo em função da diferença de concentração (SCHÄFER; CRESPO, 2007), da atividade (TRIFUNOVIĆ; LIPNIZKI; TRÄGÅRDH, 2006) e do potencial químico (GHOREYSHI; JAHANSHANI; PEYVANDI, 2008). Desta maneira, a unidade do coeficiente de transferência de massa varia de acordo com a equação empregada.

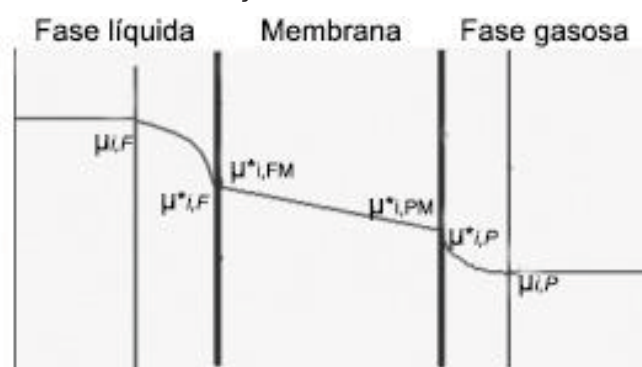
Embora se encontre a pressão de vapor e o coeficiente de atividade de diversos compostos na literatura, pode-se também calcular a pressão de vapor pela equação de Antoine e suas variações, enquanto o coeficiente de atividade em diluição infinita pode ser estimado por modelos de energia livre de Gibbs de excesso, como Wilson, NRTL (*Non-random two-liquid model*) e UNIQUAC (*Universal QuasiChemical*) ou ainda através do método preditivo semi-empírico de contribuição de grupos, *UNIQUAC Functional-group activity coefficients* ou UNIFAC (SANDLER, 2006). É possível então calcular o valor de do coeficiente de transferência global de transferência de massa do processo, por meio da equação (2.22) ou ainda estimar o coeficiente por uma regressão linear da mesma (GHOREYSHI; JAHANSHANI; PEYVANDI, 2008; GARCÍA et al., 2008).

Comumente se utiliza o modelo de resistências em série para descrever a transferência de massa na pervaporação, sabendo-se que o fluxo é diretamente proporcional ao gradiente de um potencial (no caso, o potencial químico) e inversamente proporcional a uma resistência, conforme a equação (2.23). A resistência total no caso da pervaporação se dá pela soma das resistências da fase líquida, da membrana e da fase gasosa (GHOREYSHI; JAHANSHANI; PEYVANDI, 2008), conforme a equação (2.24), e a influência de cada uma na força motriz do processo pode ser vista na FIGURA 7.

$$N_i = \frac{\Delta\mu_{it}}{R_t} \quad (2.23)$$

$$R_t = \sum R = \frac{1}{k_{i,l}} + \frac{1}{k_{i,M}} + \frac{1}{k_{i,g}} = \frac{1}{k_{i,OV}} \quad (2.24)$$

FIGURA 7 – ESQUEMA DA FORÇA MOTRIZ NAS FASES DA PERVAPORAÇÃO



FONTE: Adaptado de GHOREYSHI; JAHANSHANI; PEYVANDI (2008).



Sendo  $\mu_{i,FM}^*$  e  $\mu_{i,PM}^*$  os potenciais químicos da alimentação e do permeado na membrana, enquanto  $\mu_{i,F}^*$  e  $\mu_{i,P}^*$  os potenciais químicos da alimentação e do permeado adjacentes à interface, respectivamente;  $R$  é a resistência e  $k$  é o coeficiente de transferência de massa; os subíndices  $t$  simboliza total;  $l$  se refere à fase líquida;  $M$  se refere à membrana;  $g$  se refere à fase gasosa e  $OV$  ao global do processo.

Também é possível escrever as equações do fluxo e da resistência para cada fase separadamente. As equações (2.25) e (2.26) descrevem o fluxo e a resistência na fase líquida, enquanto as equações (2.27) e (2.28) representam o fluxo e a resistência na membrana e as equações (2.29) e (2.30) são aplicadas para calcular o fluxo e a resistência na fase gasosa, respectivamente:

$$N_{i,l} = k_{i,l} \cdot (\mu_{i,F}^* - \mu_{i,FM}^*) \quad (2.25)$$

$$R_l = \frac{1}{k_{i,l}} \quad (2.26)$$

$$N_{i,M} = k_{i,M} \cdot (\mu_{i,FM}^* - \mu_{i,PM}^*) \quad (2.27)$$

$$R_M = \frac{1}{k_{i,M}} \quad (2.28)$$

$$N_{i,g} = k_{i,g} \cdot (\mu_{i,PM}^* - \mu_{i,P}^*) \quad (2.29)$$

$$R_g = \frac{1}{k_{i,g}} \quad (2.30)$$

Assumindo que as taxas de sorção e dessorção dos componentes na membrana seja muito mais elevada que as taxas de difusão destes pela membrana, é possível afirmar que o gradiente de potencial químico é contínuo em um dos lados da membrana e possibilita trabalhar com a hipótese do equilíbrio termodinâmico dos componentes com a membrana na interface (WIJMANS; BAKER, 1995). Assim,

$$\mu_{i,F}^* = \mu_{i,FM}^* \quad (2.31)$$

$$\mu_{i,PM}^* = \mu_{i,P}^* \quad (2.32)$$

Logo, é possível combinar as equações (2.22), (2.25), (2.27), (2.29), (2.31) e (2.32), resultando em:

$$N_i = \frac{1}{\frac{1}{k_{i,l}} + \frac{1}{k_{i,M}} + \frac{1}{k_{i,g}}} \cdot (x_i \cdot \gamma_i^\infty \cdot p_i^0 - y_i \cdot p_P) \quad (2.33)$$

Faz-se necessário então entender como cada fase está ligado ao transporte de massa e como é sua resistência ao processo. Conforme dito anteriormente, a dessorção na fase gasosa ocorre de maneira muito rápida. Como o permeado está sob alto vácuo, isto é, sob pressões muito baixas, a resistência na fase gasosa pode ser desprezada (GHOREYSHI; JAHANSHANI; PEYVANDI, 2008).

Na análise da resistência ao transporte na membrana, percebe-se que o transporte é facilitado aumentando-se a permeabilidade do componente  $i$  na membrana ( $P_i$ ), enquanto que ele é dificultado aumentando-se a espessura  $\delta$  da membrana. O termo  $P_i/\delta$ , na verdade, é entendido como a permeância do composto  $i$  pela membrana ( $Q_i$ ), assim adotado na discussão da performance da pervaporação e da permeação de gases, pois a comparação entre permeâncias permite verificar a preferência da membrana a um composto ou outro (BAKER; WIJMANS; HUANG, 2010). Portanto, tem-se que:

$$k_{i,M} = \frac{P_i}{\delta} = Q_i \quad (2.34)$$

Por sua vez, a resistência na fase líquida se deve principalmente a um fenômeno conhecido como polarização por concentração. Este fenômeno ocorre porque os componentes que permeiam a membrana mais lentamente tendem a se concentrar na camada limite líquida. Quando sua concentração é maior do que no seio da solução, há um contra-fluxo difusivo da camada limite para o seio líquido, diminuindo o fluxo global (DOTREMOND et al., 1994). Então, pode-se usar o coeficiente de transferência de massa na camada limite com as correções (OLSSON; TRÄGÅRDH, 1999), como demonstrado na equação (2.35):

$$k_{i,l} = \frac{k_{i,BL} \cdot \rho_{m,i} \cdot z_i}{\gamma_i^\infty \cdot p_i^0} \quad (2.35)$$

Onde  $k_{i,BL}$  é o coeficiente de transferência de massa na camada limite;  $\rho_{m,i}$  é a densidade molar do composto  $i$  e  $z_i$  é a relação entre a fração volumétrica e a fração molar. Estes podem ser calculados a partir da densidade mássica ( $\rho$ ) e da massa molar do componente  $i$ . Já a correlação semi-empírica de Sherwood pode ser aplicada para a estimativa do coeficiente de transferência de massa na camada limite de concentração (DOTREMOND et al., 1994), conforme a equação (2.36). É importante notar que ao usar a correlação de Sherwood, assume-se que a contribuição da

convecção na transferência de massa ao longo da camada limite é desprezível frente à contribuição da difusão (OLSSON; TRÄGÅRDH, 1999).

$$Sh = \frac{k_{i,BL} \cdot d_h}{D_{ij}} = a \cdot Re^b \cdot Sc^c \cdot \left(\frac{d_h}{L}\right)^d \quad (2.36)$$

Na qual,  $Sh$  é o número de Sherwood;  $Re$  é o número de Reynolds;  $Sc$  é o número de Schmidt;  $d_h$  é o diâmetro hidráulico;  $D_{ij}$  é o coeficiente de difusão ou difusividade e  $L$  é o comprimento do módulo. Os parâmetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  dependem do regime de descoamento e tipo de módulo de podem ser encontrados na literatura (DOTREMOND et al., 1994). A difusividade  $D_{ij}$  pode ser calculada pelo método de Wilke-Chang (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNEL, 2001):

$$D_{ij} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} \cdot (\Phi \cdot MM_j)^{\frac{1}{2}} \cdot T}{\eta_j v_{i,b}^{0,6}} \quad (2.37)$$

Sendo que  $D_{ij}$  é o coeficiente de difusão em  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $MM_j$  é a massa molecular do solvente  $j$  em  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $T$  é a temperatura absoluta em K;  $\eta_j$  é a viscosidade do solvente em cP;  $v_{i,b}$  é o volume molar do soluto  $i$  na temperatura normal de ebulição em  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $\Phi$  é um fator de associação do solvente  $j$ , adimensional. No caso de o solvente ser a água, Wilke e Chang recomendam o uso de 2,6 para  $\Phi$  (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNEL, 2001).

Já o diâmetro hidráulico, o número de Reynolds e o número de Schimdt são calculados pelas equações (2.38), (2.39) e (2.40), respectivamente.

$$d_h = \frac{4 \cdot A_s}{Pm} \quad (2.38)$$

$$Re = \frac{\rho_l \cdot u_c \cdot d_h}{\eta_l} \quad (2.39)$$

$$Sc = \frac{\eta_l}{\rho_l \cdot D_{ij}} \quad (2.40)$$

Onde,  $A_s$  é a área da seção transversal do canal;  $Pm$  é o perímetro molhado;  $\rho_l$  é a densidade da fase líquida;  $u_c$  é a velocidade tangencial no canal e  $\eta_l$  é a viscosidade da fase líquida.

Combinando, então, as equações (2.33), (2.34) e (2.35), chega-se na equação (2.41), que permite a visualização das resistências ao transporte de massa, verificando qual tem maior impacto na resistência total e limita o transporte. Além disso, também é possível encontrar a permeabilidade ( $P_i$ ) e a permeância ( $Q_i$ ).

$$N_i = \frac{1}{\frac{\gamma_i^\infty \cdot p_i^0}{k_{i,BL} \cdot \rho_{m,i} \cdot z_i} + \frac{\delta}{P_i}} \cdot (x_i \cdot \gamma_i^\infty \cdot p_i^0 - y_i \cdot p_P) \quad (2.41)$$

### 2.3.3 Estado da arte da pervaporação

#### 2.3.3.1 Desalcoolização de soluções aquosas

A pervaporação de soluções aquosas por meio de uma membrana hidrofóbica é baseada no fato de que o etanol ter uma permeação favorável quando comparado com a água. A maior dificuldade encontrada na aplicação desta operação na desalcoolização de soluções aromáticas é que os compostos voláteis tendem a ter maior afinidade com as membranas hidrofóbicas do que o etanol, resultando em uma solução desalcoolizada, mas também desaromatizada (KARLSSON; TRÄGÅRDH, 1995).

##### 2.3.3.1.1 Soluções modelo

Molina, Vatai e Bekassy-Molnar (2002), pervaporaram soluções binárias de água com metanol, etanol e isopropanol, com concentrações variando entre 13% e 20% em massa. Os experimentos foram realizados com uma membrana de polidimetilsiloxano (PDMS) com 131 cm<sup>2</sup> de área efetiva, a uma vazão constante de 200 L h<sup>-1</sup> e a temperatura variando entre 40 e 70 °C. Foi demonstrado experimentalmente que o fluxo dos álcoois aumentaram com a temperatura, assim como o fator de separação, sendo que este aumento foi menor para o metanol e maior para o isopropanol.

Sun, Li e Xu (2013) estudaram a separação de soluções de 5% de etanol em água (m/m) via pervaporação por meio de membranas de PDMS e PDMS enriquecidas com nanosílica organofílica (ONS) de 0 a 10% em massa, variando a temperatura entre 30 e 70 °C e o vácuo entre 1000 e 26000 Pa. Todas as membranas

compostas PDMS/NOS apresentaram vantagens quanto ao fluxo de permeado e à seletividade, sendo que a maior concentração de NOS mostrou os melhores resultados. Foi verificado que a temperatura aumentou o fluxo seguindo uma relação de Arrhenius, enquanto o aumento da intensidade do vácuo causou um aumento não-linear do fluxo e maior seletividade devido ao aumento da força motriz e da evaporação e difusão mais fáceis do etanol em relação a água.

Haaz et al. (2018) estimaram parâmetros para um modelo semi-empírico da pervaporação de soluções aquosas, utilizando água e etanol, com concentrações entre 1 e 20% (m/m). Foi utilizado membranas PDMS comerciais com uma área de 28 cm<sup>2</sup>, a uma vazão constante de aproximadamente 182 L h<sup>-1</sup>, e a temperatura variou entre 50 e 70 °C. O maior PSI foi de 19,3 kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> para a solução mais concentrada na maior temperatura estudada.

#### 2.3.3.1.2 Soluções reais

Brüschke (1990) realizou a desalcoolização de cerveja, vinho branco e vinho tinto, com temperaturas entre 35 e 70 °C e pressões entre 5 a 10 mbar, utilizando dois condensadores (o primeiro a aproximadamente 0 °C e o segundo a -20 °C) e membranas de PDMS e membranas compósitas como poliacetilenos modificados e PDMS enriquecido de zeólitas hidrofóbicas. Estas últimas apresentaram um fluxo maior do que as primeiras. Segundo os autores, até a remoção de 50% do etanol, os demais componentes se mantiveram praticamente intactos, porém a remoção de 90% do etanol implicou na remoção total dos ésteres e de 90% dos álcoois superiores e uma desalcoolização ainda mais intensa provocou a perda total dos compostos orgânicos voláteis. A cor e a aparência da cerveja não mudaram com o tratamento. O sabor não se alterou até a remoção de 50%, mas com uma desalcoolização mais intensa, a cerveja se apresentou azeda. Cervejas com teor alcoólico menor que 0,5% podem ser obitadas. A quantidade de permeado no segundo condensador é na faixa de 5% do primeiro e por se tratar de aromas pode ser inserido no retentado para melhorar sua qualidade sensorial. Os custos de processo não são altos e podem competir com outros processos de separação de membranas. O permeado pode possuir entre 20 e 45 % de etanol dependendo do grau de desalcoolização.

Brüschke, Schneider e Tusel (1995) promoveram um processo de pervaporação capaz de reduzir significativamente (até os limites legais para uma

bebida não alcoólica) de cervejas e vinhos. O módulo deveria conter uma membrana composta de polisiloxano e sílicas ou zeólitas, operar entre 0 e 80 °C, sob um vácuo de 500 a 5000 Pa, e com pelo menos dois condensadores: um operando entre 0 a -30°C para a condensação do etanol e outro operando entre -20 e -70 °C para a condensação dos aromas. Os autores afirmaram que se a desalcoolização for parcial, não há impacto sensorial relevante no produto final.

Takács, Vatai e Korány (2007) produziram vinho sem álcool a partir de um vinho com 13,1% em volume, utilizando uma membrana de PDMS com 131 cm<sup>2</sup> de superfície ativa, operando entre 40 e 70 °C e a uma recirculação de 350 L h<sup>-1</sup> de retentado por 10 horas de experimento. Ao invés de vácuo, eles trabalharam com gás de arraste (ar) para promover o gradiente de atividade do processo. Enquanto o fluxo aumentou com a temperatura, a seletividade do etanol abaixou. Segundo eles, o permeado possuiu entre 35-38% de álcool e, como era rico em substâncias aromáticas, poderia ser revendido como algum tipo de bebida alcoólica após tratamento (do tipo *spirit*). Em compensação, mais de 70% dos compostos voláteis do vinho foram perdidos no processo, especialmente nas temperaturas mais elevadas.

### 2.3.3.2 Recuperação de aromas

A pervaporação tem recebido mais atenção nas últimas décadas na recuperação de aromas, que advém da baixa concentração (ppm) de compostos orgânicos como álcoois, ésteres, aldeídos e cetonas. Estes compostos permeiam através de uma membrana hidrofóbica com mais facilidade do que a água, sendo concentrados no permeado (OVERINGTON et al., 2008). A alta seletividade e a possibilidade de operar em temperaturas mais baixas, evitando a degradação térmica desses compostos, tornam a pervaporação como uma alternativa vantajosa na recuperação e concentração desses aromas (GARCIA et al., 2008).

#### 2.3.3.2.1 Soluções modelo

Na literatura é possível encontrar bastantes estudos com soluções aquosas modelo. Olsson e Trägårdh (1999) pervaporaram uma solução modelo de suco de maçã composto de butanoato de 2-metiletila, butanoato de etila, acetato de etila, acetato de isoamila, acetato de hexila, isobutanol, trans-2-hexenal, n-butanol, álcool isoamílico e hexanol. Os experimentos aconteceram a 20 °C e 1 mbar, enquanto o

número de Reynolds variou entre 50 e 1000 de acordo com a vazão aplicada. De acordo com os autores, a principal resistência no transporte dos álcoois superiores foi a membrana, enquanto para os ésteres foi a resistência na camada limite da fase líquida e para o aldeído elas são da mesma ordem. Logo, uma melhora das condições hidrodinâmicas recuperaria mais ésteres, mas não álcoois. Eles concluíram que quando há polarização por concentração, as correlações de Sherwood superestimam a transferência de massa da camada limite e devem ser evitadas.

Peng e Liu (2003) recuperaram aromas de soluções modelo de suco de mirtilo, combinando água, acetato de etila, trans-2-hexenal, 1-hexanol, 1-heptanol, d-limoneno e linalool. Eles usaram uma membrana de placa plana de 39,36 cm<sup>2</sup>, e operaram com temperaturas entre 30 °C e 50 °C, vácuo de 2 a 3 torr e velocidades médias entre 0,07 e 0,21 m s<sup>-1</sup>, correspondendo a números de Reynolds entre 260 e 780, respectivamente. Este aumento na velocidade, aumentou o coeficiente de transferência de massa dos compostos, sendo que o maior foi do acetato de etila. O aumento de temperatura melhorou a eficiência de separação do processo para os aromas testados.

Tan et al (2005) realizaram experimentos de pervaporação de soluções modelo entre água, metanol, n-propanol, isobutanol, n-butanol e álcool isoamílico, com uma membrana de PDMS suportada em acetato de celulose (CA) de espessura de 8 µm e uma área ativa de 240 cm<sup>2</sup>. Operando a uma temperatura de 30 °C, pressão de 266 Pa e vazão de alimentação de 300 L h<sup>-1</sup>. Segundo eles, além da termodinâmica de difusão, o coeficiente de atividade da alimentação teve grande impacto na permeabilidade; os fluxos de etanol e água tiveram respostas lineares às suas respectivas concentrações na alimentação; a presença dos compostos voláteis diminuiu a permeabilidade do etanol, mas não alterou significativamente a da água e a concentração de etanol afetou de diferentes maneiras a transferência de massa de cada composto. Por fim, uma solução diluída destes aromas pode ser tratada como uma solução ideal na qual pouca ou nenhuma interação aconteceria entre os aromas e a membrana.

Isci, Sahin e Summu (2006) determinaram os efeitos da temperatura, composição da alimentação e pressão do permeado na recuperação de aromas de morango, usando uma solução modelo composta por butirato de metila, butirato de etila, caproato de metila, butirato de butila, caproato de etila e linalool. A membrana utilizada foi de PDMS impregnada por zeólitas com uma espessura de 80 µm e uma



área ativa de 35,26 cm<sup>2</sup>. A velocidade foi fixada em 6,6 m s<sup>-1</sup>, correspondendo a um número de Reynolds de 33000, a temperatura variou entre 30 e 50 °C, a concentração de butanoato de etila e de butanoato de metila variou entre 50 e 150 ppm e a pressão entre 4 e 8 mbar. Em vácuos mais fortes, tanto o fluxo quanto a seletividade foram maiores, já para a temperatura o fluxo seguiu uma expressão de Arrhenius e a seletividade aumentou atingindo um valor constante em 40 °C. Com o aumento da concentração na alimentação, o fluxo parcial aumentou linearmente, porém, houve um decréscimo na seletividade.

Schäfer e Crespo (2007), mostraram a importância da polarização por concentração na pervaporação de uma solução de aromas de vinho, composta por acetato de etila, acetato de isoamila, acetato de hexila, hexanoato de etila, álcool isobutílico e álcool isoamílico. Dois módulos diferentes foram utilizados: um de fluxo radial com uma área efetiva de 100 cm<sup>2</sup> e Reynolds máximo de 430 e um de fluxo tubular, com área efetiva de 5 cm<sup>2</sup> e Reynolds máximo de 4150. A polarização por concentração afetou mais os componentes com alto coeficiente de sorção do que os de baixo coeficiente e dessa forma, mesmo em regimes turbulentos, o efeito dela no fluxo dos componentes não pode ser negligenciado. Desta forma, uma otimização das condições de operação, e principalmente da espessura da membrana utilizada, deve ser realizada a fim de se obter o permeado com as qualidades desejadas.

Diban, Urtiaga e Ortiz (2008) estudaram a influência da espessura da membrana na pervaporação de aromas de suco de mirtilo por meio de uma solução modelo composta por água, trans-2-hexen-1-ol, n-hexanol, trans-2-hexen-1-al, linalool, fenilacetaldéido, álcool benzílico, cis-3-hexen-1-ol, etanol e água. As membranas utilizadas foram de PDMS, com área ativa de 56 cm<sup>2</sup> e espessura variando entre 148 e 433 µm. O fator de enriquecimento aumentou com a espessura da membrana, enquanto o fluxo diminuiu. O teor de água não alterou significativamente com a operação.

Já García et al. (2008) escolheram o trans-2-hexen-1-ol como aroma de maior impacto no suco natural de mirtilo e estudaram os efeitos de sua concentração inicial (0,05-0,25 kg m<sup>-3</sup> em 1% v/v de mistura água/álcool), vazão (0,42-1,63 mL s<sup>-1</sup>) e temperatura da pervaporação (35-50 °C) na recuperação deste composto. As membranas utilizadas foram PDMS, mas na configuração de fibra oca com 56 cm<sup>2</sup> de área efetiva, condicionadas na solução de interesse por 1 h, enquanto o vácuo foi mantido em 100 Pa. Foi verificado uma alta seletividade da membrana com o o trans-



2-hexen-1-ol, que atingiu fatores de enriquecimento entre 100 e 200. A resistência ao transporte de massa na fase líquida foi muito menor que na membrana e a permeabilidade do aroma na membrana foi estimada em  $7,62 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ . Por fim, a água e o etanol apresentaram energia de ativações maiores que o aroma, sofrendo, portanto, maiores variações com a temperatura que este.

Raisi e Aroujalian (2011) avaliaram os efeitos da espessura de membranas de PDMS e polioctilmetilsiloxano (POMS), espessura variando entre 0,16  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$  com uma área ativa de 137  $\text{cm}^2$ , em soluções binárias e ternárias de aromas de romã compostas de 3-metil-butanal, acetato de isopentila, n-hexanol e  $\alpha$ -ionona. Os experimentos foram realizados a 30  $^{\circ}\text{C}$ , por 10 h, a uma vazão de 5  $\text{L min}^{-1}$  e vácuo de 1 mmHg. O fluxo do permeado diminuiu significativamente com o aumento da espessura da membrana, para os dois tipos de membrana, e quanto menor a espessura, maior a influência da camada limite na fase líquida na resistência total ao transporte de massa. Os autores constataram a importância do efeito de acoplamento dentre os compostos, o qual pode ser avaliado por estudos de sorção e dessorção.

#### 2.3.3.2.2 Sucos

Em contrapartida, os estudos em soluções reais ainda são escassos. Por exemplo, Pereira et al. (2002) e Pereira et al. (2005) realizaram experimentos com suco de abacaxi concentrado, suco clarificado e uma mistura quaternária modelo. Foram testadas membranas de etileno-propileno-dieno (EPDM) na configuração de fibra oca e de copolímero vinil acetato (EVA), EPDM e PDMS impregnado de partículas zeólitas na configuração de placa plana. No experimento de placas planas, com área de 45  $\text{cm}^2$ , a temperatura utilizada foi de 25  $^{\circ}\text{C}$ , vácuo de 3 mmHg e vazão de 92  $\text{L h}^{-1}$ . Já os módulos de fibra oca operaram com vazão variando de 20 a 50  $\text{L h}^{-1}$  e a concentração da alimentação variou entre 100 e 600  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Os autores concluíram que quanto menor a solubilidade em água, geralmente é maior o coeficiente de transferência de massa e no caso de soluções diluídas é mais vantajoso utilizar uma membrana mais seletiva, como a de EPDM, enquanto que no caso de soluções mais concentradas é mais interessante trabalhar com membranas de permeabilidade maior, como as de PDMS.

Cabral et al. (2006) recuperaram aromas do suco de abacaxi, utilizando uma membrana de PDMS e outra de EPDM, com a temperatura variando entre 25 e 35  $^{\circ}\text{C}$ .

A membrana de EPDM apresentou um fluxo menor e maior seletividade que a de PDMS, pois é mais hidrofóbica que esta e a temperatura teve um efeito positivo no fluxo para ambas as membranas.

Assis et al. (2007) investigaram os efeitos da temperatura na recuperação de aromas do suco de caju, utilizando uma membrana de PDMS na configuração placa plana, com área total de 92 cm<sup>2</sup>. A faixa de temperatura avaliada foi entre 25 e 35 °C. O permeado apresentou um fator de concentração elevado e a elevação da temperatura causou um aumento no fluxo do mesmo.

Aroujalian e Raisi (2007) avaliaram os efeitos da temperatura, pressão do permeado e vazão de alimentação na recuperação de aromas de suco de laranja, utilizando uma membrana de PDMS com uma espessura de 10 µm e área ativa de 137,75 cm<sup>2</sup>. O número de Reynolds variou entre 500 e 2500, a temperatura entre 25 e 50 °C e a pressão entre 1 e 40 mmHg. Eles concluíram que a vazão não teve efeito no fluxo e na seletividade, mas o efeito temperatura-fluxo seguiu uma expressão de Arrhenius. O aumento da pressão diminuiu o fluxo, mas aumentou a seletividade no caso de os compostos voláteis serem os permeantes mais rápidos, como ésteres e aldeídos, em especial o acetato de etila.

Raisi, Aroujalian e Kaghazchi (2008) pesquisaram sobre a pervaporação multicomponente de suco de romã e de soluções modelo, compostas por aldeídos, ésteres, álcoois e terpenos. Membranas de PDMS e POMS foram testadas na configuração placa plana com área de 137 cm<sup>2</sup>, com temperaturas entre 30 e 60 °C, pressão no permeado entre 1 e 40 mmHg, e número de Reynolds entre 100 e 2500. Por um lado, as membranas de POMS atingiram um fator de enriquecimento mais elevado, porém as membranas de PDMS apresentaram um fluxo maior. Um aumento na temperatura ou redução na pressão do permeado tiveram impactos positivos no fluxo, mas a vazão não alterou significativamente o fator de enriquecimento ou o fluxo.

Rafia, Aroujalian e Raisi (2011) utilizaram uma membrana de polioctilmetilsiloxano suportada em polipropileno como uma camada intermediária de fluoreto de polivinilideno (POMS/PVDF/PP), de 137,5 cm<sup>2</sup> de área efetiva e 20 µm de camada funcional para estudar a pervaporação de aromas de suco de limão: α-pineno, β-pineno e limoneno. Os experimentos foram conduzidos entre 30 e 60 °C, 1 e 40 mmHg de vácuo e com um Reynolds variando entre 500 e 2300. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura da temperatura e a redução da pressão no permeado tiveram um efeito positivo no fluxo, mas o número de Reynolds não foi

significante para o fluxo ou fator de enriquecimento. Pelo fato de os aromas serem menos dependentes da temperatura do que a água, os fatores de enriquecimento desses diminuíram com o aumento de temperatura.

#### 2.3.3.2.3 Chá, café e óleos essenciais

Kanani et al. (2003) realizaram a recuperação de aromas de chá por pervaporação, utilizando uma membrana de polioctilmetilsiloxano suportada em polieterimida (POMS/PEI), espessura de 5  $\mu\text{m}$  e 38,5  $\text{cm}^2$  de área efetiva, e uma membrana de PDMS (espessura de 160  $\mu\text{m}$ ) a uma temperatura fixa de 30 °C e vácuo de 3 mmHg, para soluções modelo e uma solução real de chá. Nas soluções modelo, os álcoois possuíram maior fator de separação quando em soluções multicomponentes e o contrário foi visto com os aldeídos, porém o comportamento do chá foi muito diferente das soluções modelo. Em geral, a membrana PDMS apresentou fator de separação e e fluxo maior para a maioria dos compostos voláteis de interesse.

Figoli et al. (2006) recuperaram aromas do óleo de bergamota, testando a temperatura entre 20 °C e 40 °C e 3 mbar, utilizando uma membrana de PDMS com silicatos incorporados. Concluíram que os principais componentes responsáveis pela fragrância do óleo permeiam a membrana, enquanto os ácidos orgânicos são retidos. Tanto o fluxo como o fator de enriquecimento dos principais aromas aumentaram com a temperatura.

Weschenfelder et al. (2015) investigaram a recuperação de aromas de café solúvel utilizando uma membrana de polimetilsiloxano suportada em polietileno tereftalato (PDMS/PET), com espessura de 3  $\mu\text{m}$  e 50  $\text{cm}^2$  de área efetiva, variando a temperatura entre 10 °C e 40 °C, vácuo entre 300 e 2200 Pa e vazão de alimentação entre 1  $\text{L min}^{-1}$  e 3  $\text{L min}^{-1}$ . Nesta faixa de vazão, os autores verificaram que o efeito da resistência na camada limite da fase líquida era negligível. Para todos os componentes, o fluxo dos compostos orgânicos aumentou com a temperatura, e em geral diminuiu com o aumento da pressão parcial.

#### 2.3.3.2.4 Vinho

Karlsson, Loureiro e Trägårdh (1995) estudaram os efeitos da temperatura (6-35 °C) na recuperação de aromas de vinho, entre eles ésteres, álcoois e aldeídos. Os

experimentos foram realizados com uma membrana PDMS de 184 cm<sup>2</sup> de área ativa e espessura de 10 µm, a uma pressão de 1 mbar, com um Reynolds aproximado de 5500. Apesar de a temperatura ter afetado a permeabilidade dos compostos, o único que apresentou declínio de seletividade com o aumento de temperatura foi o acetato de etila. Desta maneira, os autores ressaltaram que a escolha da temperatura influencia muito a qualidade do permeado.

Catarino e Mendes (2011b) promoveram a recuperação de aromas de vinho utilizando uma membrana POMS/PEI, com uma área efetiva de 107,5 cm<sup>2</sup>, uma temperatura de 12 °C e uma pressão no lado do permeado de 1,0 mbar, após otimização com um estudo de cervejas. As membranas de POMS/PEI tendem a ser mais seletivas aos ésteres do que aos álcoois. A adição do aroma aumentou principalmente a concentração de ésteres, mas não aumentou significativamente o teor de etanol no vinho desalcoholizado e a percepção sensorial do vinho reconstituído foi positiva.

#### 2.3.3.2.5 Cerveja

Catarino, Ferreira e Mendes (2009) realizaram a otimização da recuperação de aromas de cerveja, utilizando como parâmetros a temperatura de alimentação (5-15 °C), a pressão no lado do permeado (1-20 mbar) e a velocidade da alimentação (0,1-0,5 m s<sup>-1</sup>) e os aromas da cerveja estudados foram o etanol, n-propanol, i-butanol, álcool isoamílico, acetato de etila, acetato de isoamila e acetaldeído. A membrana utilizada foi de POMS/PEI com uma espessura de 1 µm. A otimização buscou maximizar o fluxo de permeado, as seletividades dos aromas com relação ao etanol e a razão álcoois superiores/ésteres, além de minimizar a concentração de etanol no permeado. Neste sentido, a temperatura foi o parâmetro de maior importância e a velocidade o de menor. O fluxo de permeado aumentou quando a temperatura ou a velocidade foram elevados e abaixou quando a pressão era elevada e a seletividade dos álcoois superiores seguiu a mesma tendência. No entanto, a seletividade dos ésteres diminuiu com a elevação da temperatura e aumentou com a elevação na pressão e na velocidade. O valor ótimo para a faixa estudada foi de 12,4 °C; 1 mbar e 0,45 m s<sup>-1</sup>.

Catarino e Mendes (2011a) promoveram a ideia de se utilizar a pervaporação como uma técnica de recuperação de aromas em etapa anterior a uma técnica de

desalcoolização, no caso uma evaporação em coluna de cones giratórios, a fim de se melhorar a qualidade sensorial do produto final. A pervaporação foi estudada com uma membrana de POMS/PEI em uma planta piloto, variando a temperatura entre 7 e 25 °C, pressão do permeado entre 1 e 8 mbar e vazão de alimentação entre 500 e 1500 L h<sup>-1</sup>. A temperatura de 25 °C e vazão de 500 L h<sup>-1</sup> apresentaram os melhores resultados. Para o produto final, foi adicionado à cerveja desalcoolizada cerca de 0,3% em volume de extrato de aroma e de 5 a 10% em volume de cerveja com álcool.

Del Olmo et al. (2012) e Del Olmo et al. (2014) estudaram a adição de aromas de cervejas em cerveja já desalcooilizada. Para isso realizaram estudos com cervejas *Lagers* e soluções alcoólica modelo contendo etanol (5%), acetato de etila (16,18 ppm), isobutanol (12,67 ppm) e acetato de isoamila (1,38 ppm). A membrana utilizada foi de PDMS/PET com uma área ativa de 66 cm<sup>2</sup> e espessura de 1 µm, já os parâmetros de operação foram: vazão de alimentação foi de 300 L h<sup>-1</sup>, temperatura de 25 °C e vácuo de 1 mbar. Após os experimentos, que duraram de 6 a 8 horas, a incorporação de aromas foi realizada na mesma proporção de cerveja com álcool. Este processo de adição aumentou a concentração dos aromas na cerveja enriquecida, que foi preferida por mais de 80% do painel de análise sensorial.

## 2.4 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A cerveja é uma bebida rica em vitaminas, minerais e compostos antioxidantes, sendo sua ingestão moderada considerada benéfica ao ser humano. Em contrapartida, o teor de etanol presente é um fator limitante no seu consumo e sua remoção ou ausência se faz necessária em alguns casos. Embora o mercado de cervejas sem álcool venha crescendo, um dos maiores desafios da indústria está na qualidade sensorial do produto vendido, sendo que as técnicas de desalcoolização apresentam a desvantagem de perda de compostos voláteis responsáveis pelos aromas agradáveis da bebida, principalmente dos ésteres.

Por meio da revisão da literatura levantada, é possível perceber que a pervaporação não foi explorada totalmente como uma técnica de desalcoolização, por apresentar não somente um fluxo baixo, mas também essa perda de voláteis no processo. Porém, a operação vem se mostrando muito vantajosa como uma técnica de recuperação e concentração de aromas, possibilitando a mistura desse

concentrado com o produto desalcoolizado para a melhoria da qualidade sensorial do produto final.

Desta forma, este trabalho tem o intuito de colaborar com estas duas frentes: primeiramente, realizar uma recuperação dos compostos voláteis, em especial dos ésteres; em segundo lugar, estudar mais sobre os fatores que possam impactar a desalcoolização, a fim de otimizar a remoção de etanol, reduzindo, assim a área necessária de membrana e, portanto, os custos; e por fim, combinar os dois processos a fim de obter uma cerveja sem álcool com perfil aromático desejável.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção está descrito a metodologia utilizada ao longo do trabalho: o item 3.1 descreve os principais materiais utilizados nos experimentos e análises; o módulo experimental, seus equipamentos e a instrumentação presente são descritos no item 3.2; o procedimento experimental realizado é colocado no item 3.3; o item 3.4 descreve a análise cromatográfica realizada para os aromas; e, por fim, o item 3.5 cita os procedimentos para o tratamento estatístico dos dados.

#### 3.1 MATERIAIS

##### 3.1.1 Cerveja

Para a realização deste trabalho, foram comprados aproximadamente 50 L de uma cerveja *Pilsen* comercial, mantidos sob refrigeração a 4 °C até a data dos experimentos no Laboratório de Emulsões (EMULTEC) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), em Curitiba/PR.

Dentre os diversos compostos presentes na cerveja citados no Quadro 1, foram escolhidos o acetato de etila e o acetato de isopentila, comumente chamado de acetato de isoamila, além do 3-metil-1-butanol, conhecido como álcool isoamílico, para representarem os aromas compostos pelos ésteres e pelos álcoois superiores, respectivamente. Além de estes compostos voláteis serem mais comuns e representar aromas característicos da cerveja (CATARINO; FERREIRA; MENDES, 2009), eles foram mais facilmente detectados na caracterização da matéria-prima deste trabalho. A TABELA 1 contém as propriedades físico-químicas destes compostos.

TABELA 1 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DA CERVEJA ESTUDADOS NESTE TRABALHO.

Composto	MM [g mol <sup>-1</sup> ]	BP [°C]	$\rho$ [kg m <sup>-3</sup> ]	$v_c$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$p^{0_{20^{\circ}\text{C}}}$ [Pa]	$\gamma^{\infty_{20^{\circ}\text{C}}}$
Etanol	46,07	78,2	789,0	168	5898,7	4,67
Acetato de etila	88,11	77,1	902,0	286	9686,1	65,91
Álcool isoamílico	88,15	131,1	810,4	329	282,7	128,49
Acetato de isoamila	130,19	141,9	876,0	442	589,6	1992,79

FONTE: O autor (2018).

MM: Massa molar; BP: Temperatura normal de ebulição;  $\rho$ : Densidade;  $v_c$ : Volume crítico;  $p^{0_{20^{\circ}\text{C}}}$ : Pressão de vapor a 20 °C;  $\gamma^{\infty_{20^{\circ}\text{C}}}$ : Coeficiente de atividade a diluição infinita a 20 °C.

As pressões de vapor dos compostos foram obtidas por meio do software AspenPlus versão 8.4, utilizando a equação estendida de Antoine-Riedel, que estima

a pressão de vapor a partir da temperatura normal de ebulição, temperatura crítica e pressão crítica do componente puro, sendo mais precisa para componentes apolares.

Da mesma forma, os coeficientes de atividade a diluição infinita foram estimados pelo método preditivo de contribuição de grupos, UNIFAC-Dortmund, com o mesmo software. Deve-se ter em mente que, por se tratar de um método de contribuição de grupos, o modelo UNIFAC pode levar a erros consideráveis do coeficiente de atividade e, que sempre possível, é melhor utilizar dados experimentais (SANCHO; RAO; DOWNING, 1997; PEREIRA et al., 2005). Em geral, o UNIFAC apresenta resultados satisfatórios para a estimação do coeficiente de atividade contendo cadeias carbônicas pequenas e, para cadeias complexas ou ramificadas, o erro é apreciável (BAUDOT; MARIN, 1997). O método UNIFAC-Dortmund é geralmente recomendado sobre seu predecessor, por ser mais, apresentando menores desvios comparados aos valores experimentais para o coeficiente de atividade em diluição infinita encontrados na literatura a 25 °C (KOJIMA; ZHANG; HIAKI, 1996; SANCHO; RAO; DOWNING, 1997).

Na caracterização da cerveja, também foi avaliado a razão entre a concentração de álcoois superiores e ésteres ( $HA/E$ ) representada pela equação (3.1). De acordo com Catarino, Ferreira e Mendes (2009), a cerveja *Pilsen* deve contar uma razão  $HA/E$  entre 4 e 6 a fim de manter o equilíbrio aromático.

$$\frac{HA}{E} = \frac{C_{\text{álcool\_isoamílico}}}{C_{\text{acetato\_etila}} + C_{\text{acetato\_isoamila}}} \quad (3.1)$$

### 3.1.2 Membrana

A membrana foi escolhida com base nos diversos estudos de pervaporação de compostos orgânicos, devendo possuir boas características hidrofóbicas para atingir altas seletividades, mas ao mesmo tempo permitir um fluxo elevado de componentes orgânicos (PEREIRA et al., 2006; DEL OLMO et al., 2012). Portanto, foi utilizada nos experimentos de pervaporação uma membrana polimérica, com uma camada densa de 3  $\mu\text{m}$  de de polidimetilsiloxano (PDMS), camada intermediária de polliimida (PI) e suporte de polietileno tereftalato (PET), adquirida da empresa Pervatech BV (Holanda). A folha plana foi cortada em um círculo de aproximadamente 9 cm de diâmetro, correspondendo a uma área efetiva de 50  $\text{cm}^2$  de membrana no



módulo de pervaporação. A FIGURA 8 mostra a membrana de PDMS cortada no formato do módulo.

FIGURA 8 – MEMBRANA DE PDMS/PI/PET CORTADA EM CÍRCULO



FONTE: o autor (2018).

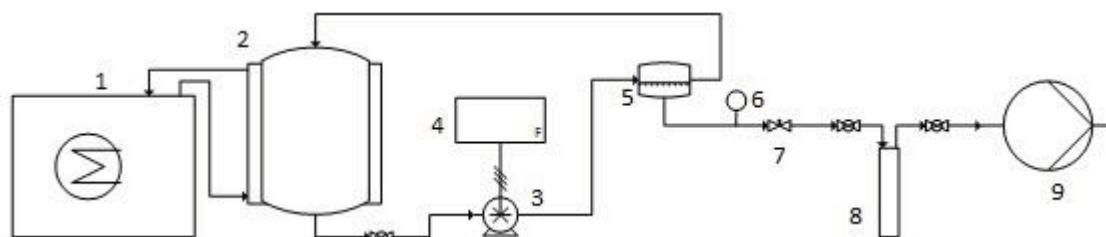
### 3.1.3 Reagentes

Foram utilizados os seguintes reagentes: etanol (Tedia, 99,5%); 3-metil-1-butanol (Sigma-Aldrich, 99,0%); acetato de etila (J. T. Baker, 99,6%) e acetato de isopentila (Sigma-Aldrich, 99,0%) como padrões para a análise cromatográfica; benzaldeído (Sigma-Aldrich, 99,0%) como padrão interno na análise cromatográfica; isopropanol (Neon, 99,5%) na manutenção da membrana entre experimentos e nitrogênio líquido (Nitrosemen, 99,0%) como fluido refrigerante. Além disso, tubos criogênicos de polipropileno (Techno Plastic Products, Suíça) foram usados para acondicionar as amostras em *freezer* (-18 °C).

### 3.2 UNIDADE DE PERVAPORAÇÃO

Para os experimentos de pervaporação, foi utilizado uma unidade desenvolvida por Weschenfelder (2015), localizada no EMULTEC, na UFPR, como esquematizado na FIGURA 9 e mostrado na FIGURA 10.

FIGURA 9 – DESENHO ESQUEMÁTICO DA UNIDADE EXPERIMENTAL DE PERVAPORAÇÃO. 1 – BANHO TERMOSTÁTICO; 2 – TANQUE DE ALIMENTAÇÃO ENCAMISADO; 3 – BOMBA DE DIAFRAGMA; 4 – CONTROLADOR DE VAZÃO; 5 – MÓDULO DE PERVAPORAÇÃO; 6 – SENSOR E INDICADOR DE PRESSÃO; 7 – VÁLVULA AGULHA; 8 – COLD TRAP; 9 – BOMBA DE VÁCUO.



FONTE: o autor (2018).

De acordo com a FIGURA 9, a solução de trabalho era alimentada no tanque de alimentação encamisado (2) com capacidade de 4 L, cuja temperatura era controlada pelo banho termostático (1) (Quimis, Brasil). Uma bomba de diafragma (3) (SeaFlo, modelo SFDP2, China), ajustada por um controlador de velocidade (4) (Motron, modelo CVE-8701, Brasil) recirculava a solução de trabalho pelo módulo de pervaporação (5). A pressão do permeado era acompanhada usando o vacuômetro digital (6) (Instrutherm, modelo VDR-920, Brasil) e ajustada finamente com o auxílio de uma válvula agulha (7). O permeado era condensado no *cold trap* (8) (Corning, EUA) imerso em nitrogênio líquido (-196 °C). A bomba de vácuo (9) (Edwards, modelo RV12, Reino Unido) era responsável por manter o vácuo no módulo.

FIGURA 10 – DISPOSIÇÃO GERAL DA UNIDADE EXPERIMENTAL DE PERVAPORAÇÃO.



FONTE: o autor (2018).

Conforme a FIGURA 10, a alimentação, a recirculação, a captura dos compostos voláteis e o controle de temperatura foram realizados em mangueiras de silicone, enquanto que o restante da unidade, incluindo as demais tubulações, foi construída em aço inoxidável AISI 316. O módulo de pervaporação utilizado foi do tipo placa e quadro de geometria cilíndrica, com um diâmetro do canal de 9 cm e altura do canal de 3,5 cm. A fim de promover o suporte da membrana, o módulo também contou com uma tela de aço e um papel filtro qualitativo cortado nas mesmas dimensões da membrana. Da mesma forma, uma garrafa térmica foi empregada como suporte e isolante térmico para os *traps*.

### 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental pode ser dividido em 3 etapas. Primeiramente, a etapa de recuperação de aromas, cujo objetivo foi encontrar as melhores condições de vazão e de temperatura para concentrar os compostos voláteis da cerveja; a etapa de desalcoolização da cerveja, com o intuito de encontrar as melhores condições de temperatura e pressão para remover o etanol da cerveja; e a combinação destas etapas por meio da simulação de um *scale-up* dos resultados experimentais e balanços materiais a fim de obter um produto sem álcool enriquecido com aromas.

#### 3.3.1 Manutenção da membrana

Quando o módulo não estava em operação, a membrana foi imersa em uma solução 15% (m/m) de álcool isopropílico em água, conforme indicações do fabricante (Pervatech, Holanda), a fim de garantir sua manutenção ao longo dos experimentos. Antes dos experimentos, a membrana era enxaguada em água destilada e depois condicionada, de acordo com o item 3.3.3.

#### 3.3.2 Descrição do experimento

No início do experimento, a bomba de vácuo era ligada por 30 minutos, com as válvulas em linha fechadas, para que não houvesse condensação de gases em seu interior, ligando, ao mesmo tempo, o banho termostático para que temperatura de operação fosse atingida. 2 L da solução de trabalho eram colocados no tanque de alimentação, ligando-se a bomba de recirculação para homogeneização da solução.

A vazão foi ajustada medindo-se a massa de água,  $\rho \approx 1 \text{ g cm}^{-3}$ , por tempo, levantando-se uma curva de calibração para o controlador de inversão de frequência utilizado (vide Apêndice A) e a diferença de densidade entre a água e a cerveja,  $\rho \approx 1,010 \text{ g cm}^{-3}$ , (NOONAN, 1996) foi considerada desprezível no cálculo da vazão.

Após este tempo de preparação, as válvulas da linha do vácuo eram abertas, ajustando a pressão pela válvula agulha, dando-se início ao experimento. Durante uma hora, o permeado coletado era congelado dentro do *cold trap* imerso em nitrogênio líquido ( $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Este *trap* era trocado a cada hora e a amostra, descongelada e coletada para medir sua massa por meio de uma balança semi-analítica (Shimadzu, modelo BL320H, Japão). Nos ensaios de pervaporação, enquanto a primeira hora foi descartada, considerada como o período de estabilização do processo, as demais coletas foram acondicionadas em tubos criogênicos identificados, sendo então congeladas em *freezer* a  $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ , para posterior análise.

### 3.3.3 Condicionamento da membrana

Antes de iniciar os ensaios de pervaporação com a cerveja, foram realizados condicionamentos da membrana PDMS com água destilada. Esta etapa era obrigatória para garantir um pré-entumecimento da membrana, permitindo que a pervaporação fosse realizada no estado estacionário (WESCHENFELDER et al., 2015). O tempo de condicionamento empregado para as membranas de PDMS varia de 1 hora a 48 horas (GARCÍA et al., 2008; KARLSSON; LOUREIRO; TRÄGÅRDH, 1994). Foi assumido que recircular água destilada na unidade experimental por um período de dez horas, sob vácuo de 1400 Pa, a uma temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , seria suficiente para que a membrana ficasse entumecida e o estado estacionário fosse alcançado.

Três condicionamentos foram realizados: antes dos ensaios de recuperação de aromas; antes dos ensaios de desalcoolização e depois destes. O fluxo de água foi verificado durante os condicionamentos realizados por meio da expressão (2.5), pesando-se a massa de água coletada a cada hora, a fim de se verificar as condições da membrana ao longo dos meses. Desta maneira, foi possível avaliar se houve *fouling*, isto é, depósito de materiais retidos na superfície da membrana, entre os experimentos.

### 3.3.4 Recuperação de aromas

Os ensaios de pervaporação conduzidos a baixa temperatura tiveram como intuito a recuperação de aromas, tendo como base os trabalhos de Catarino, Ferreira e Mendes (2009), Catarino e Mendes (2011a) e Del Olmo et al (2014). Os estudos realizados por estes autores já abordaram uma otimização da pervaporação de cerveja para recuperação de aromas e sua aplicação em cervejas desalcoolizadas. No entanto, o foco deste trabalho foi obter maior recuperação de ésteres dentro das faixas de operação, visto que a perda destes compostos durante os processos de desalcoolização é mais proeminente, conforme os estudos levantados no item 2.2.1.

#### 3.3.4.1 Efeito da vazão de alimentação

A fim de se estudar e evitar o efeito de polarização por concentração, foi realizada uma etapa na qual a vazão de alimentação fosse avaliada, mantendo-se a temperatura e o vácuo fixos em 20 °C e 1400 Pa, respectivamente, respeitando assim as restrições operacionais da bomba de vácuo. Amostras da alimentação de aproximadamente 2 mL foram coletadas em triplicata no início de cada experimento diretamente do tanque de alimentação, para caracterização da matéria prima no tempo inicial. O tempo total de cada experimento foi de 4 horas, porém a amostra da primeira hora foi descartada, enquanto as demais, coletadas. Como o volume de permeado coletado era muito pequeno frente ao grande volume de solução no tanque de alimentação, a concentração dos componentes voláteis no tanque de alimentação pôde ser considerada constante durante o experimento. Logo, assumindo o regime estacionário no restante do experimento, a coleta das 3 horas seguintes foi considerada uma triplicata do experimento.

Procurando operar com segurança a bomba de alimentação, a vazão foi variada entre 50 e 150 L h<sup>-1</sup>, que para o diâmetro da tubulação  $d_i = 8$  mm, foram equivalentes a um número de Reynolds entre 2200 e 6600 na linha de alimentação. No entanto, como o líquido sofre expansão ao entrar no módulo apresentado na seção 3.2, estas vazões correspondem um número de Reynolds médio compreendido entre 780 e 2340, conforme dedução contida no Apêndice B. Para o módulo, o regime é considerado laminar quando  $Re < 500$ ; transiente para  $500 < Re < 2000$  e turbulento para  $Re > 2000$  (AROUJALIAN; RAISI, 2007). Desta maneira, os experimentos se

encontraram na faixa entre o regime transiente e turbulento. Conforme a revisão de literatura levantada, diversos autores já trabalharam com faixas de operação de Reynolds semelhantes (OLSSON; TRÄGÅRDH, 1999; PENG; LIU, 2003; SCHÄFER; CRESPO, 2007; AROUJALIAN; RAISI, 2007; RAISI et al. 2008; RAFIA; AROUJALIAN; RAISI, 2011).

O cálculo do coeficiente global de transferência de massa foi feito utilizando a equação (2.22) e com o intuito de avaliar a proporção da resistência ao transporte na camada limite na fase líquida, o coeficiente de transporte de massa nesta fase foi estimado pela correlação de Sherwood. Para regimes com  $Re \leq 2300$  e módulo de placa e quadro, a substituição dos parâmetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  resulta na equação (3.2) (TRIFUNOVIĆ; LIPNIZKI; TRÄGÅRDH, 2006).

$$Sh = \frac{k_{i,l} \cdot d_h}{D_{ij}} = 1,62 \cdot Re^{1/3} \cdot Sc^{1/3} \cdot \left(\frac{d_h}{L}\right)^{1/3} \quad (3.2)$$

A difusividade  $D_{ij}$  foi calculada pelo método de Wilke-Chang, conforme a equação (2.37), utilizando a água como solvente. O volume molar na temperatura normal de ebulição foi calculado pelo método de Tyn e Calus (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNEL, 2001):

$$v_{i,b} = 0,285 \cdot v_{i,c}^{1,048} \quad (3.3)$$

Onde  $v_{i,c}$  é o volume molar crítico em  $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , encontrado na literatura (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNEL, 2001).

#### 3.3.4.2 Efeito da temperatura de alimentação

Fixando-se a vazão de alimentação em  $100 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Re = 1560$ , e o vácuo em  $1400 \text{ Pa}$ , o efeito da temperatura de alimentação na quantidade e qualidade do permeado foi estudada em  $10, 15, 20, 25$  e  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . A forma de operação e de coleta das amostras foi realizada da mesma forma conforme explicado no item 3.3.4.1.

A influência da temperatura é comumente estudada na pervaporação, pois espera-se que a taxa de difusão das moléculas que permeiam a membrana aumente. Como consequência, o fluxo de permeado deve aumentar com a temperatura seguindo uma relação do tipo Arrhenius (ISCI; SAHIN; SUMU, 2006):

$$N_i(T_F) = N_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{R \cdot T_F}\right) \quad (3.4)$$

Onde  $N_i^0$  é o fator pré exponencial e  $E_{a,i}$  é energia de ativação aparente do componente  $i$ . Dessa equação é possível perceber que a energia de ativação aparente descreve a influência da temperatura na força motriz do processo (OLSSON; TRÄGÅRDH, 1999).

Embora muitos estudos estimem a energia de ativação a partir do coeficiente angular da linearização da equação (3.4) (FENG; HUANG, 1996; ISCI; SAHIN; SUMU, 2006; TAKÁCS; VATAI; KORÁNY, 2007; GARCÍA et al., 2008; RAISI; AROUJALIAN; KAGHAZCHI, 2008; RAFIA; AROUJALIAN; RAISI, 2010), isto implica em uma correlação muito alta entre a energia de ativação e o fator pré exponencial, resultando em uma grande dificuldade na identificação precisa destes parâmetros (Weschenfelder et al., 2015). No caso de equações contendo apenas uma constante cinética, como é o caso do fator pré-exponencial da equação (3.4), pode-se reduzir a alta correlação paramétrica através de uma reparametrização da equação de Arrhenius, definindo uma temperatura de referência (SCHWAAB; PINTO, 2007), conforme a equação (3.5).

$$N_i(T_F) = N_i^{0,ref} \cdot \exp\left[-\frac{E_{a,i}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (3.5)$$

Onde  $N_i^{0,ref}$  é o fluxo molar específico na temperatura de referência  $T_{ref}$ . A escolha da temperatura de referência deve estar de acordo com os dados experimentais (Weschenfelder et al., 2015). Uma maneira, portanto, de calcular a temperatura de referência é por meio da média inversa (VEGLIÒ et al., 2001):

$$T_{ref} = \frac{1}{\frac{1}{NE} \sum_{i=1}^{NE} \frac{1}{T_i}} \quad (3.6)$$

Na qual NE é o número de condições experimentais selecionadas e  $T_i$  é a temperatura selecionada para cada condição.

Desta maneira, os parâmetros da equação (3.4) foram estimados sem nenhuma linearização, minimizando os mínimos quadrados pelo método de



Levenberg–Marquardt, por meio do software STATISTICA versão 12.0. Assim, foi possível estimar a energia de ativação aparente de cada componente.

Assim como o fluxo molar individual, outros parâmetros também seguem uma relação do tipo Arrhenius com a temperatura: fluxo total; concentração do permeado; fator de enriquecimento; difusividade e solubilidade; permeância e permeabilidade (AROUJALIAN; RAISI, 2007; TAKÁCS; VATAI; KORÁNY, 2007; DIBAN; URTIAGA; ORTIZ, 2008; FENG; HUANG, 1996; PENG; LIU, 2003; PEREIRA et al., 2006; ASHRAF et al., 2017). Também é possível corrigir essas relações com reparametrização, por meio da inserção da temperatura de referência (LIPNIZKI; OLSSON; TRÄGÅRDH, 2002; ASHRAF et al., 2017). Desta forma, também foi aplicado o algoritmo para a estimação de parâmetros para o fluxo global, concentração de etanol no permeado, fatores de concentração, além das seletividades e dos índices de separação do processo.

O nível de ajuste da reparametrização foi avaliada pela análise de variância dos dados, por meio do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), e dos desvios do modelo, dados pela raiz quadrada do erro médio quadrático (RMSE), do erro médio relativo (P) e do erro padrão da estimativa (SE), representadas pelas equações (3.7), (3.8) e (3.9), respectivamente.

$$RMSE = 100. \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum \left( \frac{M_{exp} - M_{pre}}{M_{exp}} \right)^2} \quad (3.7)$$

$$P = \frac{100}{n} \cdot \sum \left( \frac{M_{exp} - M_{pre}}{M_{exp}} \right) \quad (3.8)$$

$$SE = 100. \sqrt{\frac{\sum (M_{exp} - M_{pre})^2}{GRL}} \quad (3.9)$$

Onde  $n$  é o número de observações,  $M_{exp}$  é o valor obtido experimentalmente,  $M_{pre}$  é o valor previsto pelo modelo e  $GRL$  é o grau de liberdade, que é igual ao número de observações menos o número de parâmetros do modelo.

A energia de ativação da permeação dos compostos  $E_{p,i}$  foi calculada segundo a equação (3.10), isto é, subtraindo-se a entalpia de vaporização do



componente  $\Delta H_{v,i}$  da energia de ativação aparente  $E_{a,i}$  (OLSSON; TRÄGÅRDH, 1999). A entalpia de vaporização média do componente foi obtida da literatura (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNEL, 2001).

$$E_{p,i} = E_{a,i} - \Delta H_{v,i} \quad (3.10)$$

Com o intuito de obter a melhor temperatura de operação para a recuperação de aromas, foi realizada uma otimização, tendo como base o trabalho de Catarino, Ferreira e Mendes (2009). A função objetivo, mostrada na equação (3.11), foi elaborada pelo autor de forma que a sua minimização buscasse:

- Maximizar o fluxo global [ $\times 10 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ] (F1);
- Maximizar a seletividade do acetato de etila (F2);
- Maximizar a seletividade do álcool isoamílico (F3);
- Maximizar a seletividade do acetato de isoamila (F4);
- Minimizar a concentração de etanol no permeado [ $\times 10^{-4} \text{ ppm}$ ] (F5).

$$\text{FOB} = \frac{\text{F5}}{\text{F1} \cdot \text{F2} \cdot \text{F3} \cdot \text{F4}} \quad (3.11)$$

Desta forma, a otimização da temperatura foi conduzida utilizando o algoritmo GRG não-linear do Solver do Microsoft Excel:

- min FOB
- sujeito às restrições  $283,15 \text{ K} \leq T \leq 303,15 \text{ K}$

### 3.3.5 Desalcoolização

Os ensaios de pervaporação conduzidos a alta temperatura tiveram como intuito a remoção do etanol, baseado nos trabalhos de Brusche (1990) e de Takács, Vatai e Korány (2007). Estes estudos ainda são muito vagos quanto a utilização da pervaporação como técnica de desalcoolização de bebidas e, portanto, foi proposto um delineamento fatorial  $2^2$  com uma triplicata no ponto central, variando a temperatura da alimentação e o vácuo aplicado, respeitando o limite de operação da bomba de vácuo e da membrana utilizada, conforme demonstrado pela TABELA 2 e pela TABELA 3. Os valores das variáveis condizem com os estudos de Marin, Hammami e Beaumelle (1996) e de Takács, Vatai e Korány (2007).

TABELA 2 – NÍVEIS CODIFICIADOS E VALORES REAIS EXPERIMENTAIS DA ETAPA DE DESALCOOLIZAÇÃO

Nível	Temperatura [°C]	Pressão do permeado [Pa]
-1	35	1400
0	50	2200
-1	65	3000

FONTE: O autor (2018).

TABELA 3 – DELINEAMENTO EXPERIMENTAL DA ETAPA DE DESALCOOLIZAÇÃO

Ensaio	Temperatura	Pressão do permeado
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
5	0	0
6	0	0
7	0	0

FONTE: O autor (2018).

Assim como na etapa de recuperação de aromas, amostras da alimentação foram coletadas no início de cada experimento. O tempo total de cada experimento também foi de 4 horas, com a amostra da primeira hora igualmente descartada. A vazão foi mantida em  $100 \text{ L h}^{-1}$ ,  $Re = 1560$ .

Com auxílio do software STATISTICA versão 12.0, se estudou os efeitos individuais e combinados dos fatores nos principais indicadores da performance da desalcoolização como fluxo total, fluxo de etanol, fator de concentração do etanol, seletividade do etanol em relação à água, PSI do etanol.

No entanto, como o objetivo é produzir uma cerveja que retenha os aromas no produto, que no caso da pervaporação para desalcoolização se trata do retentado, também foram avaliados os fluxos individuais do acetato de etila, do álcool isoamílico e do acetato de isoamila, procurando diminuí-los.

Caiu-se em um problema de otimização de duas variáveis independentes, que foi resolvido com a função desejabilidade do software STATISTICA. Assim como Catarino, Ferreira e Mendes (2009), atribuiu-se pesos iguais para os indicadores,

variando de 0, para o mais indesejável, e 1 para o mais desejável. Logo, foi atribuído o valor de desejabilidade 1 para o:

- Máximo de fluxo global [ $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ];
- Máximo de fluxo de etanol [ $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ];
- Máximo de seletividade do etanol em relação à água;
- Mínimo de fluxo de acetato de etila [ $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ];
- Mínimo de fluxo de álcool isoamílico [ $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ];
- Mínimo de fluxo de acetato de isoamila [ $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ].

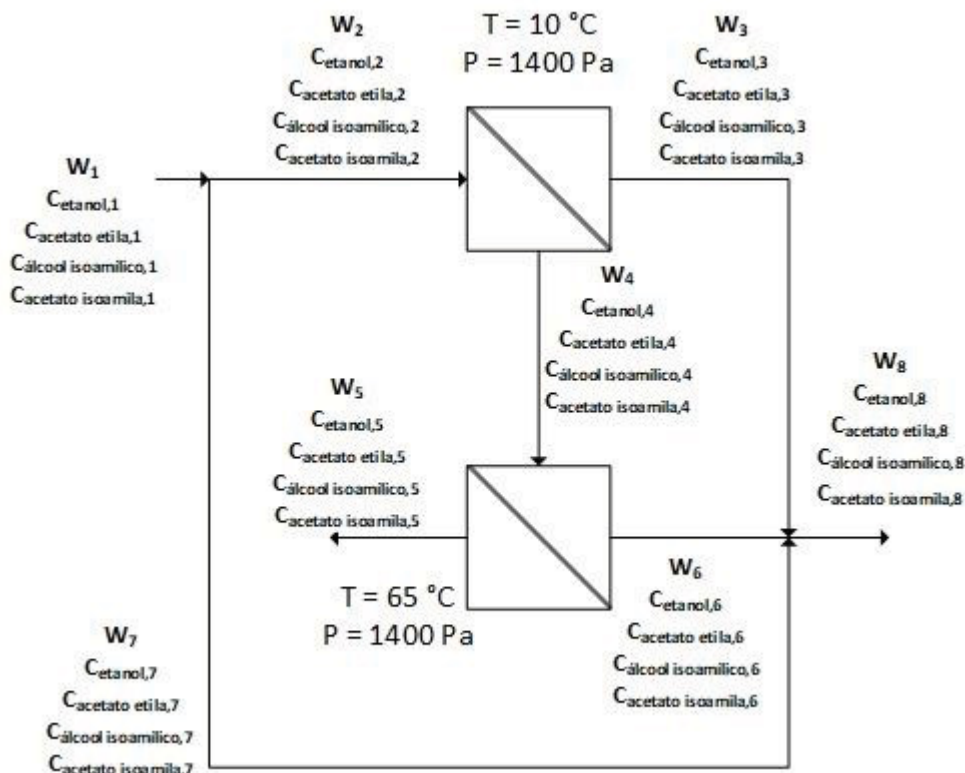
Assim, dentro dos limites experimentais, 35 °C a 65 °C e 1400 Pa a 3000 Pa, a desejabilidade foi calculada pela média geométrica das desejabilidades individuais.

### 3.3.6 Balanço material e estimativa da área superficial de membrana

Em posse dos fluxos da recuperação de aroma e da desalcoolização da cerveja, a área superficial de membrana nas duas etapas de pervaporação foi estimada por um balanço material da unidade, assim como adotado por Takács, Vatai e Korány (2007). Para isso, foi assumido o regime estacionário e que as demais condições de operação realizadas em bancada, incluindo as condições hidrodinâmicas e o tempo de residência no módulo, além do módulo em escala se manter isotérmico e sem queda de pressão apreciável, seriam mantidas em um *scale-up* até a área desejada.

A combinação das duas etapas de pervaporação foi realizada da seguinte maneira: o permeado da unidade de recuperação de aromas foi posteriormente adicionado ao retentado da unidade de desalcoolização. Catarino e Mendes (2011a) e Del Olmo et al. (2014) sugerem ainda a adição de uma pequena quantidade de cerveja nova para melhorar o perfil sensorial da cerveja sem álcool. Desta maneira, os balanços de massa foram realizados, conforme o fluxograma básico da FIGURA 11.

FIGURA 11 – FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO DE CERVEJA SEM ÁLCOOL POR PERVAPORAÇÃO.



FONTE: o autor (2018).

Por meio da equação (2.5), relacionou-se a área da membrana com a vazão de permeado:

$$A_M = \frac{M_P}{J \cdot t} = \frac{W_P}{J} \quad (3.12)$$

Onde  $W_P$  é a vazão mássica de permeado. Esta pode ser encontrada por duas maneiras: pelo balanço material por módulo (TAKÁCS; VATAI; KORÁNY, 2007), demonstrado na equação (3.13), ou em termos da recuperação desejada ( $\omega$ ), conforme a equação (3.14).

$$W_P = W_F \cdot \frac{(C_F - C_R)}{(C_P - C_R)} \quad (3.13)$$

$$W_P = \frac{W_F \cdot C_F \cdot \omega}{C_P} \quad (3.14)$$

Na qual  $C_F$  é a concentração mássica na alimentação,  $C_R$  é a concentração no retentado e  $C_P$  é a concentração no permeado.

No cálculo da área da unidade de recuperação de aromas, foi considerada uma recuperação de 50% do acetato de etila da alimentação, o éster em maior concentração na cerveja. Um teste simples mostrou que maiores recuperações teriam como consequência uma área inviável na prática e uma maior concentração de etanol no produto final, o que era indesejável.

Por outro lado, na unidade de desalcoolização, foi admitida uma concentração de etanol no retentado de aproximadamente 0,05% em volume, justamente por causa da mistura posterior com o primeiro permeado e com cerveja nova.

Por fim, a quantidade de cerveja nova adicionada foi ajustada para que a concentração de etanol na cerveja final fosse de 3800 ppm, ou 0,475% de álcool em volume, o que deixaria o produto dentro dos padrões da legislação brasileira como uma cerveja sem álcool (BRASIL, 2009).

### 3.4 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

Os compostos voláteis, etanol e aromas, foram analisados por meio de microextração em fase sólida e *headspace*, seguida de cromatografia em fase gasosa com detecção por espectrometria de massas (HS-SPME-CG-MS), baseado nos métodos de Pinho, Ferreira e Santos. (2006), De Francesco et al. (2014) e Liguori et al. (2015). As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Departamento de Química, localizado na Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba/PR.

Foi construída uma curva de calibração usando etanol (50 - 500000 mg L<sup>-1</sup>), acetato de etila (0,19 - 1926 mg L<sup>-1</sup>), 3-metil-1-butanol (0,12 - 1228 mg L<sup>-1</sup>), e acetato de isopentila (0,03 - 266 mg L<sup>-1</sup>). Utilizou-se uma solução de benzaldeído em uma concentração de 30 mg L<sup>-1</sup> como padrão interno. A fibra de carboxen/polidimetilsiloxano (CAR/PDMS) foi escolhida para a microextração por apresentar os melhores resultados em testes preliminares, estando de acordo com estudo de voláteis em cerveja de Pinho, Ferreira e Santos (2006).

Em um vial de 20 mL, 0,2 mL de padrão interno foi adicionado a 1 mL de amostra, sendo imediatamente selado com septo de silicone. O vial selado foi mantido a 40 ± 0,1 °C por 15 minutos para permitir a volatilização dos compostos de interesse. Em seguida, o septo foi perfurado por meio de uma seringa com o auxílio do

amostrador automático (AOC 5000 Plus, Shimadzu) e a fibra CAR/PDMS (Supelco) entrou em contato com a amostra no *headspace*. Após 5 minutos de extração a  $40 \pm 0,1$  °C, colocou-se o suporte no cromatógrafo (Shimadzu) e iniciou-se a corrida, com um tempo de dessorção de 5 minutos.

A coluna de separação utilizada foi uma coluna capilar SH-RTX-5MS (fase estacionária difenil-dimetil-polisiloxano; 30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ; Restek). A programação de temperatura utilizada foi a seguinte: 34 °C por 4 minutos seguido de uma rampa de temperatura de 15 °C  $\text{min}^{-1}$  até 55 °C; manutenção da temperatura de 55 °C por 2 minutos; um aumento de temperatura de 15 °C  $\text{min}^{-1}$  até 150 °C, a qual se manteve por mais 3 minutos até o final da corrida. O injetor operou no modo *Split* 1:250 com temperatura constante de 250 °C. Hélio foi utilizado como gás de arraste a uma vazão de 1,14 mL  $\text{min}^{-1}$ , enquanto a vazão de purga foi de 3 mL  $\text{min}^{-1}$ .

O detector (TQ8040, Shimadzu) foi utilizado no modo scan de 30 a 180 m/z e suas condições foram as seguintes: energia de ionização de 70 eV; temperatura do detector de 250 °C e temperatura da fonte de íons de 280 °C. A aquisição de dados foi realizada pelo software GCMS Lab Solutions 4.20 (Shimadzu), acoplado a uma biblioteca de espectros de massa do NIST.

### 3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todos os dados coletados durante o trabalho passaram por tratamento estatístico realizado pelo software STATISTICA versão 12.0. Além de verificar a normalidade da distribuição dos dados, para analisar a variação entre os resultados de um mesmo tratamento, foi utilizado a análise de variância (ANOVA), adotando um intervalo de confiança de 95% de probabilidade, enquanto que para avaliar os efeitos dos tratamentos foi utilizado o teste de Tukey, com nível de significância  $p \leq 0,05$ .

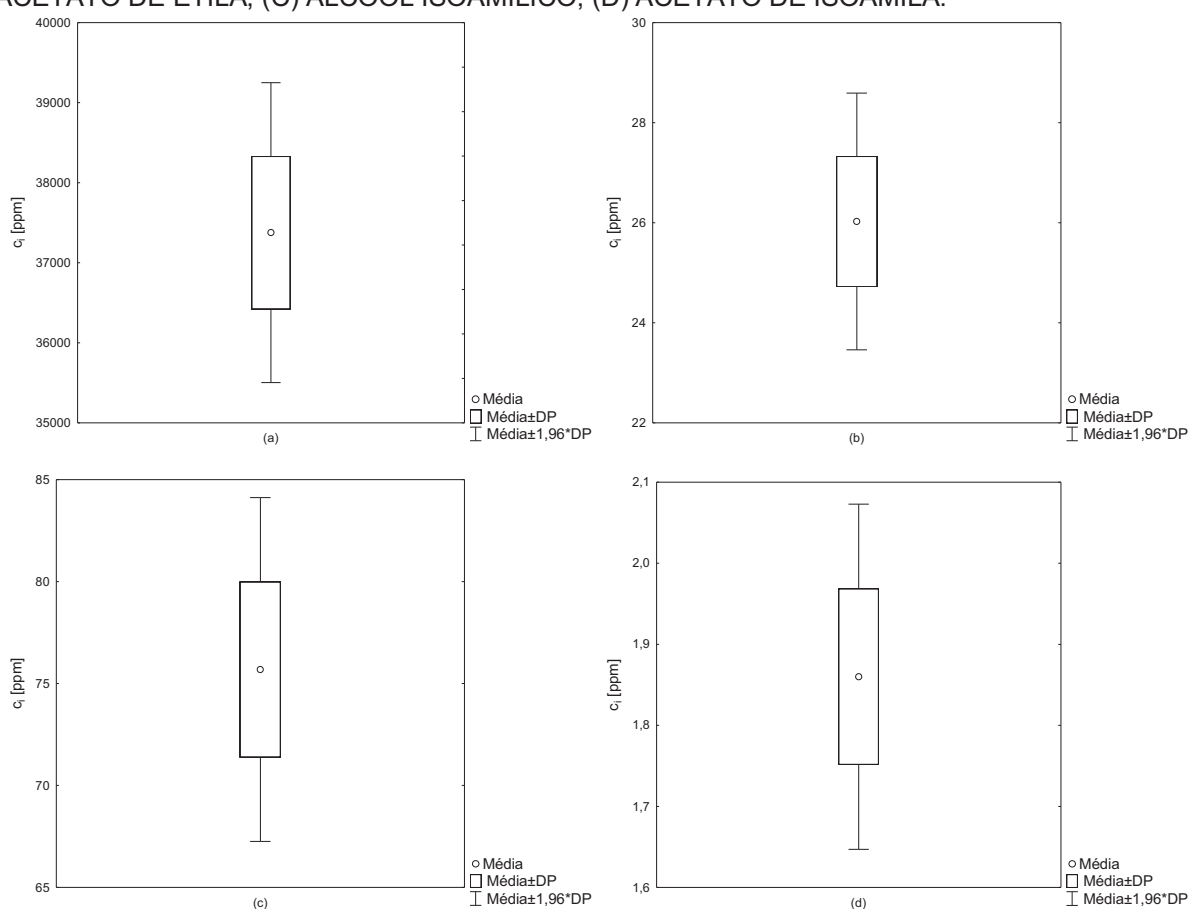
Para o estudo da desalcoolização foi utilizado um planejamento experimental fatorial  $2^2$  com triplicata no ponto central, e desta forma, por meio do software STATISTICA, obter: as superfícies de resposta das variáveis de interesse frente aos fatores temperatura e pressão: os efeitos individuais e cruzados dos fatores, resultando nos gráficos de Pareto com nível de  $p \leq 0,05$ ; a otimização dos fatores por meio da desejabilidade das variáveis, com um intervalo de confiança de 95% de probabilidade.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 COMPOSIÇÃO DA ALIMENTAÇÃO

Por meio da análise cromatográfica das amostras coletadas da alimentação, foi possível caracterizar a condição de alimentação. A distribuição dos dados, incluindo o intervalo de confiança, é mostrada nos *box-plots* da FIGURA 12, gerado pelo *software* STATISTICA, enquanto os resultados são resumidos na TABELA 4.

FIGURA 12 – DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO NA ALIMENTAÇÃO DE: (A) ETANOL; (B) ACETATO DE ETILA; (C) ÁLCOOL ISOAMÍLICO; (D) ACETATO DE ISOAMILA.



FONTE: o autor (2018).

TABELA 4 – CONCENTRAÇÃO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DA CERVEJA NA ALIMENTAÇÃO

Composto	Concentração [ppm]
Etanol	37377 $\pm$ 955
Acetato de etila	26,02 $\pm$ 1,31
Álcool isoamílico	75,69 $\pm$ 4,30
Acetato de isoamila	1,86 $\pm$ 0,11

FONTE: O autor (2018).

O teor de etanol na cerveja encontrado pela análise cromatográfica foi de  $3,74 \pm 0,10\%$  (m/m). Fazendo a conversão para volume, obteve-se um teor de  $4,67 \pm 0,12\%$  (v/v). Uma vez que, segundo o rótulo da cerveja utilizada, o teor alcoólico era de 4,7% (v/v), a diferença relativa foi de 0,6% e analisando a TABELA 4 e o QUADRO 1, verificou-se que a concentração de todos os compostos ficou de acordo com as faixas de valores encontradas na literatura. Água foi considerada como o restante da composição, como simplificação.

Em seus estudos de desalcoholização por destilação osmótica, De Francesco et al. (2014), reportaram uma variação entre cinco cervejas comerciais com os teores de acetato de etila variando entre 13,88 e 18,35 ppm; de álcool isoamílico entre 41,57 e 61,19 ppm e de acetato de isoamila variando entre 0,72 e 1,91 ppm. Catarino, Ferreira e Mendes (2009) encontraram os valores de 16,18 ppm para o acetato de etila; 72,93 ppm para o álcool isoamílico; 1,38 ppm para o acetato de isoamila na cerveja utilizada em seus estudos de pervaporação. De acordo com Silva et al (2015), espera-se esta diferença na concentração de aromas encontrada em cervejas comerciais em função do local e da marca.

Também se verificou que a concentração dos aromas ficou ligeiramente acima ou muito próximo de seus respectivos OTVs e encontrou-se uma razão HA/E de 2,71 para a alimentação. Este valor está abaixo do encontrado por Catarino, Ferreira e Mendes (2009), o qual foi de 3,21, e bem abaixo do valor recomendado para cervejas *Pilsen*: entre 6 e 8, uma forte indicação que não há equilíbrio do perfil aromático no produto. Segundo Pires et al. (2014), a concentração próxima dos OTVs implica na provável percepção dos aromas frutado, alcoólico, doce e de banana na ingestão desta cerveja, mas o teor elevado de ésteres pode levar a um sabor amargo e superfrutado. Por outro lado, deve-se levar em conta que o valor encontrado para HA/E está subestimado, uma vez que não foram considerados os álcoois n-propílico e isobutílico, os quais podem se apresentar em concentrações apreciáveis, aumentando a razão HA/E verdadeira da cerveja utilizada.

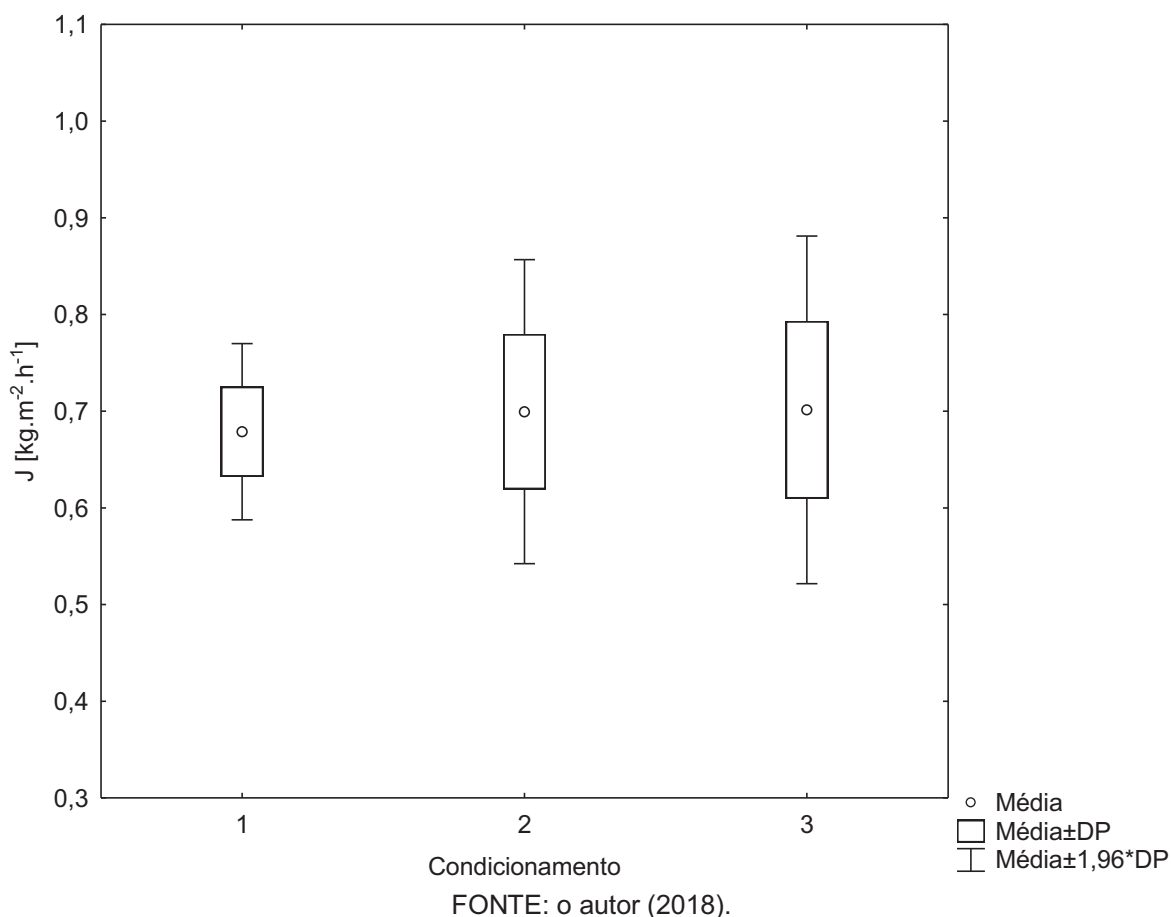
#### 4.2 CONDICIONAMENTO E MANUTENÇÃO DA MEMBRANA

Tendo em vista que os condicionamentos foram realizados três vezes por 10 horas, foi possível coletar um grande número de pontos a fim de verificar a



variabilidade dos dados, da qual se verificou que o fluxo seguiu uma distribuição normal. O *box-plot* da FIGURA 13, gerado pelo *software* STATISTICA, mostra que não houve uma variação significativa do fluxo de água entre os condicionamentos, de  $0,69 \pm 0,07 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ .

FIGURA 13 – DISTRIBUIÇÃO DO FLUXO DE ÁGUA NOS CONDICIONAMENTOS DA MEMBRANA.



Desta forma, admitiu-se que não houve redução do fluxo por *fouling* na membrana ao longo dos experimentos, isto é, deposição de matéria sobre a camada densa. Isto é muito importante para a garantia dos resultados, especialmente da desalcoolização da cerveja, que foi realizada posteriormente.

Embora esta seja uma hipótese natural para a maioria dos processos de pervaporação pelo fato de a alimentação ser uma solução aquosa diluída, Lipnizki, Hausmanns e Field (2004) reportaram que a presença de sais e açúcares na alimentação, que são impenetráveis na camada densa, podem bloquear a superfície da membrana, reduzindo o fluxo total da pervaporação. Em contrapartida, segundo Catarino e Mendes (2011a), a manutenção da membrana em uma solução quando não está operando faz com que não haja queda significativa na produtividade ao longo

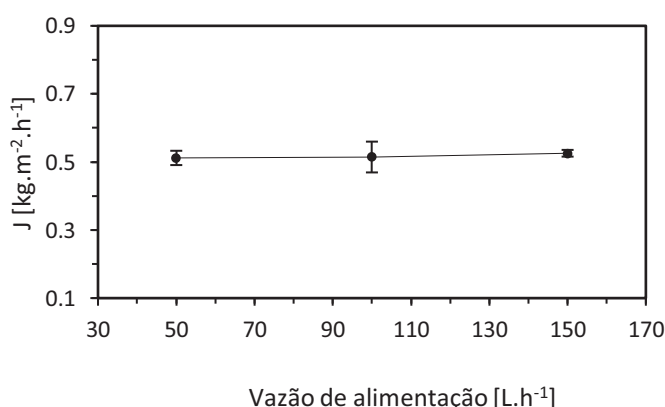
de 80 dias. Deve-se evitar secar a membrana ou deixá-la imersa em cerveja, ou já é possível notar uma diminuição na eficiência do processo nos 30 primeiros dias. Outro ponto a ser levado em consideração é que se houver um aumento do fluxo com uma redução simultânea de seletividade, pode ser sinal de microrrupturas na camada densa da membrana.

### 4.3 RECUPERAÇÃO DE AROMAS

#### 4.3.1 Efeito da vazão de alimentação

A influência da vazão de alimentação sobre o fluxo total de permeado ( $J$ ) é mostrada na FIGURA 14. Pode-se perceber que não houve variação significativa do fluxo de permeado em relação à vazão, sendo seu valor de  $0,52 \pm 0,01 \text{ kg m}^2 \text{ h}^{-1}$ , o que indica que a polarização por concentração não aconteceu ou seu efeito foi relativamente baixo no fluxo total. Este comportamento também foi verificado por Aroujalian e Raisi (2007); Raisi et al. (2008) e Rafia, Aroujalian e Raisi (2010) para escoamentos em regime transiente e turbulento:  $500 < Re < 2500$ . Catarino e Mendes (2011a) também constataram que a vazão não influenciou no fluxo total de permeado na recuperação de aromas de cerveja na membrana POMS, que foi  $0,11 \text{ kg m}^2 \text{ h}^{-1}$  na temperatura de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $800 \text{ Pa}$ . Esse valor menor do fluxo é explicado pela maior hidrofobicidade da membrana POMS frente à PDMS (RAISI; AROUJALIAN; KAGHAZCHI, 2008).

FIGURA 14 – FLUXO TOTAL DE PERMEADO EM FUNÇÃO DA VAZÃO DA ALIMENTAÇÃO.



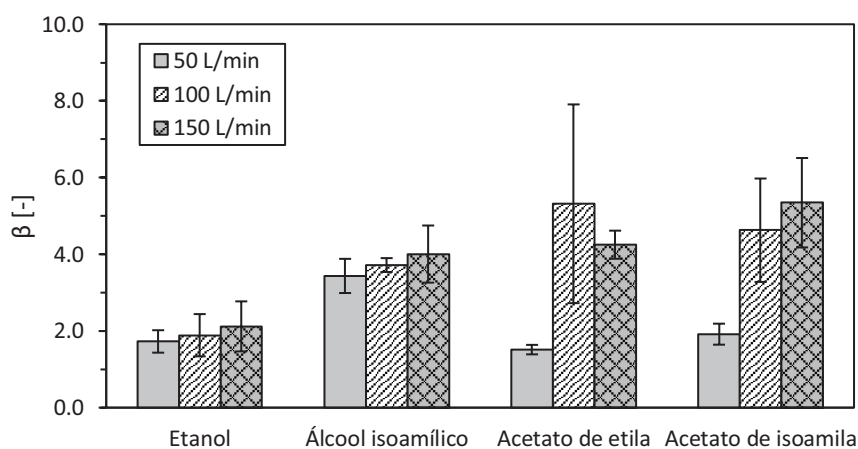
FONTE: o autor (2018).

Entretanto, deve-se atentar ao fluxo de água, de  $0,481 \pm 0,003 \text{ kg m}^2 \text{ h}^{-1}$ , responsável pela maior parte do fluxo total, também não apresentou variações

significativas, comportamento também verificado por Weschenfelder et al. (2015). Pereira et al. (2006) afirmam que a água não sofre influência pela polarização com concentração porque a concentração da água é muito alta. Portanto, concluiu-se que o fluxo total não é alterado significativamente com a vazão por causa do fluxo da água.

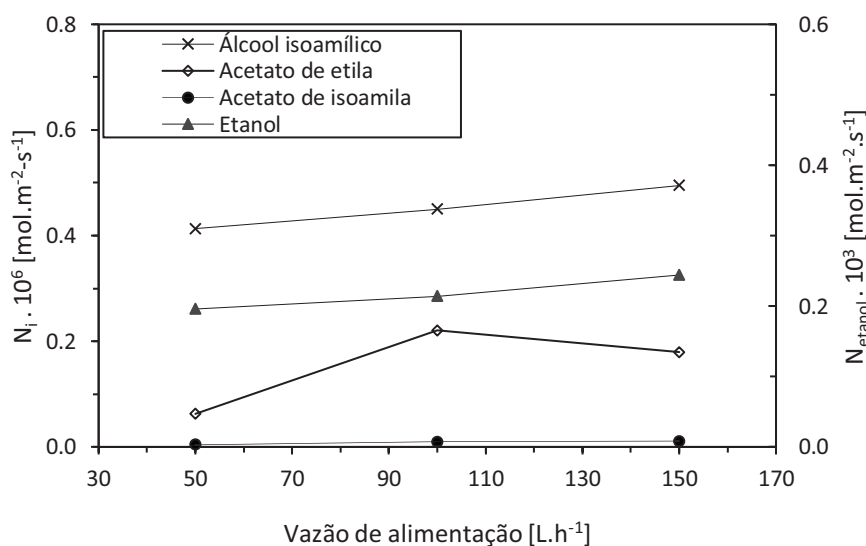
Desta forma, para verificar o efeito da polarização por concentração, foi avaliado o comportamento do fator de enriquecimento ( $\beta$ ), ilustrado na FIGURA 15, e dos fluxos parciais, mostrado na FIGURA 16.

FIGURA 15 – FATOR DE ENRIQUECIMENTO ( $\beta$ ) EM FUNÇÃO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO.



FONTE: o autor (2018).

FIGURA 16 – FLUXO MOLARES PARCIAIS EM FUNÇÃO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO.



FONTE: o autor (2018).

Enquanto os álcoois não apresentaram variação apreciável em função da vazão de alimentação, os ésteres mostraram mudança expressiva tanto no fator de enriquecimento quanto no fluxo ao mudar de 50 L h<sup>-1</sup>, Re = 780, para 100 L h<sup>-1</sup>,

$Re = 1560$ . Com base na estatística, vazões acima desse valor também não alteraram significativamente o fluxo e enriquecimento dos ésteres. Neste contexto, comportamento similar foi encontrado por Peng e Liu (2003) para o acetato de etila e por Schäfer e Crespo (2007) para o acetato de etila e o álcool isoamílico. Schäfer e Crespo (2007) afirmam que quando o composto possui baixo coeficiente de sorção, como é o caso do acetato de etila e do álcool isoamílico, ele deve atingir o fluxo máximo ainda no regime transiente.

Logo, é possível afirmar que houve polarização por concentração do acetato de etila e do acetato de isoamila na vazão mais baixa e que esta influência foi reduzida com o aumento da turbulência do escoamento. Segundo García et al. (2008), ao se otimizar as condições hidrodinâmicas, o efeito da polarização por concentração é minimizado e a resistência da membrana passa a ser a etapa limitante no processo de separação por pervaporação.

Neste contexto, também foi avaliada a resistência de cada etapa por meio dos coeficientes de transferência de massa: global e da fase líquida. A TABELA 5 compara estes coeficientes obtidos pelas equações (2.32) e (2.35), respectivamente.

TABELA 5 – COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA GLOBAL E NA FASE LÍQUIDA EM FUNÇÃO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO.

Composto	Vazão					
	50 L h <sup>-1</sup>		100 L h <sup>-1</sup>		150 L h <sup>-1</sup>	
	$k_{i,ov}$	$k_{i,l}$	$k_{i,ov}$	$k_{i,l}$	$k_{i,ov}$	$k_{i,l}$
Etanol	5,21	49,70	5,75	62,61	6,64	71,67
Acetato de etila	0,18	1,71	0,64	2,16	0,52	2,47
Álcool isoamílico	8,28	28,42	9,14	35,81	10,19	40,91
Acetato de isoamila	0,12	0,78	0,30	0,98	0,35	1,12

FONTE: O autor (2018).

$k_{i,ov}$ : Coeficiente global de transferência de massa [ $\times 10^7 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}$ ];  $k_{i,l}$ : Coeficiente de transferência de massa na fase líquida [ $\times 10^7 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}$ ].

Em termos de resistência, que se trata do inverso do coeficiente de transferência de massa, a resistência na fase líquida correspondeu a até 10,5% da resistência total no caso do etanol; 29,7% do acetato de etila; 29,1% do álcool isoamílico e 31,9% do acetato de isoamila. Este fato pode estar relacionado com a pequena espessura da membrana utilizada, 3  $\mu\text{m}$ , pois quando se aumenta a espessura da camada densa, a resistência da membrana passa a ser mais dominante na transferência de massa, de acordo com a equação (2.41). Esse fenômeno também foi verificado por Raisi e Aroujalian (2011) para recuperação de aromas com

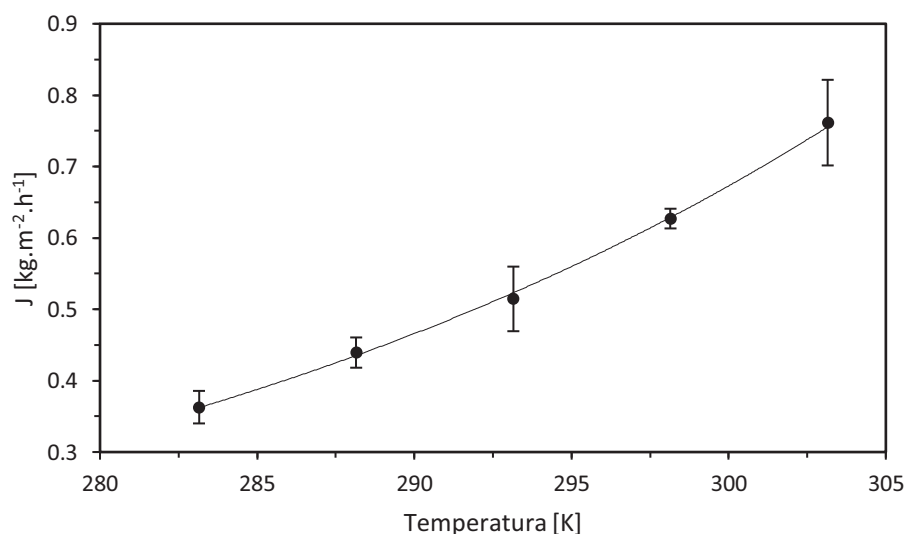
membranas PDMS e POMS. A maior polarização dos ésteres também foi verificada na pervaporação de cerveja por Catarino, Ferreira e Mendes (2009).

Por meio da TABELA 5, pode-se explicar o comportamento da FIGURA 16, pois a transferência de massa dos ésteres teve um aumento considerável ao elevar a vazão para  $100 \text{ L h}^{-1}$ , sem crescimento relevante ao passar a vazão para  $150 \text{ L h}^{-1}$ . Todavia, deve-se lembrar que o emprego da correlação de Sherwood pode acarretar em erros do cálculo do coeficiente de transferência de massa da camada limite da fase líquida, especialmente quando houver fluxos convectivos na fase líquida, além dos fluxos difusivos (OLSSON; TRÄGÅRDH, 1999). Em posse destes resultados, escolheu-se a vazão de  $100 \text{ L h}^{-1}$  para os experimentos seguintes.

#### 4.3.2 Efeito da temperatura de alimentação

A FIGURA 17 mostra o efeito da temperatura sobre o fluxo mássico total e o ajuste da equação de Arrhenius aos dados.

FIGURA 17 – FLUXO MÁSSICO TOTAL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO.



FONTE: o autor (2018).

. Pela FIGURA 17, foi possível verificar também que o modelo de Arrhenius se adequou bem aos dados experimentais. Esse fato também foi confirmado pelos critérios do nível de ajuste apresentados na TABELA 6. Como o RMSE, P e SE apresentaram desvios menores que 10%, pode-se afirmar que a equação de Arrhenius reparametrizada representou bem a influência da temperatura no fluxo mássico total.

TABELA 6 – PARÂMETROS ESTIMADOS PARA O FLUXO MÁSSICO TOTAL.

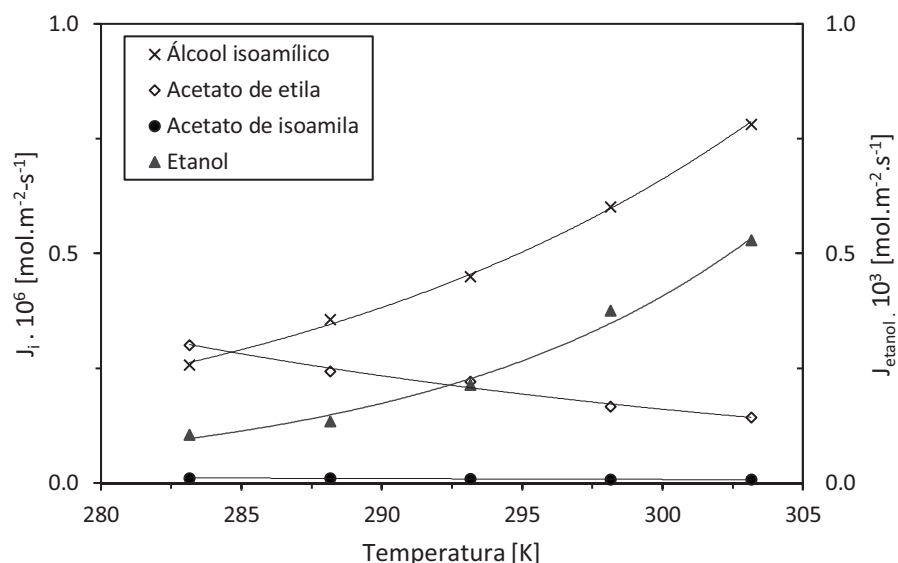
$J_0$ [kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	0,526
$E_a$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	26,7
$R^2$	0,988
RMSE [%]	1,41
P [%]	0,11
SE [%]	9,13

FONTE: O autor (2018).

Também foi possível verificar claramente que a temperatura apresentou um efeito positivo, de forma exponencial, no fluxo total. Essa contribuição favorável também foi reportada por Catarino, Ferreira e Mendes (2009) e por Catarino e Mendes (2011a) na recuperação de cerveja com uma membrana de POMS. Segundo Aroujalian e Raisi (2007), esse fato se deve ao valor positivo da energia de ativação do processo e há duas explicações para este aumento no fluxo: a primeira baseada na teoria dos volumes livres e a segunda na força motriz da pervaporação. Com o aumento da temperatura, os movimentos segmentares na cadeia polimérica da membrana aumentam, elevando, assim, o volume livre na membrana. Como as moléculas permeantes se difundem através dos volumes livres, a expansão destes acarretam em uma taxa de difusão maior dos componentes na membrana. Por outro lado, como a pressão de vapor é função da temperatura, a força motriz do processo, conforme a equação (2.22), também aumenta, resultando em fluxos de permeação maiores. Raisi, Aroujalian e Kaghazchi (2008) colocam ainda que a variação de temperatura de alimentação afeta a difusividade e a viscosidade dos compostos na alimentação, alterando, desta forma, a permeabilidade destes na membrana.

Deste modo, pode-se pensar que trabalhar com a maior temperatura possível na pervaporação, trará o melhor resultado em questão de performance do processo. Contudo, como a maior parte do fluxo é composto por água, é necessário avaliar outros fatores, como os fluxos individuais dos compostos, mostrado pela FIGURA 18, para realmente entender o efeito da temperatura na permeação dos compostos. Da mesma maneira, foi aplicada a equação de Arrhenius reparametrizada para cada um dos fluxos molares individuais, obtendo-se, assim, as energias de ativação de cada composto. Os parâmetros estimados, bem como os critérios do nível de ajuste do modelo estão representados na TABELA 7.

FIGURA 18 – FLUXO MOLARES PARCIAIS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO.



FONTE: o autor (2018).

TABELA 7 – PARÂMETROS ESTIMADOS PARA OS FLUXOS MOLARES PARCIAIS.

	Etanol	Acetato de etila	Álcool isoamílico	Acetato de isoamila	Água
$N_0$ [mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$2,30 \cdot 10^{-4}$	$2,07 \cdot 10^{-7}$	$4,59 \cdot 10^{-7}$	$8,97 \cdot 10^{-9}$	$7,48 \cdot 10^{-3}$
$E_a$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	62,6	-26,0	39,2	-15,4	26,6
$R^2$	0,991	0,983	0,999	0,956	0,998
RMSE [%]	7,81	3,46	1,55	3,47	1,13
P [%]	<0,01	0,27	0,01	0,17	0,05
SE [%]	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01

FONTE: O autor (2018).

Observou-se que, assim como para o fluxo mássico total, o modelo da equação do tipo Arrhenius reparametrizada se ajustou muito bem aos dados experimentais e descreveu, com pequenos desvios, a influência da temperatura nos fluxos molares parciais. Os fluxos do etanol e do álcool isoamílico aumentaram com a elevação da temperatura, enquanto que do acetato de etila e do acetato de isoamila diminuíram e este comportamento está relacionado com os valores das energias de ativação aparente, que para os ésteres foram negativos e para os álcoois foram positivos. Além disso, os valores da energia de ativação dos álcoois foram superiores ao da água. Segundo Raisi, Aroujalian e Kaghazchi (2008), quanto maior a energia de ativação, mais sensível é o componente às variações de temperatura e, portanto, uma mudança na temperatura tem mais influência no fluxo dos álcoois do que da água.

Comportamento parecido para o etanol foi verificado nos estudos de Takács, Vatai e Korány (2007) e García et al. (2008) e para o álcool isoamílico no estudo de Karlsson, Loureiro e Trägårdh (1995). Já os estudos de Karlsson, Loureiro e Trägårdh (1995) e Peng e Liu (2003) apontaram um aumento do fluxo de acetato de etila, e os trabalhos de Raisi, Aroujalian e Kaghazchi (2008; 2009) e por Mafi, Raisi e Aroujalian (2013), um aumento do acetato de isoamila. De acordo com Weschenfelder et al. (2015), a diferença entre os resultados pode ser explicada pela presença de compostos de classes químicas diferentes nos trabalhos estudados, pois, principalmente no caso de uma solução real, o comportamento termodinâmico é afetado por causa destes outros componentes.

Os valores de energia de ativação diferem dos encontrados pela literatura: Karlsson, Loureiro e Trägårdh (1995) encontraram os valores de  $+35 \text{ kJ mol}^{-1}$  para o acetato de etila e  $+51 \text{ kJ mol}^{-1}$  para o álcool isoamílico; Peng e Liu (2003) descobriram o valor de  $+16,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  para o acetato de etila e  $+34,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a água; Takács, Vatai e Korány (2007) obtiveram  $+39,27 \text{ kJ mol}^{-1}$  para o etanol; García et al. (2008) reportaram os valores de  $+37,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a água e  $+33,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  para o etanol; Raisi, Aroujalian e Kaghazchi (2009) descobriram os valores de  $+31,91 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a água e de  $+38,05 \text{ kJ mol}^{-1}$  para o acetato de isoamila e Rafia, Aroujalian e Raisi (2011) calcularam  $+40,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a água. Outra explicação para a diferença entre os valores encontrados está no fato do uso da equação genérica de Arrhenius ao invés da corrigida com a temperatura de referência. Ashraf et al. (2017), por exemplo, encontraram o valor de  $+25,97 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para a energia de ativação da água, considerando a equação reparametrizada, um valor muito próximo ao encontrado neste trabalho. Além disso, Raisi, Aroujalian e Kaghazchi (2008) verificaram que a pressão do permeado causa pequenas alterações nas energias de ativação.

A partir da energia de ativação aparente e da entalpia de vaporização, a energia de ativação de permeação dos componentes na membrana PDMS foi calculada pela equação (3.10), resultando nos valores apresentados na TABELA 8.



TABELA 8 – ENERGIA DE ATIVAÇÃO APARENTE E DE PERMEAÇÃO PARA OS COMPOSTOS VOLÁTEIS DA CERVEJA EM MEMBRANA PDMS.

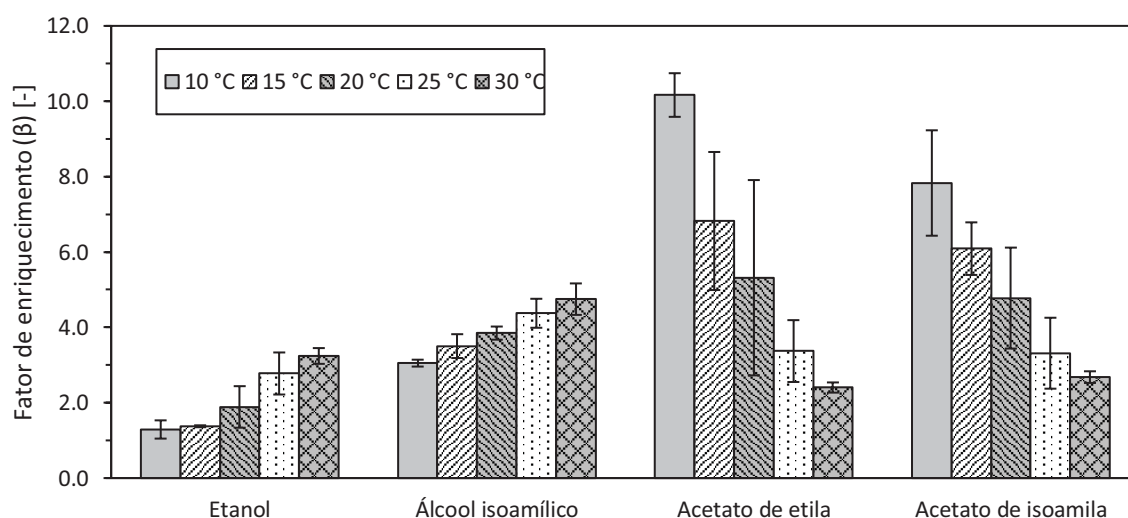
Composto	$E_a$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_v$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$E_p$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
Etanol	62,6	35,56	27,04
Acetato de etila	-26,0	31,94	-57,94
Álcool isoamílico	39,2	44,1	-4,9
Acetato de isoamila	-15,4	37,5	-52,9

FONTE: O autor (2018).

Dentre os compostos estudados, apenas o etanol apresentou energia de ativação de permeação positivo. Esta energia representa a influência da temperatura na permeabilidade e é resultado das contribuições das entalpias de dissolução, relacionando a sorção na membrana, e do coeficiente de difusão. Segundo Weschenfelder et al. (2015), valores negativos de  $E_p$  simbolizam uma influência maior da temperatura na sorção, enquanto valores positivos, na difusão. Portanto, pode-se afirmar que para a pervaporação com membranas PDMS, o efeito da temperatura é maior na sorção do acetato de etila, álcool isoamílico e acetato de etila, enquanto é maior na difusão do etanol. Pelo fato de esta difusão ser mais proeminente que a sorção dos outros componentes, a concentração do etanol em temperaturas mais elevadas cresce mais em comparação aos demais componentes, o que também explica o comportamento do fluxo dos ésteres.

O efeito da temperatura também foi avaliado no fator de enriquecimento ( $\beta$ ) de cada componente, conforme a FIGURA 19.

FIGURA 19 – FATOR DE ENRIQUECIMENTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO.

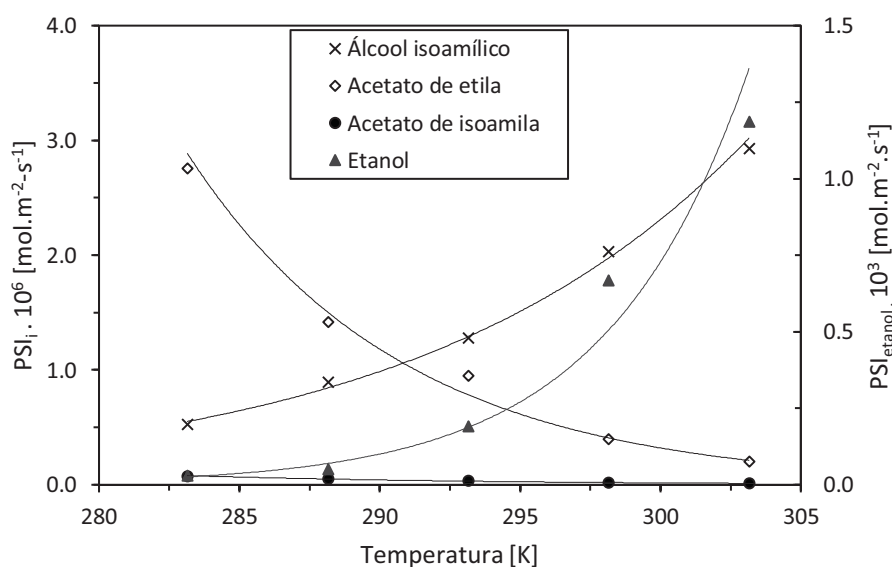


FONTE: o autor (2018).

Foi possível constatar um comportamento dos fatores de enriquecimento parecido com o dos fluxos parciais: o aumento da temperatura causou um pequeno aumento, nos fatores de enriquecimento dos álcoois, e ao mesmo tempo provocou uma queda muito mais pronunciada nos fatores de enriquecimento dos ésteres. Este fato está relacionado com os fluxos e, consquetemente às energias de ativação dos compostos. Um maior fluxo de álcoois e menor fluxo de ésteres no permeado, causa a menor concentração destes últimos, reduzindo então sua razão em comparação à concentração na alimentação. A queda do acetato de etila foi mais pronunciada que a do acetato de isoamila pelo fato de a energia de ativação daquele ser, em módulo, maior que deste, isto é, o acetato de etila é mais sensível ao aumento de temperatura.

Neste contexto, a combinação dos fatores de enriquecimento e do fluxo parcial no índice de separação do processo (*PSI*), como demonstrado na FIGURA 20, permite uma visualização mais clara do efeito da temperatura na eficiência do processo de pervaporação: a elevação da temperatura de 10 a 30 °C causou uma redução de 84% no *PSI* do acetato de isoamila e de 93% do acetato de etila, enquanto promoveu um aumento no *PSI* do álcool isoamílico de 455% e do etanol de 3800%.

FIGURA 20 – ÍNDICE DE SEPARAÇÃO DO PROCESSO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO.



FONTE: o autor (2018).

Ou seja, embora o fluxo seja uma variável importante na seleção das variáveis de operação do processo, buscando seu melhor resultado, percebe-se que na recuperação de aromas da cerveja, talvez este não fosse o melhor caso. Isto porque, com o intuito de uma posterior aplicação dos aromas recuperados em uma cerveja

desalcoolizada, houve uma preocupação com a maior permeação de aromas e menor de etanol. Portanto, também foram avaliados as seletividades dos componentes em relação ao etanol, mostradas na TABELA 9, e a concentração de etanol no permeado, mostrada na FIGURA 21. Considerando o fluxo de água, a seletividade dos componentes em relação à água se aproxima dos seus respectivos fatores de concentração.

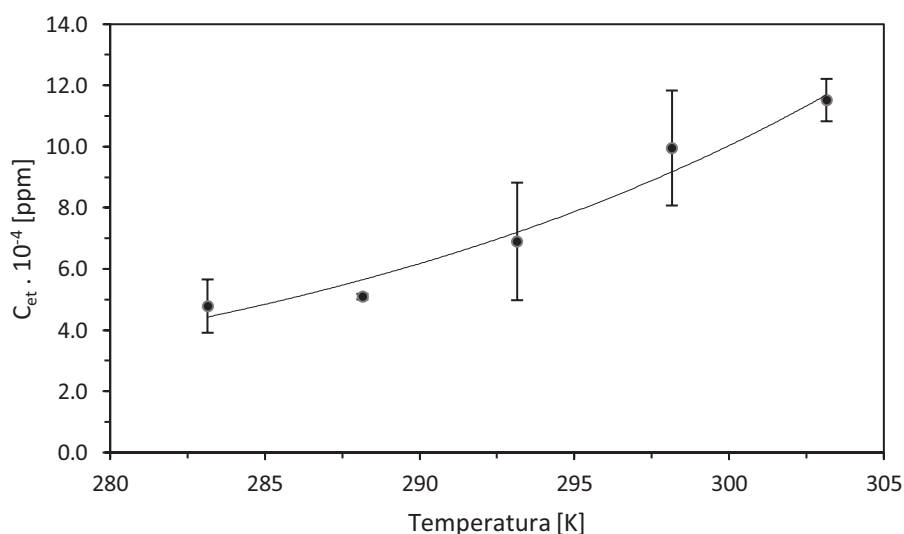
TABELA 9 – SELETIVIDADE DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS EM RELAÇÃO AO ETANOL.

Composto	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C
Acetato de etila	8,0 ± 1,3 <sup>a</sup>	5,0 ± 1,3 <sup>ab</sup>	3,1 ± 1,9 <sup>bc</sup>	1,3 ± 0,5 <sup>c</sup>	0,7 ± 0,1 <sup>c</sup>
Álcool isoamílico	2,4 ± 0,4 <sup>a</sup>	2,5 ± 0,3 <sup>a</sup>	2,1 ± 0,6 <sup>ab</sup>	1,6 ± 0,3 <sup>ab</sup>	1,5 ± 0,2 <sup>b</sup>
Acetato de isoamila	6,1 ± 0,7 <sup>a</sup>	4,4 ± 0,5 <sup>ab</sup>	2,7 ± 1,2 <sup>bc</sup>	1,3 ± 0,6 <sup>c</sup>	0,8 ± 0,1 <sup>c</sup>

FONTE: O autor (2018).

Letras iguais em uma mesma linha significa que os valores não apresentaram variação significativa no Teste de Tukey para  $p < 0,05$ .

FIGURA 21 – CONCENTRAÇÃO DE ETANOL NO PERMEADO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO NA RECUPERAÇÃO DE AROMAS.



FONTE: o autor (2018).

Analisando o gráfico acima, observou-se que apesar do crescimento exponencial da concentração de etanol no permeado, não houve diferença significativa entre as temperaturas de 10 e 15 °C. O modelo ajustado não apresentou resultados tão bons quanto para os fluxos, sendo que os parâmetros de ajuste estão dispostos na TABELA 10.

Houve uma queda nas seletividades dos aromas em relação ao etanol com o aumento da temperatura. No caso dos ésteres é fácil de visualizar, uma vez que o fator de enriquecimento destes decai com a temperatura ao mesmo tempo que a do etanol cresce, de acordo com a FIGURA 19. No entanto, mesmo o álcool isoamílico apresentou essa diminuição de seletividade. Mais uma vez, a explicação está na energia de ativação dos componentes: do etanol é a maior de todos os componentes, portanto, é natural que com o aumento da temperatura, sua permeação seja mais acentuada que as demais, aumentando sua concentração no permeado e reduzindo a seletividade da membrana em relação aos demais componentes.

O mesmo comportamento da seletividade frente à temperatura foi verificado por Catarino, Ferreira e Mendes (2009) em escala de laboratório e por Catarino e Mendes (2011a) em escala piloto. No entanto, os valores de seletividade encontrado por estes autores é bem maior que deste presente trabalho. Catarino, Ferreira e Mendes (2009) encontraram valores para a seletividade do acetato de etila entre 11,51 e 24,76; do álcool isoamílico entre 2,01 e 3,60 e do acetato de isoamila entre 12,02 e 35,78 para uma temperatura variando entre 5 e 15 °C. Já Catarino e Mendes (2011a) obtiveram valores de seletividade do acetato de etila entre 3,27 e 8,20; para o álcool isoamílico entre 2,55 e 3,07 e para o acetato de isoamila entre 5,63 e 20,50, variando a temperatura entre 7 °C e 25 °C. Todavia, estes trabalhos foram realizados com uma membrana de POMS, que de acordo com Raisi, Aroujalian e Kaghazchi (2008) possui características mais hidrofóbicas que a membrana de PDMS, justificando esta preferência pelos compostos mais apolares. Takács, Vatai e Korány (2007) também mostraram que há entre seletividades utilizando uma solução modelo e uma solução real, como o vinho.

A fim de otimizar a temperatura de operação, foram utilizadas as equações reparametrizadas de Arrhenius para o fluxo, seletividades e concentração de etanol, conforme a TABELA 10, onde  $\kappa_0$  é o fator pré exponencial, na mesma unidade da grandeza ajustada, e  $\epsilon$  o equivalente à energia de ativação da equação de Arrhenius.

TABELA 10 – PARÂMETROS ESTIMADOS PARA O FLUXO TOTAL, SELETIVIDADES DOS AROMAS E CONCENTRAÇÃO DE ETANOL NO PERMEADO.

	$J_t$	$\alpha_{\text{acetato de etila}}$	$\alpha_{\text{álcool isoamílico}}$	$\alpha_{\text{acetato de isoamila}}$	$C_{\text{etanol}}$
$K_0$	5,26	2,78	2,00	2,53	7,26
$\epsilon$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	26,7	-74,2	-18,8	-63,1	35,6
$R^2$	0,998	0,988	0,825	0,974	0,968
RMSE [%]	1,41	22,46	8,20	19,41	7,47
P [%]	0,11	10,92	1,05	9,00	0,26
SE [%]	9,13	37,90	23,21	40,58	61,66

FONTE: O autor (2018).

$J_t$ : fluxo total em [x 10 kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>];  $C_{\text{etanol}}$ : concentração do etanol no permeado [x 10<sup>-4</sup> ppm].

A maximização do fluxo total e seletividades dos aromas, bem como a minimização da concentração de etanol no permeado retornou a temperatura ótima de 10 °C. A TABELA 11 mostra o valor previsto pelo modelo, o valor experimental e o erro relativo.

TABELA 11 – VALORES PREVISTOS E EXPERIMENTAIS PARA A TEMPERATURA ÓTIMA DA RECUPERAÇÃO DE AROMAS.

	$J_t$	$\alpha_{\text{acetato de etila}}$	$\alpha_{\text{álcool isoamílico}}$	$\alpha_{\text{acetato de isoamila}}$	$C_{\text{etanol}}$
Previsto	3,571	8,2	2,6	6,3	4,33
Observado	3,629	8,0	2,4	6,1	4,79
Erro [%]	-1,60	1,76	8,26	3,67	-9,60

FONTE: O autor (2018).

$J_t$ : fluxo total em [x 10 kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>];  $C_{\text{etanol}}$ : concentração do etanol no permeado [x 10<sup>-4</sup> ppm].

Como os erros relativos foram menores que 10 %, foi considerado que mesmo os modelos apresentando desvios consideráveis, eles descreveram bem as propriedades na temperatura ótima desejada para a recuperação de aromas de cerveja, que foi de 10 °C, para uma vazão de 100 L h<sup>-1</sup> e pressão no permeado de 1400 Pa. Catarino, Ferreira e Mendes (2009) encontraram a temperatura ótima de 12,4 °C para a recuperação de aromas de cerveja com uma membrana POMS, porém eles deram importância para uma maior razão H/A/E, isto é, menos ésteres e mais álcoois superiores, além das variáveis vazão e pressão no permeado serem diferentes.

Por fim, a TABELA 12 traz um resumo dos resultados da recuperação de aromas com membrana PDMS para a temperatura ótima, mostrando que esta membrana é mais permeável aos álcoois do que aos ésteres.

TABELA 12 – FLUXOS, COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA, PERMEÂNCIA E PERMEABILIDADE PARA A TEMPERATURA ÓTIMA DA RECUPERAÇÃO DE AROMAS.

Composto	J	$k_{i,ov}$	$k_{i,l}$	$Q_i$	$P_i$
Etanol	174	5,80	111	6,12	18,4
Acetato de etila	0,953	1,56	3,35	2,91	8,73
Álcool isoamílico	0,816	14,4	75,5	17,9	53,7
Acetato de isoamila	0,051	0,715	1,73	1,22	3,65

FONTE: O autor (2018).

J: fluxo mássico [ $\times 10^4 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ];

$k_{i,ov}$ : coeficiente global de transferência de massa [ $\times 10^7 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ];

$k_{i,l}$ : coeficiente de transferência de massa na fase líquida [ $\times 10^7 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ];

$Q_i$ : permeância [ $\times 10^7 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ];  $P_i$ : permeabilidade [ $\times 10^{13} \text{ mol m}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ].

#### 4.4 DESALCOOLIZAÇÃO

Na desalcoolização da cerveja, o principal objetivo foi a remoção do etanol da cerveja. Logo, os indicadores mais importantes para avaliar a performance da pervaporação, foram o fluxo total; o fluxo de etanol; o fator de enriquecimento do etanol; a seletividade do etanol em relação à água e o índice de separação do processo do etanol. Todos esses indicadores estão resumidos na TABELA 13 e dispostos na FIGURA 22.

TABELA 13 – INDICADORES DA EFICIÊNCIA DA PERVAPORAÇÃO NA DESALCOOLIZAÇÃO.

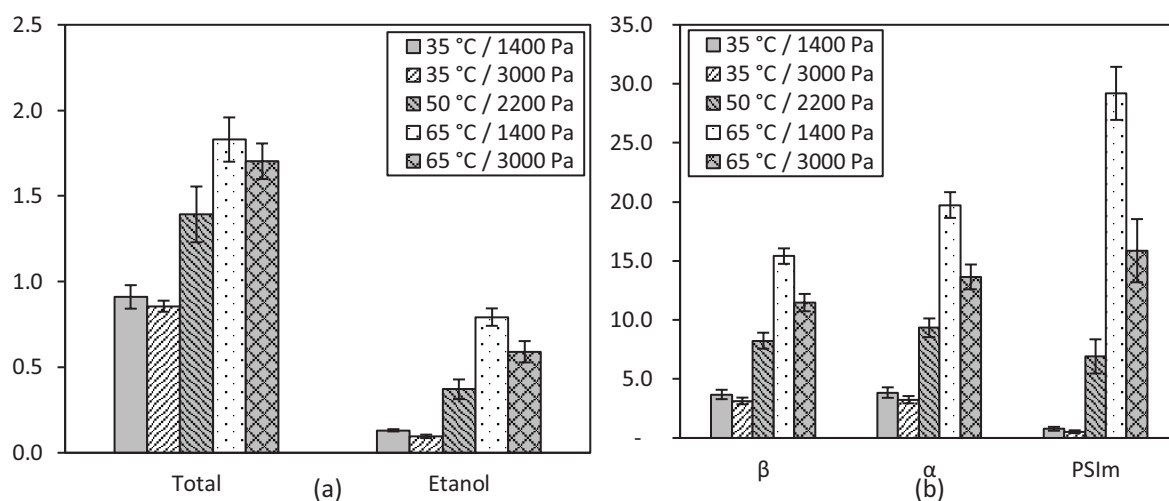
T [°C]; P [Pa]	$J_{total}$	$J_{etanol}$	$\beta$	$\alpha$	$PSI_m$
35; 1400	$0,91 \pm 0,07^a$	$0,13 \pm 0,01^a$	$3,7 \pm 0,4^a$	$3,8 \pm 0,4^a$	$0,8 \pm 0,2^a$
35; 3000	$0,86 \pm 0,03^a$	$0,10 \pm 0,01^a$	$3,1 \pm 0,3^a$	$3,2 \pm 0,3^a$	$0,5 \pm 0,1^b$
50; 2200	$1,39 \pm 0,16^b$	$0,37 \pm 0,06^b$	$8,2 \pm 0,7^b$	$9,3 \pm 0,8^b$	$6,9 \pm 1,4^c$
65; 1400	$1,83 \pm 0,13^c$	$0,75 \pm 0,05^c$	$15,4 \pm 0,6^c$	$19,7 \pm 1,1^c$	$29,2 \pm 2,2^d$
65; 3000	$1,70 \pm 0,10^c$	$0,59 \pm 0,06^d$	$11,5 \pm 0,7^d$	$13,6 \pm 1,0^d$	$15,9 \pm 2,7^e$

FONTE: O autor (2018).

J: fluxo [ $\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ];  $PSI_m$ : índice de separação do processo em base mássica [ $\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ].

Letras iguais em uma mesma coluna significa que os valores não apresentaram variação significativa no Teste de Tukey para  $p < 0,05$ .

FIGURA 22 – INDICADORES DA PERFORMANCE DA PERVAPORAÇÃO NA DESALCOOLIZAÇÃO: (A) FLUXO TOTAL DE PERMEAÇÃO E FLUXO DE ETANOL; (B) FATOR DE ENRIQUECIMENTO, SELETIVIDADE DO ETANOL EM RELAÇÃO À ÁGUA E ÍNDICE DE SEPARAÇÃO DO PROCESSO EM BASE MÁSSICA.



FONTE: o autor (2018).

Enquanto o fluxo total de permeado variou entre 0,86 e 1,83 kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>, o do etanol se encontrou entre 0,10 e 0,75 kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> na faixa experimental estudada. Haaz et al. (2018) encontraram fluxos de permeação de aproximadamente 1,8 kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> para a mesma concentração de etanol na alimentação, a 70 °C e 300 Pa, com solução modelo de água e etanol. Por outro lado, os valores constatados por Takács, Vatai e Korány (2007) foram de 0,29 a 1,20 kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> e de 0,11 a 0,42 kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> para o fluxo total e de etanol, respectivamente, sendo os valores mais altos relativos à maior temperatura empregada (70 °C). Mais uma vez, a diferença entre a matriz estudada pode explicar essa diferença de resultados, já que a membrana utilizada foi a mesma. Outro fator é que esses autores empregaram gás de arraste como promotor do gradiente de potencial químico ao invés de vácuo na linha de permeado.

A seletividade do etanol em relação à água variou entre 3,2 e 19,7, sendo crescente com a temperatura. Haaz et al. (2018) encontraram um aumento de aproximadamente 6,8 para 7,3 ao passar a temperatura de 50 para 70 °C. Já Takács, Vatai e Korány (2007) detectaram um leve declínio na seletividade com o aumento da temperatura, de 4,2 a 3,5 para o vinho, enquanto houve um aumento de 2,8 para 3,8 na seletividade considerando uma solução modelo. Os autores atribuíram essa diferença graças aos demais componentes presentes no vinho, pois, conforme já discutido neste trabalho, esta presença de outras substâncias altera o comportamento termodinâmico da solução pervaporada. Essa diferença com uma solução modelo também foi verificada comparando com os resultados de Marin, Hammami e

Beaumelle (1996), que obtiveram uma seletividade para o etanol em relação à água de 7, nas condições de 30 °C e 3500 Pa. O decréscimo da seletividade com o aumento da pressão também foi constatado por estes autores.

Combinando o fluxo individual e o fator de enriquecimento, o PSI em base mássica mostrou grande variação mudança na faixa experimental, passando de 0,5 a 29,2. Do mesmo modo, um acréscimo no PSI em base mássica, porém menos expressivo, foi verificado por Haaz et al. (2018): de aproximadamente 2,5 a 50 °C para 11,0 a 70 °C.

É mais fácil visualizar os efeitos individuais e cruzados da temperatura e da pressão por meio das superfícies de resposta, apresentados na FIGURA 23 e nos diagramas de Pareto, mostrados na FIGURA 24, obtidos no software STATISTICA.

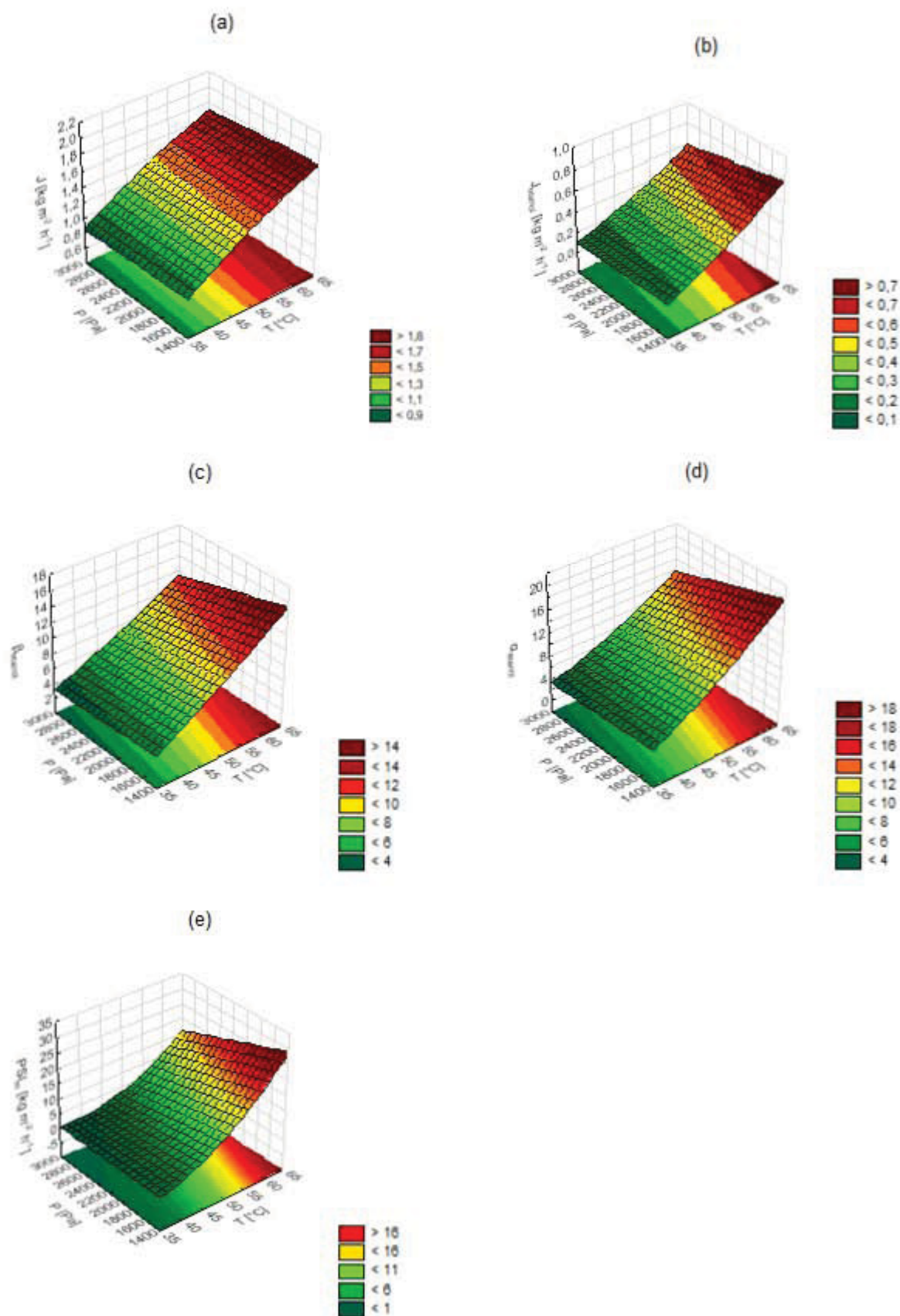
Estatisticamente, por meio da FIGURA 23 e da FIGURA 24, foi possível perceber que a temperatura apresentou um efeito linear positivo em todos os indicadores, o que era pressuposto, uma vez que a energia de ativação do processo deve se manter positiva, conforme visto na seção anterior. Também se notou um efeito quadrático positivo da temperatura na seletividade do etanol e no PSI em base mássica. Este efeito na verdade pode ocorrer pelo fato de ambos os indicadores serem uma combinação dos outros. O efeito quadrático da pressão foi considerado redundante no planejamento proposto.

Em contrapartida, a pressão apresentou efeito linear negativo no fluxo e no fator de enriquecimento do etanol e, conseqüentemente, na seletividade do etanol e no PSI. Este comportamento é explicado pela queda na força motriz do processo, o gradiente de potencial químico, obtido pelo vácuo. Catarino, Ferreira e Mendes (2009) também observaram este fato na pervaporação de aromas a baixas temperaturas.

Ao contrário de Catarino, Ferreira e Mendes (2009), que encontraram os efeitos linear e quadrático negativos para a pressão em seu estudo, não se percebeu efeito significativo da pressão do permeado no fluxo total de permeação. Desta maneira, pode-se inferir que quando se trabalha em temperaturas mais elevadas, o efeito da pressão do permeado não é significativo frente ao da temperatura no fluxo total. Isto pode implicar em uma redução de gastos com vácuo em uma operação industrial.

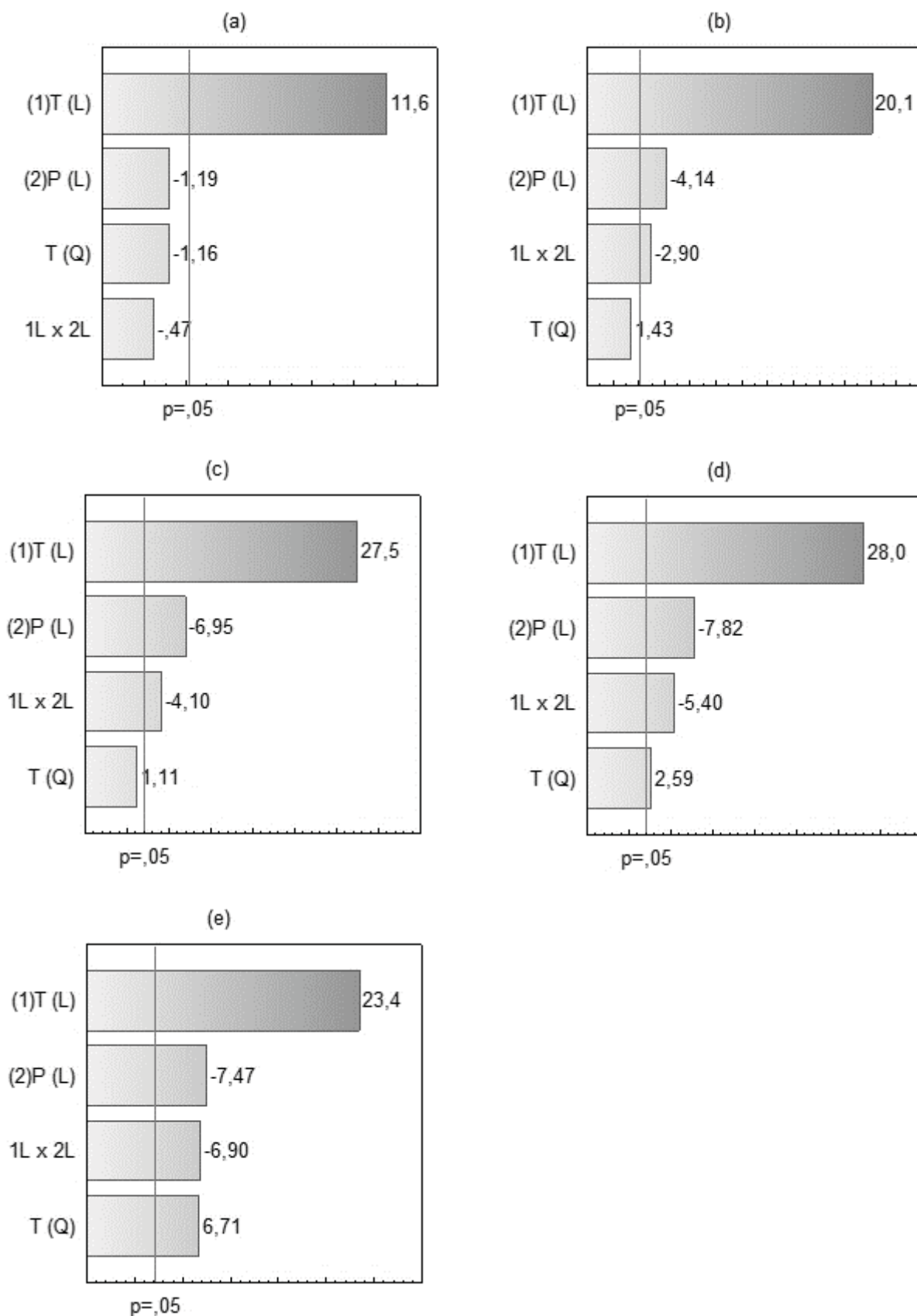


FIGURA 23 – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA: (A) FLUXO TOTAL DE PERMEAÇÃO; (B) FLUXO DE ETANOL; (C) FATOR DE ENRIQUECIMENTO; (D); SELETIVIDADE DO ETANOL EM RELAÇÃO À ÁGUA; (E) ÍNDICE DE SEPARAÇÃO DO PROCESSO EM BASE MÁSSICA.



FONTE: o autor (2018).

FIGURA 24 – DIAGRAMAS DE PARETO: (A) FLUXO TOTAL DE PERMEAÇÃO; (B) FLUXO DE ETANOL; (C) FATOR DE ENRIQUECIMENTO; (D); SELETIVIDADE DO ETANOL EM RELAÇÃO À ÁGUA; (E) ÍNDICE DE SEPARAÇÃO DO PROCESSO EM BASE MÁSSICA.



FONTE: o autor (2018).

Ainda foi verificado um efeito cruzado negativo entre a temperatura e pressão do permeado para todos os indicadores exceto o fluxo total de permeação, isto é, ao se diminuir a temperatura, pode-se compensar o efeito com a redução da pressão.

Assim, para melhorar a performance da pervaporação com o intuito de desalcoolizar a cerveja, dever-se-ia trabalhar com as maiores temperaturas e menores pressões possíveis, respeitando-se, claro, os limites de operação dos equipamentos e da membrana utilizada.

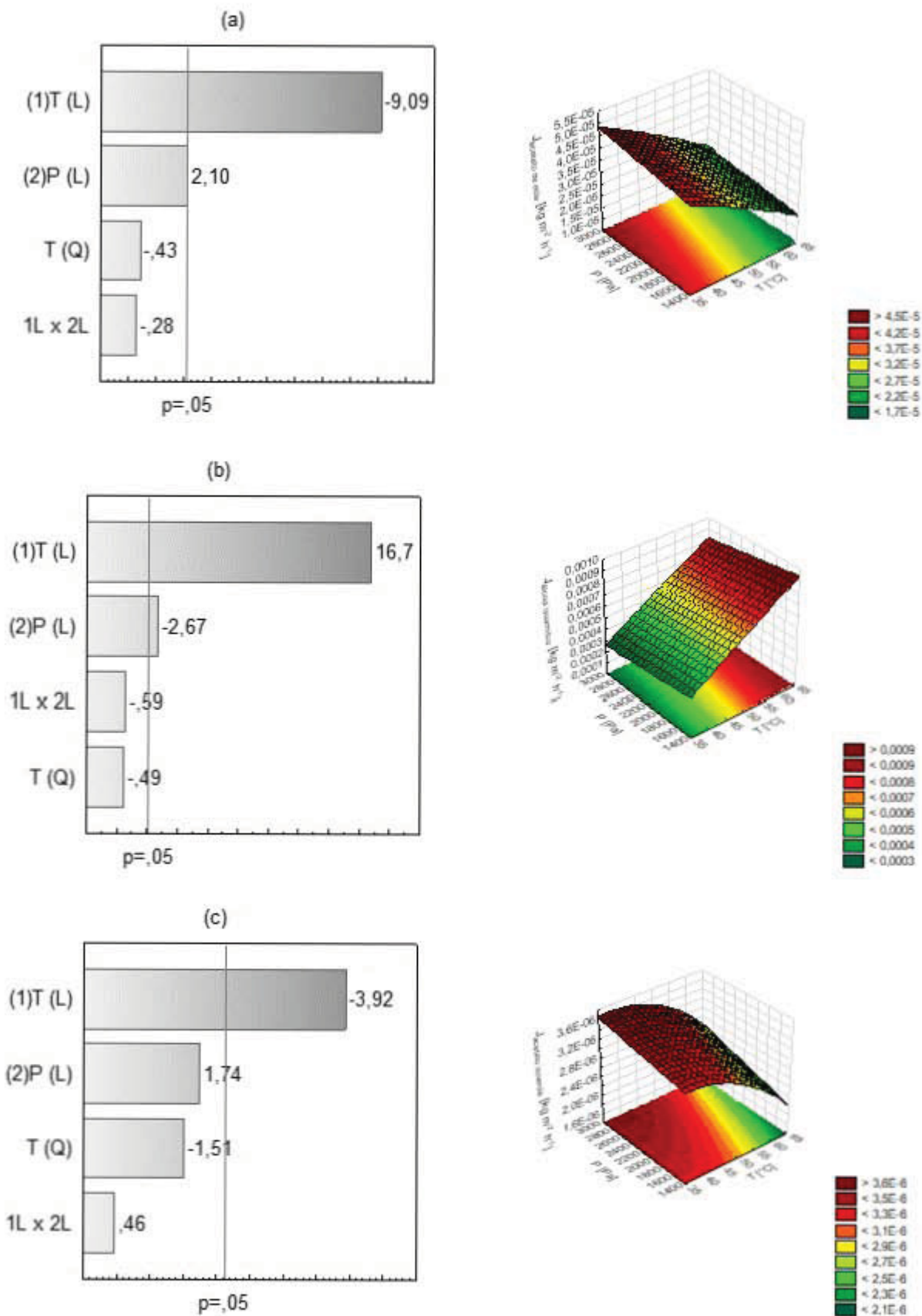
Contudo, a fim de manter o restante dos compostos voláteis na cerveja desalcoolizada, tem-se o interesse de diminuir o fluxo de permeação destes compostos. Para saber mais sobre o comportamento destes compostos, foram levantados as superfícies de resposta e os diagramas de Pareto, conforme demonstrado na FIGURA 25.

Analisando a FIGURA 25, nota-se que somente o álcool isoamílico seguiu um comportamento parecido com o etanol: a temperatura teve um efeito linear positivo, isto é, sua energia de ativação é positiva, enquanto a pressão teve um efeito linear negativo, devido à redução da força motriz. Catarino, Ferreira e Mendes (2009) explicam que este comportamento se deve à baixa volatilidade do álcool isoamílico.

Já para os ésteres, a temperatura teve um efeito linear negativo no fluxo de permeação, uma vez que suas energias de ativação são negativas. Ademais, a pressão do permeado não afetou significativamente o fluxo destes compostos comparado com a influência da temperatura. Desta maneira, a seletividade dos ésteres com relação ao etanol abaixa com a elevação da temperatura, o que está de acordo com o estudo de Catarino, Ferreira e Mendes (2009) a baixas temperaturas.

Por fim, não foi verificado o efeito cruzado entre temperatura e pressão em nenhum dos fluxos.

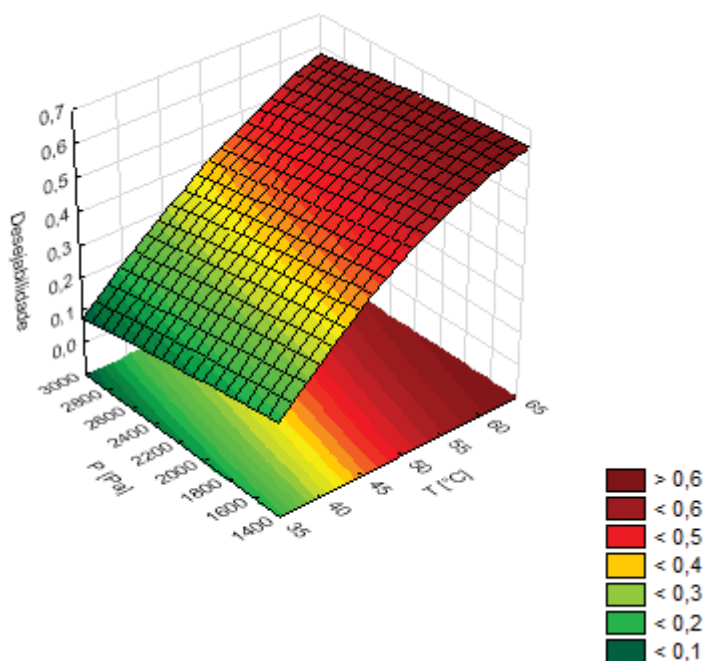
FIGURA 25 – DIAGRAMAS DE PARETO E SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA OS FLUXOS MÁSSICOS: (A) ACETATO DE ETILA; (B) ÁLCOOL ISOAMÍLICO; (C) ACETATO DE ISOAMILA.



FONTE: o autor (2018).

Logo, uma otimização da temperatura e pressão de operação não foi tão trivial, quanto se somente os indicadores do etanol fossem levados em conta. Considerando-se pesos iguais para os fluxos total, de etanol, de acetato de etila, de álcool isoamílico e de acetato de etila, além da seletividade do etanol em relação à água, obteve-se uma superfície de resposta para desejabilidade, conforme a FIGURA 26.

FIGURA 26 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA: DESEJABILIDADE DA DESALCOOLIZAÇÃO.



FONTE: o autor (2018).

A otimização realizada pelo software STATISTICA mostrou que o ponto ótimo de operação estava fora dos valores experimentais e o que se observou foi uma tendência, com o valor máximo de desejabilidade de 0,63, ou seja, 63% dos objetivos da otimização foram satisfeitos. Em um estudo de otimização parecido, porém envolvendo mais fatores, Catarino, Ferreira e Mendes (2009) atingiram uma desejabilidade de 0,54.

No entanto, deve-se levar em consideração as condições limites para os equipamentos. Portanto, foi assumido a condição ótima de 65 °C e 1400 Pa. Ainda assim, é importante ressaltar que, de acordo com a FIGURA 26, o aumento na pressão de 1400 para 3000 Pa ou mesmo uma redução de 10 °C na temperatura de alimentação causam apenas uma pequena queda na desejabilidade e também poderiam ser usados, se fosse requerido por uma análise econômica, por exemplo.

Por fim, como a condição ótima representou um dos pontos experimentais, comparou-se então os valores previstos pelo modelo, incluindo o intervalo de confiança para 95% de probabilidade, com os valores experimentais. Os resultados estão dispostos na TABELA 14.

TABELA 14 – RESULTADOS ÓTIMOS PREVISTOS, INTERVALO DE CONFIANÇA E RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

Resposta	Valores previstos			Valores experimentais
	Mínimo	Média	Máximo	
$J_t$ [ $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ]	1,65	1,77	1,88	1,83
$J_{\text{etanol}}$ [ $\times 10 \text{ kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ]	6,48	6,91	7,34	7,93
$J_{\text{acetato de etila}}$ [ $\times 10^5 \text{ kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ]	1,47	1,90	2,33	1,62
$J_{\text{álcool isoamílico}}$ [ $\times 10^4 \text{ kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ]	8,29	8,82	9,34	9,38
$J_{\text{acetato de isoamila}}$ [ $\times 10^6 \text{ kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ]	1,88	2,32	2,76	2,65
$\alpha_{\text{etanol}}$	16,0	16,7	17,4	19,7

FONTE: O autor (2018).

Percebe-se que o modelo representou bem os resultados para o fluxo total de permeação e para os fluxos individuais de acetato de etila e acetato de isoamila, para um intervalo de confiança de 95%. O fluxo de álcool isoamílico experimental ficou levemente acima do valor máximo previsto, 0,4%, enquanto os valores do fluxo de etanol e de seletividade do etanol ficaram 7,4% e 11,7% acima de seus respectivos limites superiores previstos. Catarino, Ferreira e Mendes (2009) consideram erros de até 15% aceitáveis, então o modelo levantado pela otimização das variáveis estudadas neste presente trabalho foi tomado como bom.

Por fim, a TABELA 15 traz um resumo dos resultados da desalcoolização de cerveja com membrana PDMS para a condição ótima de operação, mostrando que nestas condições a membrana é altamente permeável ao etanol, como desejado.

TABELA 15 – COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA, PERMEÂNCIA E PERMEABILIDADE PARA A CONDIÇÃO ÓTIMA DE DESALCOOLIZAÇÃO.

Composto	$k_{i,ov}$	$Q_i$	$P_i$
Etanol	10,7	352	1056
Acetato de etila	0,023	0,023	0,069
Álcool isoamílico	2,73	9,27	27,8
Acetato de isoamila	0,015	0,016	0,048

FONTE: O autor (2018).

$k_{i,ov}$ : coeficiente global de transferência de massa [ $\times 10^7 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ];

$Q_i$ : permeância [ $\times 10^7 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ];  $P_i$ : permeabilidade [ $\times 10^{13} \text{ mol m}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ].

#### 4.5 BALANÇO MATERIAL E ÁREA DA MEMBRANA

Assumindo-se então a vazão volumétrica de  $100 \text{ L h}^{-1}$  e uma densidade da cerveja de  $1,010 \text{ kg L}^{-1}$ , o balanço material foi realizado para uma vazão mássica de  $101 \text{ kg h}^{-1}$  como alimentação do módulo de recuperação de aromas.

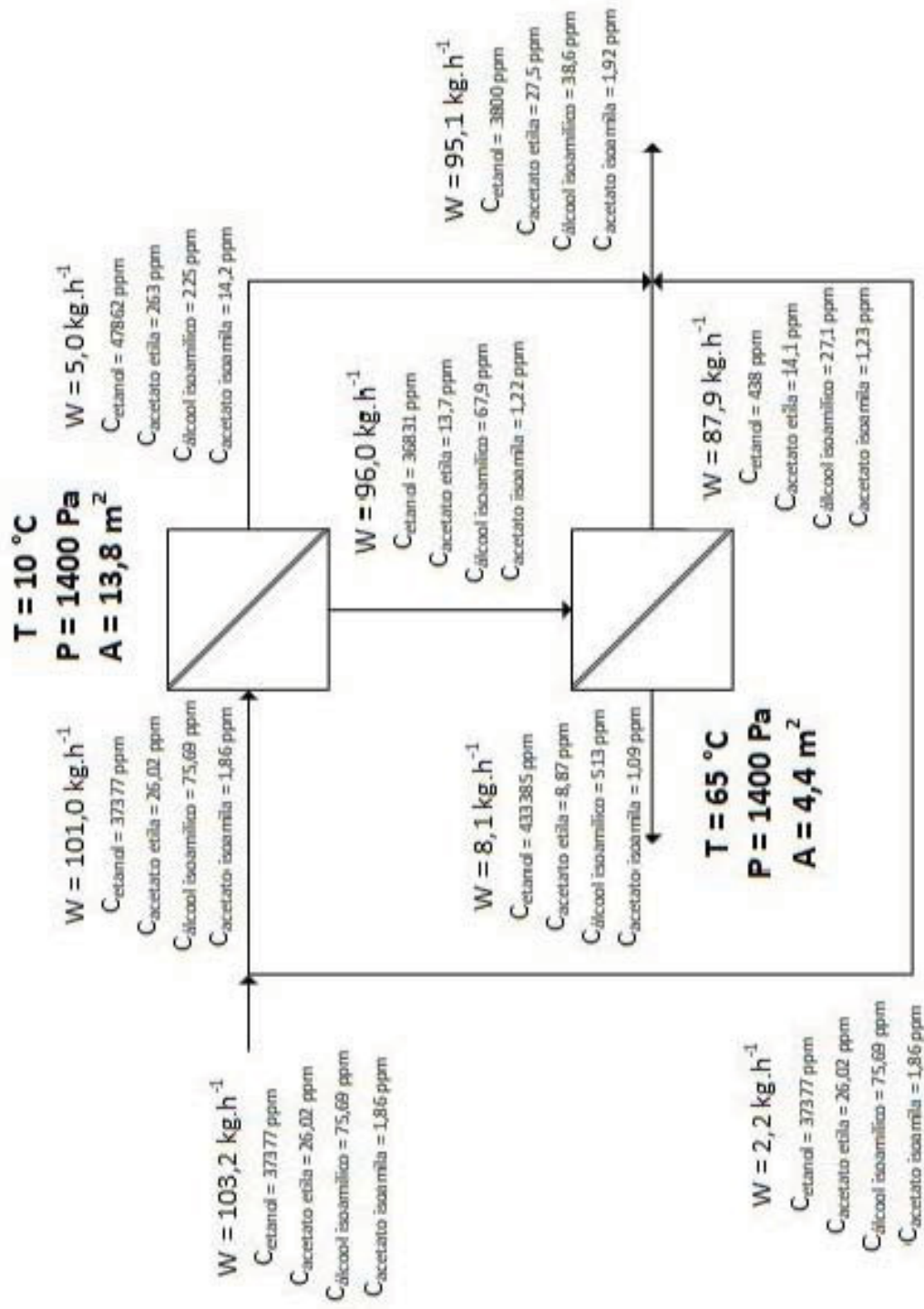
Para o cálculo da área da unidade de recuperação de aromas, por meio da equação (3.14) e considerando uma recuperação de acetato de etila de 50%, obteve-se uma superfície necessária de  $13,8 \text{ m}^2$ . Mais uma vez ressalta-se que maiores recuperações seriam possíveis, mas dois problemas foram levantados: a área necessária cresce a valores impraticáveis para uma vazão baixa, e o etanol também é concentrado, o que dificulta a mistura do permeado posteriormente. Como comparação, Catarino e Mendes (2011a) operaram sua planta piloto com uma área efetiva de  $40 \text{ m}^2$  para vazões entre 5 e 15 vezes maior.

Já para a unidade de desalcoolização foi considerado uma concentração de etanol no retentado de 440 ppm – aproximadamente 0,05% em volume – e utilizando a equação (3.13), chegou-se em uma superfície necessária de  $4,4 \text{ m}^2$ . Este valor está bem abaixo do encontrado por Takács, Vatai e Korány (2007) para a desalcoolização do vinho a  $70 \text{ °C}$ , que foi de  $55 \text{ m}^2$ . Porém, deve-se levar em consideração que, além do fluxo de etanol destes autores ter sido praticamente a metade, o vinho utilizado tinha quase 3 vezes mais etanol do que a cerveja: 13,11% em volume contra 4,7% em volume, o que demandou uma operação mais extensiva.

Em seguida, em posse das áreas das membranas, foi realizado os balanços materiais das duas unidades, demonstrado na FIGURA 27 e pelo Apêndice D.



FIGURA 27 – BALANÇO MATERIAL PARA UMA PLANTA DE DESALCOOLIZAÇÃO DE CERVEJA POR PERVAPORAÇÃO.



FONTE: o autor (2018).



O permeado composto por aromas da primeira unidade de pervaporação, 5 kg h<sup>-1</sup>, foi misturado à cerveja desalcoolizada da segunda unidade, 87,9 kg h<sup>-1</sup>, e uma corrente de cerveja nova. Ajustando a concentração de etanol da cerveja final para 3800 ppm – 0,47% em volume – encontrou-se o valor da corrente de cerveja nova de 2,2 kg h<sup>-1</sup>. Este valor representa cerca de metade da corrente de permeado adicionada. Del Olmo et al. (2014) recomendaram a adição de proporções iguais de permeado e cerveja nova, não indicando a quantidade. De outro lado, Catarino e Mendes (2011a), adicionaram cerca de 17 vezes mais cerveja fresca do que permeado. Porém a concentração de etanol no permeado da pervaporação destes autores era até 5 vezes maior e o fluxo de permeado quase 20 vezes menor, o que implicou em um menor aproveitamento do permeado na mistura.

Resumindo o balanço material, partindo de uma vazão de 103,2 kg h<sup>-1</sup> de cerveja fresca, obteve-se, como subproduto, uma corrente alcoólica de 8,1 kg h<sup>-1</sup> e, como produto final, uma corrente de cerveja sem álcool de 95,1 kg h<sup>-1</sup>. A razão pela qual o permeado da unidade de desalcoolização pode ser vista como subproduto, e não como rejeito, é que se trata de um concentrado de etanol, cerca de 54% em volume, com a presença de aromas: 8,87 ppm de acetato de etila; 513 ppm de álcool isoamílico e 1,09 de acetato de isoamila, fora os compostos voláteis não estudados. Segundo Takács, Vatai e Korány (2007), este concentrado pode ser utilizado na produção de bebidas do tipo *spirit* ou ainda um destilado da matéria-prima, neste caso, destilado de cerveja.

A TABELA 16 trás a comparação entre a cerveja fresca e a cerveja sem álcool produzida pela unidade sugerida na FIGURA 27.

TABELA 16 – EFEITOS DA DESALCOOLIZAÇÃO DA CERVEJA POR PERVAPORAÇÃO

Composto	Concentração Entrada [ppm]	Concentração Saída [ppm]	Diferença relativa [%]
Etanol	37377	3800	- 89,8
Acetato de etila	26,02	27,5	5,69
Álcool isoamílico	75,69	38,6	- 49,0
Acetato de isoamila	1,86	1,92	3,23

FONTE: O autor (2018).

A simulação da pervaporação em escala piloto produziria uma cerveja sem álcool com concentrações de acetato de etila e acetato de isoamila muito próximas à

cerveja original. Apesar da perda significativa de álcool isoamílico, ela seria bem menor do que as citadas por Narziss, Back e Stich (1993), Zufall e Wackerbauer (2000b) e De Francesco et al. (2014), que foram na ordem de 90%. Além disso, sua concentração na saída ainda estaria dentro dos valores observados na literatura, segundo o QUADRO 1. A perda de álcool isoamílico também seria menor que a planta combinada de pervaporação e coluna de cones giratórios de Catarino e Mendes (2011a). Por outro lado, ao contrário destes autores, atingiu-se uma razão HA/E de 1,31, bem abaixo do valor indicado de 4. Assim, o produto final estaria com seus aromas desbalanceados, pendendo para os tons frutados (PINHO, FERREIRA e SANTOS, 2006), o que indica que mais estudos precisam ser levados em conta na recuperação de aromas e desalcoolização de cerveja por pervaporação.

## 5 CONCLUSÕES

### 5.1 CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho, foi realizado um estudo da combinação de dois processos de pervaporação para a recuperação de aromas e desalcoolização de cerveja, utilizando uma membrana compósita de PDMS/PI/PET. Demonstrou-se que a partir de uma cerveja comercial tipo *Pilsen* com um teor alcoólico de 4,67% em volume, há a viabilidade de obter uma cerveja de 0,47% de etanol em volume, com uma concentração dos ésteres muito próxima à cerveja original.

Como o fluxo de permeação de água através da membrana ao longo dos condicionamentos realizados não apresentou variação significativa, concluiu-se que não houve *fouling* na superfície da camada densa da membrana.

Verificou-se que a resistência ao processo na camada limite da fase líquida foi considerável e que houve uma certa polarização por concentração dos ésteres na vazão mais baixa estudada. Logo, adotou-se uma vazão de 100 L h<sup>-1</sup>, Re = 1560, para garantir maior turbulência e minimizar este efeito.

Seguindo um comportamento do tipo Arrhenius, o fluxo total aumentou exponencialmente com a temperatura, sendo a energia de ativação do processo de +26,7 kJ mol<sup>-1</sup>. Por outro lado, as seletividades dos compostos voláteis em relação ao etanol diminuem com o aumento da temperatura. Na temperatura ótima de 10 °C, o fluxo total de permeação foi de 0,363 kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>, enquanto as seletividades do acetato de etila, do álcool isoamílico e do acetato de isoamila foram de, respectivamente, 8,0, 2,4 e 6,1.

Ao estudar-se os efeitos da temperatura e da pressão na desalcoolização da cerveja, constatou-se que a temperatura teve um efeito positivo no fluxo total de permeação e de etanol. No entanto um aumento na pressão do permeado não causou mudanças tão significativas no fluxo total. Com uma desejabilidade de 0,63, na condição ótima de 65 °C e 1400 Pa, o fluxo total de permeação foi de 1,83 kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> e a seletividade do etanol em relação à água foi de 19,7.

A simulação de um *scale-up* resultou em uma área efetiva de membrana de 13,8 m<sup>2</sup> para recuperar 50% do acetato de etila, enquanto que para reduzir o teor de etanol da cerveja desalcoolizada para aproximadamente 0,05% em volume foi preciso uma área de 4,4 m<sup>2</sup>.

Nestas condições, partindo de uma vazão de  $103,2 \text{ kg h}^{-1}$  de cerveja original, poderia ser obtido, como subproduto, uma corrente alcoólica de  $8,1 \text{ kg h}^{-1}$  com cerca de 54% de etanol em volume e, como produto final, uma corrente de cerveja de  $95,1 \text{ kg h}^{-1}$ , cujo teor alcoólico estaria dentro da legislação para ser considerada uma cerveja sem álcool. Apesar de a perda de álcool isoamílico ter sido considerável, o que poderia resultar em um produto desbalanceado quanto a seu conteúdo aromático, pôde-se perceber que há o potencial técnico do uso da pervaporação para a produção de cerveja sem álcool.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Frente aos desafios encontrados durante a realização deste estudo, bem como dos resultados apresentados, algumas sugestões de trabalhos futuros podem ser citadas:

- Estudo da pervaporação de soluções sintéticas binárias ou ternárias envolvendo os compostos característicos da cerveja com o intuito de investigar o efeito de *coupling* entre os componentes;
- Estudo da pervaporação com soluções modelo multicomponente de aromas característicos da cerveja para verificação de outros efeitos não estudados neste trabalho, como da concentração de alimentação e da espessura da camada densa da membrana;
- Estudo da pervaporação com outras membranas, como a de POMS, especialmente na etapa de recuperação de aromas, onde a seletividade dos aromas tem grande possibilidade de crescimento;
- Avaliação da pervaporação em outros indicadores de qualidade da cerveja como cor, pH,  $\text{CO}_2$  dissolvido, etc.
- Estudo da pervaporação de outras cervejas, não só de teores alcoólicos diferentes, mas também de estilos diversos, para verificação da viabilidade de utilizar esta técnica para produzir outros estilos de cerveja sem álcool;
- Estudo do processo apresentado em escala piloto, a fim de validar as áreas estimadas, bem como estudar outros efeitos possíveis em maior escala;

- Estudo de processos híbridos, utilizando a pervaporação como técnica de recuperação de aromas e outros métodos de remoção de etanol, como destilação ou osmose inversa;
- Realização de uma análise econômica atualizada para verificação da rentabilidade da pervaporação frente a outros processos de remoção de etanol e de produção de cerveja sem álcool.

## REFERÊNCIAS

- AMBROSI, A.; CARDOZO, N. S. M.; TESSARO, I. C. Membrane separation processes for the beer industry: a review and state of the art. **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, p. 921-936, 2014.
- AMBROSI, A. **Desalcoolização de cerveja**: avaliação da remoção de etanol de soluções aquosas por osmose direta. 228 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
- AMBROSI, A.; CORREA, G. L.; VARGAS, N. S.; GABE, L. M.; CARDOZO, N. S. M.; TESSARO, I. C. Impact of osmotic agent on the transport of components using forward osmosis to separate ethanol from aqueous solutions. **American Institute of Chemical Engineers**, v. 63, n. 10, p. 4499-4507, out. 2017.
- AQUILANI, B.; LAURETI, T.; POPONI, S.; SECONDI, L. Beer choice and consumption determinants when craft beers are tasted: an exploratory study of consumer preferences. **Food Quality and Preference**, v. 41, p.214-224, 2015.
- AROIJALIAN, A.; RAISI, A. Recovery of volatile aroma components from orange juice by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 303, p. 154-161, 2007.
- ARRANZ, S.; CHIVA-BLANCH, G.; VALDERAS-MARTÍNEZ, P.; MEDINA-REMÓN, A.; LAMUELA-RAVÉNTÓS, R. M.; ESTRUCH, R. Wine, beer, alcohol and polyphenols on cardiovascular disease and cancer. **Nutrients**, v. 4, p. 759-781, 2012.
- ASHRAF, M. T.; SCHMIDT, J. E.; KUJAWA, J.; KUJAWSKI, W.; ARAFAT, H. A. One-dimensional modeling of pervaporation systems using a semi-empirical flux model. **Separation and Purification Technology**, v. 174, p. 502-512, 2017.
- ASSIS, A. R.; BIZZO, H. R.; MATTA, V. M.; CABRAL, L. M. C. Recuperação e concentração de componentes do aroma de caju (*Anacardium occidentale L.*) por pervaporação. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 2, p. 349-354, abr.-jun. 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA (CERVBRASIL). **Anuário 2015**. São Paulo, 2016. Disponível em <[http://www.cervbrasil.org.br/arquivos/ANUARIO\\_CB\\_2015\\_WEB.pdf](http://www.cervbrasil.org.br/arquivos/ANUARIO_CB_2015_WEB.pdf)> Acesso em 05 out. 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA (CERVBRASIL). **Anuário 2016**. São Paulo, 2017. Disponível em <[http://www.cervbrasil.org.br/arquivos/anuario2016/161130\\_CervBrasil-Anuario2016\\_WEB.pdf](http://www.cervbrasil.org.br/arquivos/anuario2016/161130_CervBrasil-Anuario2016_WEB.pdf)> Acesso em 15 mai. 2017.
- BAIK, B.; ULLRICH, S. E. Barley for food: characteristics, improvement and renewed interest. **Journal of Cereal Science**, v. 48, p. 233-242, 2008.
- BAKER, R. W.; WIJMANS, J. G.; HUANG, Y. Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data. **Journal of Membrane Science**, v. 348, p. 346-352, 2010.

BAMFORTH, C. W. Nutritional aspects of beer – a review. **Nutrition Research**, v. 22, p. 227-237, 2002.

BAMFORTH, C. W. Beer, carbohydrates and diet. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 111, n. 3, p. 259-264, 2005.

BARTOLOMÉ, B.; PEÑA-NEIRA, A.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C. Phenolics and related substances in alcohol-free beers. **European Food Research and Technology**, v. 200, p. 419-423, 2000.

BAUDOT, A.; MARIN, M. Pervaporation of aroma compounds: comparison of membrane performances with vapour-liquid equilibria and engineering aspects of process improvement. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers. Part C, Food and bioproducts processing**, v. 75, p. 117-141, 1997.

BOBAK, M.; SKODOVA, Z.; MARMOT. Effect of beer drinking on risk of myocardial infarction: population based case-control study. **British Medical Journal**, v. 20, p. 1378-1379, 2000.

BOHATCH, A. **Cerveja: fabricação em pequena escala**. Empresa paranaense de assistência técnica e extensão rural (EMATER). Curitiba, 1994.

BOWEN, T. C.; NOBLE, R. D.; FALCONER, J. L. Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 21, p. 1-33, 2004.

BRÁNYIK, T.; SILVA, D. P.; BASZCZYŃSKI, M.; LEHNERT, R.; ALMEIDA E SILVA, J. B. A review of methods of low alcohol and alcohol-free beer production. **Journal of Food Engineering**, v. 108, p. 493-506, 2012.

BRASIL. Decreto nº 6.871, de 4 de junho de 2009. Regulamenta a Lei nº 9.818, de 14 de julho de 1994, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. **Diário Oficial da União**, Brasília, 5 de junho de 2009. Seção 1, p. 20.

\_\_\_\_\_. Lei nº 11.705, de 19 de junho de 2008. Altera a Lei nº 9.503, de 23 de setembro de 1997, que institui o Código de Trânsito Brasileiro. **Diário Oficial da União**, Brasília, 20 de junho de 2008. Seção 1, p. 1.

\_\_\_\_\_. Lei nº 12.760, de 20 de dezembro de 2012. Altera a Lei nº 9.503, de 23 de setembro de 1997, que institui o Código de Trânsito Brasileiro. **Diário Oficial da União**, Brasília, 21 de dezembro de 2012. Seção 1, p. 1.

BROWN, A. K.; HAMMOND, J. R. M. Flavour control in small-scale beer fermentations. **Institution of Chemical Engineers**, v. 81, p. 40-49, mar. 2003.

BRÜSCHKE, H. E. A. Removal of ethanol from aqueous streams by pervaporation. **Desalination**, v. 77, p. 323-329, 1990.

BRÜSCHKE, H. E. A.; SCHNEIDER, W. H.; TUSEL, G. F. **Process for the reduction of alcohol content of alcoholic beverages**. US005385647A, jan. 31, 1995.

BURDOCK, G. A. **Fenaroli's handbook of flavor ingredients**. 6 ed. Boca Raton: CRC Press, 2010.

CABRAL, L. M. C.; CARVALHO, R. A.; PALÁCIO, D. N. M.; MONTEIRO, F. S.; BIZZO, H. R.; MATTA, V. M. Recuperação e concentração dos componentes do aroma do abacaxi por pervaporação. **Comunicado Técnico 99**, p. 1-3, 2006.

CARVALHO, D. S.; ZAMBIAZI, R. C. Avaliação do processo fermentativo de cerveja pilsen pelo uso de diferentes concentrações de *Saccharomyces cerevisiae*. **Alimentos e Nutrição**, v. 22, p. 351-357, jul/set. 2011.

CASEY, T. R.; BAMFORTH, C. W. Silicon in beer and brewing. **Journal of Science of Food and Agriculture**, v. 90, p. 784-788, 2010.

CATARINO, M.; MENDES, A.; MADEIRA, L. M.; FERREIRA, A. Beer dealcoholization by reverse osmosis. **Desalination**, v. 200, p. 397-399, 2006.

CATARINO, M.; MENDES, A.; MADEIRA, L. M.; FERREIRA, A. Alcohol removal from beer by reverse osmosis. **Separation Science and Technology**, v. 42, p. 3011-3027, 2007.

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

CATARINO, M.; MENDES, A. Non-alcoholic beer: a new industrial process. **Separation and Purification Technology**, v. 79, p. 342-351, 2011a.

CATARINO, M.; MENDES, A. Dealcoholizing wine by membrane separation processes. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 12, p. 330-337, 2011b.

DAI, J.; MUMPER, R. J. Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. **Molecules**, v. 15, p. 7313-7352, 2010.

DE FRANCESCO, G.; FREEMAN, G.; LEE, E.; MARCONI, O.; PERRETTI, G. Effects of operating conditions during low-alcohol beer production by osmotic distillation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, p. 3279-3286, 2014.

DE FRANCESCO, G.; SILEONI, V.; MARCONI, O.; PERRETTI, G. Pilot plant production of low-alcohol beer by osmotic distillation. **Journal of the American Society of Brewing Chemists**, v. 73, n. 1, p. 41-48, 2015.

DE GAETANO, G.; COSTANZO, S.; DI CASTELNUOVO, A.; BADIMON, L.; BEJKO, D.; ALKERWI, A.; CHIVA-BLANC, G.; ESTRUCH, R.; LA VECCHIA, C.; PANICO, S.; POUNIS, G.; SOFI, F.; STRANGES, S.; TREVISAN, M.; URSINI, F.; CERLETTI, C.; DONANTI, M. B.; IACOVIELLO, L. Effects of moderate beer consumption on health and disease: a consensus document. **Nutrition, Metabolism & Cardiovascular Diseases**, v. 26, p. 443-467, 2016.

DE KEUKELEIRE, D.; DE COOMAN, L.; RONG, H.; HEYERICK, A.; KALITA, J.; MILLIGAN, S. R. Functional properties of hop polyphenols. **Basic Life Science**, v. 66, p. 739-760, 1999.



DE KEUKELEIRE, D. Fundamentals of beer and hop chemistry. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p.108-112, 2000.

DELIBERALLI, C. C. **Cervejas artesanais no Brasil**: análise da comunicação integrada de marketing da cervejaria Bodebrown. 126 p. Trabalho de Graduação (Bacharelado em Comunicação Social) – Setor de Artes, Comunicação e Design, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

DEL OLMO, A.; BLANCO, C.; PALACIO, L.; PRÁDANOS, P.; HERNÁNDEZ, A. Setting up a method of pervaporation for improving alcohol-free beer. **Procedia Engineering**, v. 44, p. 1005-1006, 2012.

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

DIBAN, N.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. Recovery of key components of bilberry aroma using a commercial pervaporation membrane. **Desalination**, v. 224, p. 34-39, 2008.

DI PIETRO, M. B.; BAMFORTH, C. W. A comparison of the antioxidant potential of wine and beer. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 117, n. 4, p. 547-555, 2011.

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

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

FICKERT, B.; SCHIEBERLE, P. Identification of the key odorants in barley malt (caramalt) using GC/MS techniques and odour dilution analyses. **Nahrung**, v. 42, n. 6, p. 371-375, 1998.

FIGOLI, A.; DONATO, L.; CARNEVALE, R.; TUNDIS, R.; STATTI, G. A.; MENICHINI, F.; DRIOLI, E. Bergamot essential oil extraction by pervaporation. **Desalination**, v. 193, p. 160-165, 2006.

FRANCO, L.; GALÁN, C.; BRAVO, R.; BEJARANO, I.; PEÑAS-LLEDO, E.; RODRÍGUEZ, A. B.; BARRIGA, C.; CUBERO, J. Effect of non-alcohol beer on anxiety: relationship of 5-HIAA. **Neurochemical Journal**, v. 9, n. 2, p. 149-152, 2015.

FREITAS, G. L.; KUSKOSKI, E. M.; GONZAGA, L.; FETT, R. Avaliação da atividade antioxidante de diferentes cervejas aplicando os métodos ABTS e DPPH. **Alimentos e Nutrição**, v. 17, n.3, p. 303-307, jul/set. 2006.

FRITSCH, H. T.; SCHIEBERLE, P. Identification based on quantitative measurements and aroma recombination of the character impact odorants in a bavarian Pilsner-type beer. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 7544-7551, 2005.

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

GEORGE, S.C.; THOMAS, S. Transport phenomena through polymeric systems. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 985-1017, 2001.

GERHÄUSER, C. Beer constituents as potential cancer chemopreventive agents. **European Journal of Cancer**, v. 41, p. 1941-1954, 2005.

GHISELLI, A.; NATELLA, F.; GUIDI, A.; MONTANARI, L.; FANTOZZI, P.; SCACCINI, C. Beer increases plasma antioxidant capacity in humans. **The Journal of Nutritional Biochemistry**, v. 11, p. 76-80, 2000.

GHOREYSHI, A. A.; JAHANSHANI, M.; PEYVANDI, K. Modeling of volatile organic compounds removal from water by pervaporation process. **Desalination**, v. 222, p. 410-418, 2008.

GIORGI, V. V. "Cultos em cerveja": discursos sobre a cerveja artesanal no Brasil. **Sociedade e Cultura**, v. 18, n. 1, p. 101-111, 2015.

GÓMEZ-CORONA, C.; ESCALONA-BUENDÍA, H. B.; GARCÍA, M.; CHOLLET, S.; VALENTIN, D. Craft vs. industrial: habits, attitudes and motivations towards beer consumption in Mexico. **Appetite**, v. 96, p. 358-367, 2016.

GONÇALVES, M.; PONTES, A.; ALMEIDA, P.; BARBOSA, R.; SERRA, M.; LIBKIND, D.; HUTZLER, M.; GONÇALVES, P.; SAMPAIO, J. P. Distinct domestication trajectories in top-fermenting beer yeasts and wine yeasts. **Current Biology**, v. 26, p. 2750-2761, out. 2016.

GONZÁLEZ-MUÑOZ, M. J.; PEÑA, A.; MESEGUER, I. Role of beer as a possible protective factor in preventing Alzheimer's disease. **Food and Chemical Toxicology**, v. 46, p. 49-56, 2008.

GORINSTEIN, S.; CAPSI, A.; ZEMSER, M.; TRAKHTENBERG, S. Comparative contents of some phenolics in beer, red and white wines. **Nutrition Research**, v. 20, n. 1, p. 131-139, 2000.

GOULART, M. R.; SILVEIRA, C. B.; CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, J. A. Metodologias para reutilização do resíduo de terra diatomácea, proveniente da filtração e clarificação da cerveja. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 625-629, 2011.

GOUPY, P.; HUGUES, M.; BOIVIN, P.; AMIOT, M. J. Antioxidant composition and activity of barley (*Hordeum vulgare*) and malt extracts and of isolated phenolics compounds. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 79, p. 1625-1634, 1999.

GRANATO, D.; BRANCO, F. G.; FARIA, J. A. F.; CRUZ, A. G. Characterization of Brazilian lager and brown ale beers based on color, phenolics compounds, and antioxidant activity using chemometrics. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 91, p. 563-571, 2011.

GROS, J.; CIBAKA, M. K.; COLLIN, S. Revue sur les étonnantes analogies et les différences relevées entre un cône de houblon et une baie de raisin – Partie II: les constituants majeurs. **Cerevisia**, v. 38, p. 79-88, 2013.

HAAZ, E.; VALENTINYI, N.; TARJANI, J. A.; FOZER, D.; ANDRE, A.; ASMAA, S.; MOHAMED, K.; RAHIMLI, F.; NAGY, T.; MIZSEY, P.; DEAK, C.; TOTH, A. J. Platform

molecule removal from aqueous mixture with organophilic pervaporation: experiments and modelling. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, 2018.

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

HIRALAL, L.; OLANIRAN, A. O.; PILLAY, B. Aroma-active ester profile of ale beer produced under different fermentation and nutritional conditions. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 117, n. 1, p. 57-64, 2014.

HORNSEY, I. S. **A history of beer and brewing**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2003.

HRIVNÁK, J.; ŠMOGROVIČOVÁ, D.; NÁDASKÝ, P.; LAKATOŠOVÁ, J. Determination of beer aroma compound using headspace solid-phase microcolumn extraction. **Talanta**, v. 83, p. 294-296, 2010.

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

JIMÉNEZ-PAVÓN, D.; CERVANTES-BORUNDA, M. S.; DIAZ, L. E.; MARCOS, A.; CASTILLO, M. J. Effects of a moderate intake of beer on markers of hydration after exercise in the heat: a crossover study. **Journal of the International Society of Sports Nutrition**, v. 15, p. 26-33, 2015.

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

KARLSSON, H. O. E.; TRÄGÅRDH, G. Applications of pervaporation in food processing. **Trends in Food Science & Technology**, v. 7, p.78-83, 1995.

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

KAVANAGH, T. E.; CLARKE, B. J.; GEE, P. S.; MILES, M.; NICHOLSON, B. N. Volatile flavor compounds in low alcohol beers. **Technical Quarterly – Master Brewers Association of the Americas**, v. 28, n. 3, p. 111-118, 1991.

KING, A. J.; DICKINSON, R. Biotransformation of hop aroma terpenoids by ale and lager yeasts. **Federation of European Microbiological Societies Yeast Research**, v. 3, p. 53-62, 2003.

KOBAYASHI, M.; SHIMIZU, H.; SHIOYA, S. Beer volatile compounds and their application to low-malt beer fermentation. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 106, n. 4, p. 317-323, 2008.

LAPCÍK, O.; HILL, M.; HAMPL, R.; WÄHÄLÄ, K.; ADLERCREUTZ, H. Identification of isoflavonoids in beer. **Steroids**, v. 63, p. 14-20, 1998.

LEHNERT, R.; NOVÁK, P.; MACIEIRA F.; KUŘEC, M.; TEIXEIRA, J. A.; BRÁNYIK, T. Optimisation of lab-scale continuous alcohol-free beer production. **Czech Journal of Food Sciences**, v. 27, n. 4, p. 267-275, 2009.

LESKOŠEK, I.; MITROVIĆ, M. Influence of absolute pressure on mass transfer kinetics in beer dialysis. **Biotechnology Techniques**, v. 6, n. 3, p. 223-226, 1992.

LESKOŠEK, I.; MITROVIĆ, M.; NEDOVIĆ, V. Influence of beer flow rate on mass transfer kinetics in beer dialysis. **Biotechnology Techniques**, v. 7, n. 2, p. 123-126, 1993.

LESKOŠEK, I.; MITROVIĆ, M. Optimization of beer dialysis with cuprophane membranes. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 100, p. 287-292, jul/ago. 1994.

LESKOŠEK, I.; MITROVIĆ, M.; NEDOVIĆ, V. Factors influencing alcohol and extract separation in beer dialysis. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 11, p. 612-614, 1995.

LESKOŠEK, I.; NEDOVIĆ, V.; PETKOVSKA, M. Effect of convective mass transfer on beer diafiltration. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 103, p. 279-282, set/out. 1997.

LIGUORI, L.; DE FRANCESCO, G.; RUSSO, P.; PERRETTI, G.; ALBANESE, D.; DI MATTEO, M. Production and characterization of alcohol-free beer by membrane process. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, p. 158-168, 2015.

LIGUORI, L.; DE FRANCESCO, G.; RUSSO, P.; PERRETTI, G.; ALBANESE, D.; DI MATTEO, M. Quality attributes of low-alcohol top-fermented beers produced by membrane contactor. **Food Bioprocess Technology**, v. 9, p. 191-200, 2016.

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

LODOLO, E. J.; KOCK, J. L. F.; AXCELL, B. C.; BROOKS, M. The yeast *Saccharomyces cerevisiae* – the main character in beer brewing. **Federation of European Microbiological Societies Yeast Research**, v. 8, p. 1018-1036, 2008.

MAILLARD, M. N.; SOUM, M. H.; BOIVIN, P.; BERSET, C. Antioxidant activity of barley and malt: relationship with phenolic content. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, v. 29, p. 238-244, 1996.

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, p. 46-55, 2013.

MARIN, M.; HAMMAMI, C.; BEAUMELLE, D. Separation of volatile organic compounds from aqueous mixtures by pervaporation with multi-stage condensation. **Journal of Food Engineering**, v. 28, p. 225-228, 1996.

MILLIGAN, S. R.; KALITA, J. C.; POCOCK, V.; VAN DE KAUTER, V.; STEVENS, J. F.; DEINZER, M. L.; RONG, H.; DE KEUKELEIRE, D. The endocrine activities of 8-prenylnaringenin and related hop (*Humulus lupulus L.*) flavonoids. **Journal of Clinical Endocrinology and Metabolism**, v. 88, n. 12, p. 4912-4915, 2000.

MOLINA, J. M.; VATAI, G.; BEKASSY-MOLNAR, E. Comparison of pervaporation of different alcohols from water on CMG-OM-010 and 1060-SULZER membranes. **Desalination**, v. 149, p. 89-94, 2002.

MONTANARI, L.; PERRETTI, G.; NATELLA, F.; GUIDI, A.; FANTOZZI, P. Organic and phenolic acids in beer. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v. 32, p. 535-539, 1999.

MOONEN, H.; NIEFIND, H. J. Alcohol reduction in beer by means of dialysis. **Desalination**, v. 41, p. 327-335, 1982.

MOURA-NUNES, N.; BRITO, T. C.; DA FONSECA, N. D.; DE AGUIAR, P. F.; MONTEIRO, M.; PERRONE, D.; TORRES, A. G. Phenolic compounds of Brazilian beers from different types and styles and application of chemometrics for modeling antioxidant capacity. **Food Chemistry**, v. 199, p. 105-113, 2016.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. Dordrecht: Kluwer Academic, 1996.

MULLER, R. The production of low-alcohol and alcohol-free beers by limited fermentations. **Ferment**, v. 3, n. 4, p. 224-230, 1990.

NARZISS, I.; MIEDANER, H.; KERN, E.; LEIBHARD, M. Technology and composition of non-alcoholic beers: process using arrested fermentation. **Brauwelt International**, v. 4, p. 396-410, 1992.

NARZISS, I.; BACK, W.; STICH, S. Alcohol removal from beer by countercurrent distillation in combination with rectification. **Brauwelt**, v. 133, p. 1806-1820, 1993.

NAVRÁTIL, M.; DÖMÉNY, Z.; ŠTURDIK, E.; ŠMOGROVIČOVÁ, D.; GEMEINER, P. Production of non-alcoholic beer using free and immobilized cells of *Saccharomyces cerevisiae* deficient in the tricarboxylic acid cycle. **Biotechnology and Applied Biochemistry**, v. 35, p. 133-140, 2002.

NOONAN, G. J. **New Brewing Lager Beer**. Boulder: Brewers Publications, 1996.

NYKANEN, L.; SUOMALAINEN, H. **Aroma of beer, wine and distilled alcoholic beverages**. Berlin: Springer-Verlag, 1983.

OETTERER, M.; ALCARDE A. R. Tecnologia da fabricação da cerveja. In: OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. Barueri: Manole, 2006. p. 51-98.

OLADOKUN, O.; TARREGA, A.; JAMES, S.; SMART, K.; HORT, J.; COOK, D. The impact of hop bitter acid and polyphenol profiles on the perceived bitterness of beer. **Food Chemistry**, v. 205, p. 212-220, 2016.

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

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

OWENS, J. E.; CLIFFORD, A. J.; BAMFORTH, C. W. Folate in beer. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 113, n. 3, p. 243-248, 2007.



PAI, T. V.; SAWANT, S. Y.; GHATAK, A. A.; CHATURVERDI, P. A.; GUPTE, A. M.; DESAI, N. S. Characterization of Indian beers: chemical composition and antioxidant potential. **Journal of Food Science Technology**, v. 52, n. 3, p. 1414-1423, 2015.

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

PEREIRA, C. C.; RUFINO, J. M.; HABERT, A. C.; NOBREGA, R.; CABRAL, L. M. C.; BORGES, C. P. Membranes for processing tropical fruit juice. **Desalination**, v. 148, p. 57-60, 2002.

PEREIRA, C. C.; RUFINO, J. R. M.; HABERT, A. C.; NOBREGA, R.; CABRAL, L. M. C.; BORGES, C. P. 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.

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

PILIPOVIK, M. V.; RIVEROL, C. Assessing dealcoholization systems based on reverse osmosis. **Journal of Food Engineering**, v. 69, p. 437-441, 2005.

PINHO, O.; FERREIRA, I. M. P. L. V. O.; SANTOS, L. H. L. M. Method optimization by solid-phase microextraction in combination with gas chromatography with mass spectrometry for analysis of beer volatile fraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1121, p. 145-153, 2006.

PIRES, E. J.; TEIXEIRA, J. A.; BRÁNYIK, T.; VICENTE, A. A. Yeast: the soul of beer's aroma – a review of flavor-active esters and higher alcohols produced by the brewing yeast. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 98, p. 1937-1949, 2014.

POELMANS, E.; SWINNEN, F. M. From monasteries to multinationalals (and back): a historical review of the beer economy. **Journal of Wine Economics**, v. 6, n. 2, p. 196-216, 2011.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNEL, J. P. **The properties of gases and liquids**. 5<sup>th</sup> ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2001.

PORRETTA, S.; DONADINI, G. A preference study for no alcoholic beer in Italy using quantitative concept analysis. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 114, n. 4, p. 315-321, 2008.

PURWASASMITA, M.; KURNIA, D.; MANDIAS, F. C.; KHOIRUDDIN; WENTEN, I. G. Beer dealcoholization using non-porous membrane distillation. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, p. 180-186, 2015.

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

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

RAISI, A.; AROUJALIAN, A.; KAGHAZCHI, T. Multicomponent pervaporation process for volatile aroma compounds recovery from pomegranate juice. **Journal of Membrane Science**, v. 322, p. 339-348, 2008.

RAISI, A.; AROUJALIAN, A.; KAGHAZCHI, T. A predictive mass transfer model for aroma compounds recovery by pervaporation. **Journal of Food Engineering**, v. 95, p. 305-312, 2009.

REBELLO, F. F. P. Produção de cerveja. **Agrogeoambiental**, v. 1, n. 3, p. 145-155, dez. 2009.

ROSA, N. A.; AFONSO, J. C. A química da cerveja. **Química Nova na Escola**, v. 37, n. 2, p. 98-105, mai. 2015.

RUSSO, P.; LIGUORI, L.; ALBANESE, D.; CRESCITELLI, A.; DI MATTEO, M. Investigation of osmotic distillation technique for beer dealcoholization. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 1735-1740, 2013.

SAERENS, S. M. G.; DELVAUX, F.; VERSTREPEN, K. J.; DIJCK, P.; THEVELEIN, J. M.; DELVAUX, F. R. Parameters affecting ethyl ester production by *Saccharomyces cerevisiae* during fermentation. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 74, n. 2, p. 454-461, jan. 2008.

SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics**, 4<sup>th</sup> ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.

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

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

SCHEER, J.; NIEMAN, D. C.; SCHUSTER, T.; HABERMANN, J.; RANK, M.; BRAUN, S.; PRESSLER, A.; WOLFARTH, B.; HALLE, M. Nonalcoholic beer reduces inflammation and incidence of respiratory tract illness. **Medicine & Science in Sports & Exercise**, v. 44, p. 18-26, jan. 2012.

ŠERUGA, M.; GRGIĆ, J.; GRGIĆ, Z.; ŠERUGA, B. Aluminium content of beers. **Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung**, v. 204, p. 221-226, 1997.

SILVA, A. E.; COLPO, E.; OLIVEIRA, V. R.; HERBST JUNIOR, C. G.; HECKTHEUER, L. H. R.; REICHERT, F. S. Elaboração de cerveja com diferentes teores alcoólicos através de processo artesanal. **Alimentos e Nutrição**, v. 20, n. 3, p. 369-374, jul/set. 2009.

SILVA, F.; FERREIRA, I. M. P. I. V. O.; TEIXEIRA, N. Polipeptídeos e proteínas com influência na qualidade da espuma da cerveja e métodos analíticos utilizados no seu estudo. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1326-1331, 2006.

SILVA, P. H. A.; FARIA, F. C. Avaliação da intensidade de amargor e do seu princípio ativo em cervejas de diferentes características e marcas comerciais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 4, p. 902-906, out/dez. 2008.

SIQUEIRA, P. B.; BOLINI, H. M. A.; MACEDO, G. A. O processo de fabricação da cerveja e seus efeitos na presença de polifenóis. **Alimentos e Nutrição**, v. 19, n. 4, p. 491-498, out/dez. 2008.

SLEIMAN, M.; FILHO, W. G. V.; DUCATTI, C.; NOJIMOTO, T. Determinação do percentual de malte e adjuntos em cervejas comerciais brasileiras através de análise isotópica. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 34, n. 1, p. 163-172, jan/fev. 2010.

SMITHA, B.; SUHANYA, D.; SRIDHAR, S.; RAMAKRISHNA, M. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation – a review. **Journal of Membrane Science**, v. 241, p. 1-21, 2004.

SOHRABVANDI, S.; MOUSAVI, S. M.; RAZAVI, S. H.; MORTAZAVIAN, A. M.; REZAEI, K. The qualitative aspects of non-alcoholic beer. **Journal of Food Science and Technology**, v. 32, p. 101-116, 2012.

SUN, D.; LI B. B.; XU Z. L. Pervaporation of ethanol/water mixture by organophilic nano-silica filled PDMS composite membranes. **Desalination**, v.322, p. 159- 166, 2013.

TAKÁCKS, L.; VATAI, G.; KORÁNY, K. Production of alcohol free wine by pervaporation. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 118-125, 2007.

TALUFO, P. A. R.; QUEIRÓS, R. B.; DELERUE-MATOS, C. M.; SALES, M. G. F. Control and comparison of the antioxidant capacity of beers. **Food Research International**, v. 43, p. 1702-1709, 2010.

TAN, S.; LI, L.; XIAO, Z.; WU, Y.; ZHANG, Z. Pervaporation of alcoholic beverages – the coupling effects between ethanol and aroma compounds. **Journal of Membrane Science**, v. 264, p. 129-136, 2005.

TAYLOR, A. W.; BAROFSKY, E.; KENNEDY, J. A.; DEINZER, M. L. Hop (*Humulus lupulus L.*) proanthocyanidins characterized by mass spectrometry, acid catalysis, and gel permeation chromatography. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 4101-4110, 2003.

TOMESCU, M. G. Methods of obtaining low alcohol or alcohol-free beer by means of dialysis and reverse osmosis. **Journal of EcoAgriTourism**, v. 5, n. 4, 2009.

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

VAN CLEEMPUT, M.; CATTOOR, K.; DE BOSSCHER, K.; HAEGEMAN, G.; DE KEUKELEIRE, D.; HEYERICK, A. Hop (*Humulus lupulus*) derived bitter acids as multipotent bioactive compounds. **Journal of Natural Products**, v. 72, p. 1220-1230, 2009.

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



VERA, L.; ACEÑA, L.; GUASCH, J.; BOQUÉ, R.; MESTRES, M.; BUSTO. Characterization and classification of the aroma of beer samples by means of an MS e-nose and chemometric tools. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 399, p. 2073-2081, 2011.

VERSTREPEN, K. J.; DERDELINCKX, G.; DUFOUR, J.; WINDERICKX, J.; THEVELEIN, J. M.; PRETORIUS, I. S.; DELVAUX, F. R. Flavour-active esters: adding frutiness to beer. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 96, n. 2, p. 110-118, 2003.

VERZELE, M.; DE KEUKELEIRE, D. Chemistry and analysis of hop and beer bitter acids. **Chemistry and analysis of hop and beer bitter acids**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1991. p. 1-16.

WESCHENFELDER, T. A. **Recuperação de aromas de café solúvel pelo processo de pervaporação**. 130 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

WESCHENFELDER, T. A.; LANTIN, P.; VIEGAS, M. C.; CASTILHOS, F.; SCHCEER, A. P. Concentration of aroma compounds from an industrial solution of soluble coffee by pervaporation process. **Journal of Food Engineering**, v. 159, p. 57-65, 2015.

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

YONEZAWA, T.; FUSHIKI, T. Testing for taste and flavour of beer. In: JACKSON, J. F.; LINSKENS, H. F.; INMAN, R. B. **Molecular Methods of Plant Analysis: Analysis of Taste and Aroma**, v. 21. Nova Iorque: Springer-Verlag, 2002. p. 29-45.

ZHAO, H.; FAN, W.; DONG, J.; LU, J.; CHEN, J.; SHAN, L.; LIN, Y.; KONG, W. Evaluation of antioxidant activities and total phenolic contents of typical malting barley varieties. **Food Chemistry**, v. 107, p. 296-304, 2008

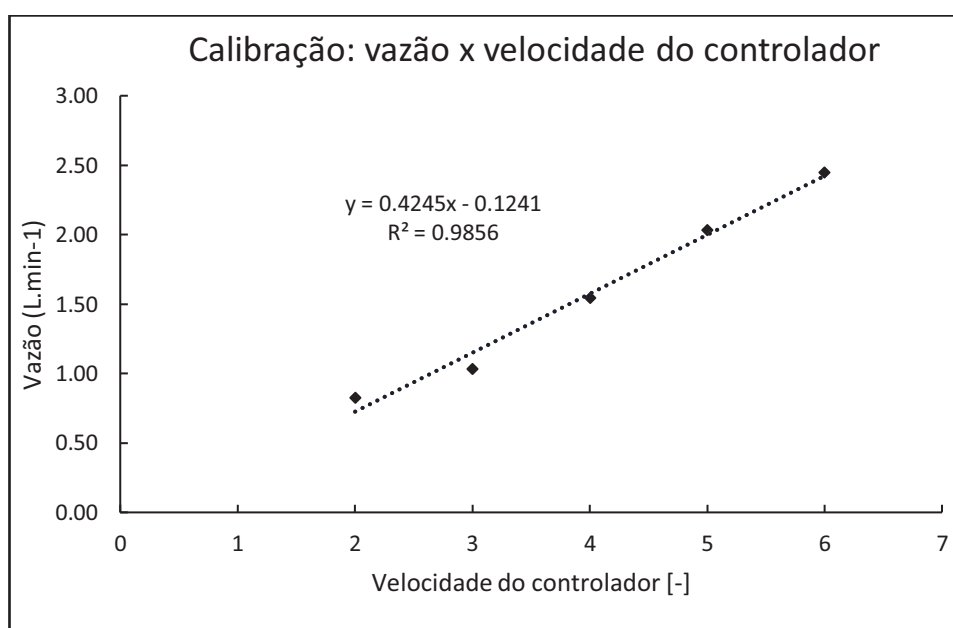
ZHAO, H.; CHEN, W.; LU, J.; ZHAO, M. Phenolic profiles and antioxidant activities of commercial beers. **Food Chemistry**, v. 119, p. 1150-1158, 2010.

ZUFALL, C.; WACKERBAUER, K. Process engineering parameters for dealcoholization of beer by means of falling film evaporation and its influence on beer quality. **Monatsschrift für Brauwissenschaft**, v. 53, p. 124-137, 2000a.

ZUFALL, C.; WACKERBAUER, K. The dealcoholization of beer by dialysis – influencing beer quality by process engineering. **Monatsschrift für Brauwissenschaft**, v. 53, p. 167-179, 2000b.

## APÊNDICE A – CURVA DE CALIBRAÇÃO DA BOMBA DE ALIMENTAÇÃO

Velocidade do controlador	Massa (g)	Tempo (s)	Vazão (L min <sup>-1</sup> )	Vazão média (L min <sup>-1</sup> )
2	80,08	5,67	0,85	0,82
	77,40	5,98	0,78	
	84,33	6,01	0,84	
3	76,50	4,50	1,02	1,03
	74,81	4,28	1,05	
	82,68	4,87	1,02	
4	66,15	2,53	1,57	1,54
	77,06	3,05	1,52	
	77,30	3,00	1,55	
5	78,11	2,31	2,03	2,03
	81,22	2,43	2,01	
	76,26	2,22	2,06	
6	86,74	2,22	2,34	2,44
	82,35	1,99	2,48	
	80,92	1,94	2,50	



## APÊNDICE B – DEDUÇÃO DO NÚMERO DE REYNOLDS MÉDIO

Hipóteses simplificadoras:

- O módulo é aproximado a um cilindro perfeito de altura (h) 3,5 cm e comprimento (L) de 9 cm, logo a área da seção transversal é sempre um retângulo;
- O módulo é isotérmico e o fluido é incompressível, portanto as propriedades do fluido ( $\rho$  e  $\eta$ ) não se alteram ao longo do comprimento.

$$\overline{Re} = \frac{\int_0^L Re^{(l)} dl}{\int_0^L dl}$$

$$\overline{Re} = \frac{\int_0^L \frac{\rho}{\eta} \cdot u \cdot d_h dl}{\int_0^L dl}$$

$$\overline{Re} = \frac{\int_0^L \frac{\rho}{\eta} \cdot \frac{Q}{A} \cdot \frac{4A}{P} dl}{\int_0^L dl}$$

$$\overline{Re} = \frac{\frac{\rho}{\eta} \cdot Q \int_0^L \frac{4}{2(l+h)} \cdot dl}{\int_0^L dl}$$

$$\overline{Re} = \frac{2Q \cdot \frac{\rho}{\eta} \int_0^L \frac{1}{(l+h)} \cdot dl}{\int_0^L dl}$$

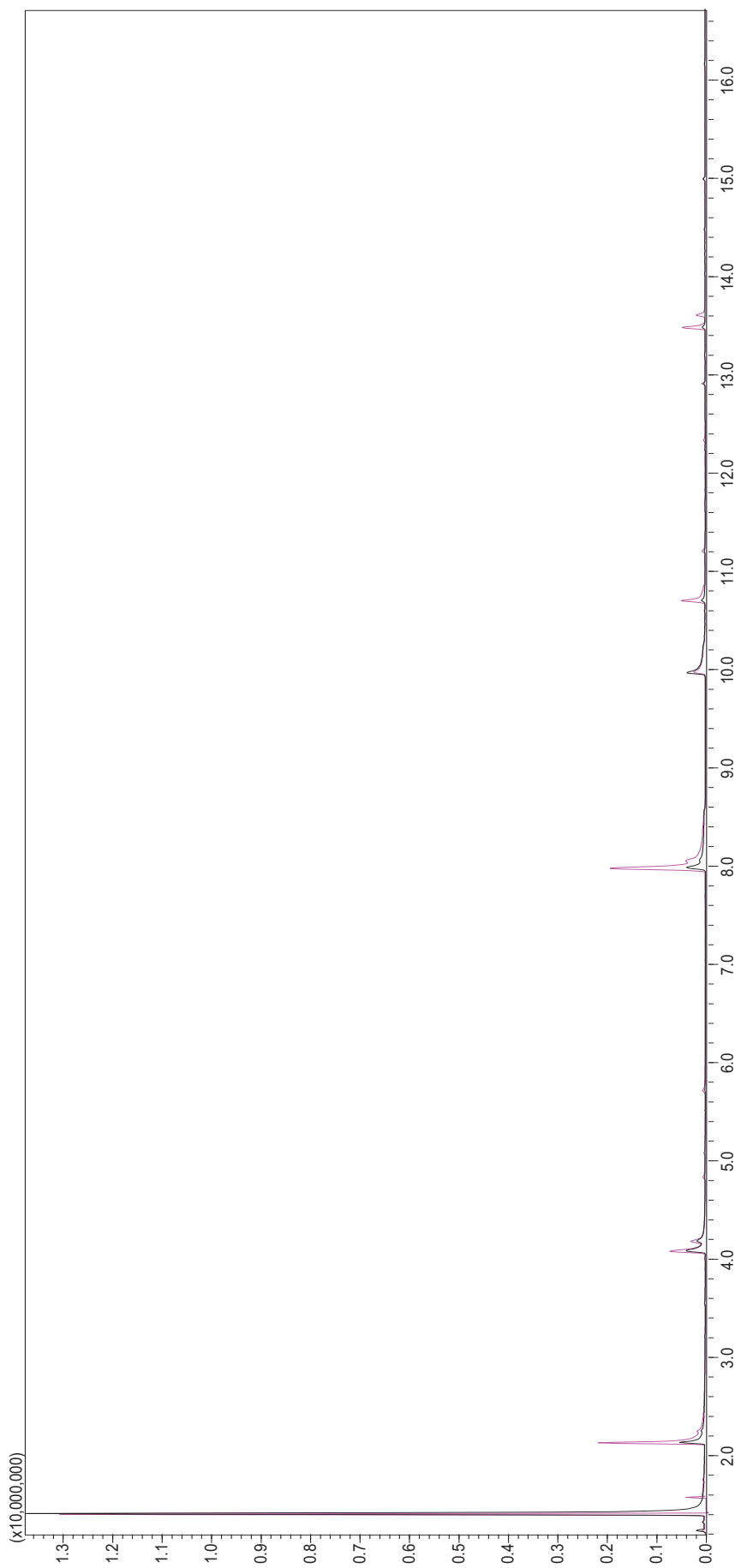
$$\overline{Re} = \frac{2Q \cdot \frac{\rho}{\eta} [\ln(L+h) - \ln(h)]}{L}$$

Q (L h <sup>-1</sup> )	Re [-]
50	782
100	1564
150	2346

### APÊNDICE C – CROMATOGRAMA TÍPICO

A relação abaixo mostra os compostos presentes na cerveja bruta e no permeado a 10 °C, identificados apenas pelo espectro de massa, conforme a biblioteca NIST do software GCMS Lab Solutions 4.20, assim como seus tempos de retenção no cromatógrafo e as áreas dos picos do cromatograma de íons totais (TIC).

Composto	PM	t <sub>R</sub> (min)	Área cerveja (TIC)	Área permeado (TIC)
Acetaldeído	44	1,325	158092	345238
<b>Etanol</b>	46	1,411	19183207	11274967
n-propanol	60	1,756	15507	315858
<b>Acetato de etila</b>	88	2,135	1186789	4659899
Isobutanol	74	2,251	325664	717916
Propionato de etila	102	3,549	36658	49660
<b>Álcool isoamílico</b>	88	4,086	1084988	1876943
Álcool amílico ativo	88	4,185	733701	1213833
Acetato de isobutila	116	5,083	8441	63262
Butanoato de etila	116	5,722	23771	161364
<b>Acetato de isoamila</b>	130	7,987	1046113	4269028
Acetato de 2-metilbutila	130	8,056	866111	2165662
<b>Belzaldeído (PI)</b>	106	9,969	1671306	1405176
Hexanoato de etila	144	10,706	303135	1439572
2-feniletanol	122	12,527	135781	-
Octanoato de etila	172	13,485	127132	800648
Decanoato de etila	200	16,161	22970	61943



**APÊNDICE D – BALANÇO MATERIAL**

Corrente	1		2		3		4	
	W [kg h <sup>-1</sup> ]	C [ppm]	W [kg h <sup>-1</sup> ]	C [ppm]	W [kg h <sup>-1</sup> ]	C [ppm]	W [kg h <sup>-1</sup> ]	C [ppm]
Etanol	3,86	37377	3,78	37377	0,24	47862	3,54	36831
Acetato de etila	0,0027	26,02	0,0026	26,02	0,0013	262,7	0,0013	13,68
Álcool isoamílico	0,0078	75,69	0,0076	75,69	0,0011	224,9	0,0065	67,91
Acetato de isoamila	0,0002	1,86	0,0002	1,86	0,0001	14,17	0,0001	1,22
Água	99,36		97,21		4,77		92,45	
TOTAL	103,2		101,0		5,01		95,99	

Corrente	5		6		7		8	
	W [kg h <sup>-1</sup> ]	C [ppm]	W [kg h <sup>-1</sup> ]	C [ppm]	W [kg h <sup>-1</sup> ]	C [ppm]	W [kg h <sup>-1</sup> ]	C [ppm]
Etanol	3,50	433385	0,039	438,0	0,083	37377	0,362	3800
Acetato de etila	0,00007	8,87	0,0012	14,12	0,000058	26,02	0,0026	27,48
Álcool isoamílico	0,00414	512,9	0,0024	27,07	0,000169	75,69	0,0037	38,62
Acetato de isoamila	0,00001	1,09	0,0001	1,23	0,000004	1,86	0,0002	1,93
Água	4,57		87,88		2,15		94,80	
TOTAL	8,07		87,92		2,23		95,16	