UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processo Químicos e Bioquímicos

Alcilúcia Oliveira

AVALIAÇÃO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DO EFLUENTE INDUSTRIAL GERADO NO PROCESSAMENTO DO CAFÉ SOLÚVEL UTILIZANDO OS PROCESSOS DE PERVAPORAÇÃO E *SPRAY DRYER*

Rio de Janeiro
2014

ALCILÚCIA OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DO EFLUENTE INDUSTRIAL GERADO NO PROCESSAMENTO DO CAFÉ SOLÚVEL UTILIZANDO OS PROCESSOS DE PERVAPORAÇÃO E *SPRAY DRYER.*

Suely Pereira Freitas, *D.Sc.*
Orientadora – EQ/UFRJ

Humberto Ribeiro Bizzo, *D.Sc.*
Co-orientador – Embrapa Agroindústria de Alimentos

Rio de Janeiro
2014

O 48a

OLIVEIRA, ALCILÚCIA
Avaliação dos compostos voláteis do efluente industrial gerado no processamento de café solúvel utilizando os processos de pervaporação e *spray dryer* / ALCILÚCIA OLIVEIRA. -- Rio de Janeiro, 2014.
115 f.

Orientadora: Suely Pereira Freitas.
Coorientador: Humberto Ribeiro Bizzo
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2014.

1. Efluente aquoso. 2. Pervaporação. 3. Microencapsulação. 4. Aroma de café. I. Pereira Freitas, Suely, orient. II. Ribeiro Bizzo, Humberto. coorient. III. Avaliação dos compostos voláteis do efluente industrial gerado no processamento de café solúvel utilizando os processos de pervaporação e *spray dryer.*

Alcilúcia Oliveira

AVALIAÇÃO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DO EFLUENTE INDUSTRIAL GERADO NO PROCESSAMENTO DO CAFÉ SOLÚVEL UTILIZANDO OS PROCESSOS DE PERVAPORAÇÃO E *SPRAY DRYER*

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de doutor em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada por:

_____
Suely Pereira Freitas, *D. Sc.* (Orientador)

_____
Humberto Ribeiro Bizzo, *D.Sc.* (co-orientador)

_____
Andréa Gomes da Silva, *D. Sc.*

_____
Fabiana Valeria da Fonseca Araujo, *D.Sc.*

_____
Selma Gomes Ferreira Leite, *D.Sc.*

_____
Nelson Furtado, *D. Sc.*

_____
Ronoel Luiz de Oliveira Godoy, *D. Sc.*

Rio de Janeiro

2014

À minha avó e avô (*in memoriam*)

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A DEUS, força maior que me conduz e me sustenta a cada passo na minha vida, meu muito obrigado.

Aos meus pais e irmãos, por acreditarem e me apoiarem sempre em todas as minhas decisões.

Aos meus orientadores Suely Freitas e Humberto Bizzo pela orientação, compreensão, confiança e amizade no desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos colaboradores Luiz Fernando, Filé, Marcelly da Embrapa Agroindústria de Alimentos, pela amizade e colaboração no desenvolvimento dos experimentos de pervaporação, atomização e cromatografia gasosa.

A pesquisadora Lourdes Cabral, da Embrapa Agroindústria de Alimentos, pelo incentivo, atenção e amizade durante a minha vida acadêmica.

À Neuza Arruda, por toda amizade, ensinamentos e colaboração em meu trabalho.

Ao meus grandes amigos Herlander, Jair Guedes, João Soares e Eduardo Nascimento por estarem presentes desde sempre em todos os momentos da minha vida. O companheirismo e amizade verdadeira de vocês me traz segurança ao saber que sempre estarão do meu lado e torcendo pelo meu sucesso e felicidade.

À minha amiga e mais recente mamãe, Bebel.

À minha amiga Gaby, que mesmo distante, continuou presente em minha vida.

Aos amigos de trabalho do IFRJ *campus* Pinheiral, Cristiana, Carla, Francisco e Antonio Luciano, pela amizade, apoio e torcida nesta etapa final.

Ao amigo e amor Emerson, pelo carinho e orações.

A todos os meus amigos que sempre estiveram do meu lado e direta ou indiretamente contribuíram para o meu crescimento profissional e desenvolvimento da minha tese.

À Empresa Cocam Solúvel, por ceder o efluente aquoso de café.

À Embrapa Agroindústria de Alimentos, pela disponibilidade na utilização das instalações essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES, pelo incentivo financeiro.

“O mundo é como um espelho. Se você sorrir, ele sorri também”.

(Herbert Samuel)

RESUMO

No processamento do café solúvel as etapas de concentração do extrato aquoso por evaporação ou sublimação geram águas residuais contendo grande parte dos aromas presentes no café torrado e moído. Estes efluentes apresentam um aroma intenso e característico da bebida, em especial quando é obtido por sublimação. O objetivo deste trabalho foi avaliar, utilizando os processos de pervaporação e microencapsulação por *spray drying,* a composição volátil do efluente aquoso gerado nas etapas de concentração da linha de produção de café solúvel. Para recuperação de aromas pelo processo de pervaporação e para a microencapsulação destes analitos, foram utilizadas amostras do efluente aquoso gerado no processamento de café solúvel. Como agentes carreadores selecionou-se amidos ou amidos modificados (maltodextrina, HI-CAP®100 e Capsul®). Os ensaios de pervaporação foram conduzidos em sistema de escala laboratorial, membrana PDMS com zeólitas. A composição volátil das amostras de pervaporação e a estabilidade dos compostos voláteis, no período de armazenamento das microcápsulas (0 a 100 dias), foram avaliadas por HS-MEFS-CG-EM, com fibra de recobrimento DVB/CAR/PDMS. A identificação dos compostos voláteis foi feita por comparação dos espectros de massas com os da biblioteca NIST. O processo de encapsulação foi realizado em um secador laboratorial (mini *spray dryer*). As microcápsulas obtidas foram caracterizadas pela umidade, densidade aparente, higroscopicidade, solubilidade e microscopia eletrônica de varredura. A técnica de pervaporação permitiu uma concentração dos compostos de aroma característicos de café torrado, com melhor condição de processo registrada a 35 ºC. Na avaliação da estabilidade dos voláteis, os resultados mais satisfatórios foram registrados para o Hicap® e Capsul®, os quais favoreceram a estabilidade dos compostos voláteis no período avaliado. As técnicas de pervaporação, para remoção parcial de água do efluente aquoso, associada à técnica de micro encapsulamento por *spray dryer* tem grande potencial para recuperar compostos de interesse industrial e, adicionalmente, remover produtos indesejados presentes no efluente aquoso possibilitando o reuso da água de processo.

Palavras chave: efluente da indústria de alimentos, pervaporação, microencapsulação, aroma de café.

ABSTRACT

In soluble coffee processing, the steps to aqueous extract concentration by evaporation or sublimation generate wastewater containing the major flavorings present in the roasted and ground coffee. Such effluents contains an intense flavor characteristic of the beverage, in particular when obtained by sublimation. The objective of this study was to evaluate the volatile composition of the wastewater generated in the soluble coffee production in the water romoval stages, by pervaporation or microencapsulation by spray drying. For the aroma recovery, pervaporation and microencapsulation were carried out using an industrial effluent from soluble coffee processing. Were used as carrier agents modified starch, maltodextrin, Hicap®100 and Capsul®. The pervaporation tests were carried out in laboratory scale using PDMS membrane with zeolites. The encapsulation process was carried out in a laboratory scale spray dryer. The obtained microcapsules were characterized by moisture, bulk density, hygroscopicity, solubility and scanning electron microscopy. The pervaporation of volatile composition samples and stability of the VOC in the storage time (0 to 100 days) of the microcapsules were measured by HS-SPME-GC-MS, coating fiber with DVB/CAR/PDMS. The volatile compounds identification was determined by comparison of the mass spectra with the NIST library. The pervaporation technique enables to achieve roasted coffee aroma concentration in the products with better process condition recorded at 35 °C. In evaluating the volatiles stability, more satisfactory results occur with Hicap® and Capsul®. The pervaporation techniques for water partial removal from the effluents associated with the micro-encapsulation by spray drying has great potential for recovering compounds of industrial interest. Additionally, remove unwanted compounds in the aqueous effluent, allowing the reuse of process water.

Keywords: food industry wastewater, pervaporation, microencapsulation, coffee aroma

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exportação nacional da produção de café em 2014..... 7
Figura 2. Representação esquemática típica do processamento de café solúvel e linhas de recuperação de aromas 9
Figura 3. Esquema dos principais processos utilizados na encapsulação de alimentos. 23
Figura 4. Esquema da técnica de secagem por atomização. 24
Figura 5. Diagrama esquemático do sistema de pervaporação..... 34
Figura 6. Efeito na temperatura no processo de Pervaporação com membrana PDMS com zeólitas, módulo plano escala laboratorial, em diferentes temperaturas. 42
Figura 7. Cromatogramas de íons totais do permeado e alimentação a partir da técnica de HS-SPMECG-DIC. 43
Figura 8. Áreas totais cromatográficas dos compostos voláteis presentes na alimentação e nos permeados a 25 ºC, 35 ºC e 45 ºC obtidas por HS-MEFS-CG-EM. Resultados expressos pela média ± desvio padrão. Letras diferentes indicam diferenças significativas (teste de Tukey, p<0,05). 44
Figura 9. Percentual dos principais constituintes voláteis de aroma presentes na alimentação (efluente aquoso da indústria de café solúvel) e nos permeados a 25, 35 e 45ºC obtidos por pervaporação representados por função química. 45
Figura 10. Discriminação entre o efluente aquoso (Ea, Eb, Ec) e permeado nas diferentes temperaturas de estudo (25A, 25B, 25C; 35A, 35B, 35C; 45A, 45B, 45C) a partir da identificação de compostos de aroma, representados pelos componentes CP1 e CP2..... 52
Figura 11. Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para o efluente aquoso e as soluções encapsulantes de diferentes agentes carreados a 20%: HICAP®, Capsul® e Maltodextrina..... 56
Figura 12. Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das micropartículas preparadas com Maltodextrina 20%..... 57

Figura 13. Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das micropartículas preparadas com Capsul® 20%..... 58
Figura 14. Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das micropartículas preparadas com HICAP® 20%..... 58
Figura 15. Áreas cromatográficas totais dos compostos voláteis dos encapsulados Capsul®, HICAP® e Maltodextrina ao longo de 100 dias de armazenamento..... 61
Figura 16. Análise de Componentes Principais das áreas normalizadas dos compostos identificados, nos cinco pontos representando o tempo em dias de armazenamento (t-0, t-15, t-45, t-60 e t-100) a temperatura ambiente, para o agentes encapsulantes Capsul®. (A) coordenadas factoriais, (B) contribuições factoriais. 65
Figura 17. Análise de Componentes Principais das áreas normalizadas dos compostos identificados, nos cinco pontos representando o tempo em dias de armazenamento (t-0, t-15, t-30, t-60 e t-100) a temperatura ambiente, para o agente encapsulante HICAP®. (A) coordenadas factoriais, (B) contribuições factoriais. 67
Figura 18. Análise de Componentes Principais das áreas normalizadas dos compostos identificados, nos cinco pontos representando o tempo em dias de armazenamento (t-0, t-15, t-30, t-60 e t-100) a temperatura ambiente, para o agente encapsulante Maltodextrina. Gráfico de scores (A) e loadings (B)..... 68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Grupos químicos dos compostos voláteis identificados no café. 15

Tabela 2. Área relativa cromatográfica ($x10^5$) dos compostos voláteis identificados por headspace-MSFS-CG-EM do efluente aquoso da indústria de café solúvel no processo de pervaporação em escala laboratorial..... 48

Tabela 3. Solubilidade, umidade, densidade aparente e higroscopicidade para as partículas resultantes do processo de encapsulação realizado com diferentes agentes carreadores a 20%..... 53

Tabela 4. Rendimentos dos pós resultantes do processo de encapsulação realizado com diferentes agentes carreadores a 20%..... 54

Tabela 5. Área cromatográfica ($x10^7$) dos compostos voláteis identificados em amostras encapsuladas com diferentes agentes carreadores a 20% de Capsul®, Hicap® e Maltodextrina, pela técnica de headspace-MEFS-CG-EM ao longo de cem dias de armazenamento (t-0, t-15, t-45, t-60 e t-100)..... 62

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABIC – Associação da Indústria de Café

ABICS – Associação Brasileira da Indústria de Café Solúvel

ABIFINA - Associação Brasileira das Indústrias de Química Fina, Biotecnologia e suas Especialidades

ACP – Análise de Componentes Principais

CAR – Carboxen

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CG – Cromatografia em fase Gasosa

CG-DIC – Cromatografia Gasosa com detector de Ionização de Chamas

CG-EM – Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

CP - Componentes Principais

CQI - Coffee Quality Institute

DIC – Detector de Ionização de Chama

DVB - Divinil-benzeno

EDS - Extração e Destilação Simultânea

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

HS-MEFS - Micro Extração em Fase Sólida em *headspace*

KCl – Cloreto de potássio

MEFS - Micro Extração em Fase Sólida

MELL - Microextração Líquido-Líquido

MESL - Microextração sólido-líquido

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NaCl – Cloreto de sódio

P&D - Pesquisa e Desenvolvimento

PA – Poliacrilamida

PDMS - Polidimetilsiloxano

SECEX - Secretaria de Comércio Exterior

LISTA DE SÍMBOLOS

A_m - unidade de área da membrana

a_w – atividade de água

J - fluxo do permeado

t - tempo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1
2. OBJETIVOS 3
2.1 Objetivo geral 3
2.2 Objetivos específicos 3
3. REVISÃO DA LITERATURA 4
3.1 O café.....4
3.2 A indústria de café solúvel.....6
3.3 Compostos voláteis típicos do café 12
3.4 Co-produtos do processamento do café 17
3.5 Retenção de aromas por atomização.....21
3.5.1 Agentes encapsulantes.....25
3.6 Processo de pervaporação e sua aplicação na recuperação de aromas na indústria alimentícia 27
3.7 Microextração em Fase Sólida (MEFS).....29
4. MATERIAL E MÉTODOS 33
4.1 Matérias primas 33
4.2 Processo de pervaporação 33
4.3 Processo de secagem por atomização 35
4.3.1 Preparo das soluções dos agentes carreadores.....35
4.3.2 Comportamento reológico das correntes de alimentação.....36
4.3.2 Cálculo do rendimento do processo de secagem 36
4.3.3 Análises físico-químicas.....37
4.3.3.1 Sólidos solúveis totais.....37
4.3.3.2 Acidez total titulável 37
4.3.4.1 Umidade.....37
4.3.4.2 Densidade aparente.....37
4.3.4.3 Higroscopicidade 37
4.3.4.4 Teste de solubilidade 38
4.3.4.5 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura 38
4.4.1 Microextração em Fase Sólida (MEFS) 38
4.4.2 Cromatografia Gasosa (CG-DIC).....39

4.4.3 Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massas (CG-EM) 40
4.4.4 Avaliação da estabilidade das microcápsulas.....40
4.5 Análise estatística 40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....42
5.1 Avaliação do processo de pervaporação 42
5.1.1 Efeito da temperatura 42
5.1.2 Análise dos compostos de aromas de café do processo de pervaporação 43
5.1.3 Análise por componente principal 51
5.2 Avaliação dos compostos micro-encapsulados 53
5.2.1 Higroscopicidade 53
5.2.2 Viscosidade das microcápsulas 55
5.2.3 Morfologia das micropartículas 57
5.2.4 Composição da fração volátil dos encapsulados 60
5.2.5 Análise de componentes principais dos encapsulados.....64
6. CONCLUSÕES 70
REFERÊNCIAS.....72
APÊNDICE A - CROMATOGRAMAS DE ÍONS TOTAIS DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS AO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO.....88
APÊNDICE B - CROMATOGRAMAS DE ÍONS TOTAIS DAS AMOSTRAS MICRO-ENCAPSULADAS 90
APÊNDICE C - APRESENTAÇÃO DE ESPECTROS DE MASSAS DE COMPOSTOS DE AROMA.....95

1. INTRODUÇÃO

O café solúvel e o grão torrado e moído são os principais produtos da cadeia agroindustrial do café.

No cenário atual, o café solúvel ou instantâneo se tornou uma alternativa conveniente para o consumo diário. No entanto, as perdas de compostos orgânicos voláteis, responsáveis pelo aroma, durante as etapas de extração, evaporação e secagem, ocasionam uma redução importante na qualidade sensorial do café.

Para a produção do café solúvel, as técnicas de *spray drying* ou liofilização são as mais utilizadas pelas empresas de grande porte. Nestes casos, as etapas de concentração do extrato aquoso por evaporação ou sublimação geram águas residuais contendo parte dos aromas presentes no café torrado e moído. Esse efluente aquoso apresenta um aroma intenso e característico da bebida, em especial quando é obtido por sublimação.

Nas últimas décadas, o reuso da água de produção e a recuperação de compostos bioativos descartado no efluente aquoso do processamento, passou a ser uma das metas principais da indústria de solúveis bem como de todo setor da agroindústria. Por sua vez, a reutilização dos efluentes aquosos (águas aromatizadas) está ainda restrita às áreas de P&D (Pesquisa e Desenvolvimento) das empresas de grande porte. Estas têm como meta principal a recuperação dos compostos voláteis, transferidos para o efluente aquoso por ação do calor, visando a aplicação dos mesmos na linha de produção. A adoção em escala industrial destas técnicas permitirá a obtenção de um produto de melhor qualidade bem como a minimização dos impactos ambientais. Comprovadamente, o perfil de voláteis do café solúvel é muito pobre se comparado à composição do grão e tem sido um dos principais entraves para ampliar seu consumo entre os apreciadores da bebida.

A aceitação pelo consumidor de um produto alimentício está diretamente relacionada à sua qualidade sensorial que por sua vez tem no aroma o atributo de maior impacto.

Para a indústria de aromas, o principal desafio tem sido garantir que suas essências aromatizantes sejam preservadas, uma vez que a grande maioria destes compostos não apresentam boa estabilidade quando expostos a fatores externos, em especial em temperaturas elevadas.

Visando recuperar e preservar os compostos voláteis de origem natural, o processo de microencapsulação vem sendo amplamente recomendado. Na indústria de alimentos a finalidade básica da microencapsulação é preservar os ingredientes encapsulados, evitando, desta forma, sua oxidação química e/ou preservando-os de alterações indesejadas promovidas pela exposição ao meio ambiente. Adicionalmente, esta técnica garante o retardamento da evaporação de núcleos voláteis (THIES, 1994). A técnica de microencapsulação mais utilizada na indústria de alimentos é a de secagem por atomização (*spray drying*), por ser considerada um processo econômico e flexível, realizado em um equipamento de fácil acesso e que resulta em micropartículas com características físicas e estabilidade apropriadas para armazenamento e consumo (GHARSALLAOUI, 2007).

Recentemente, o processo de pervaporação vem sendo avaliado em Programas de P&D nas indústrias de médio e grande porte, como uma alternativa consistente para recuperação de compostos naturais de aroma perdidos nas etapas de remoção de água em processos agroindustriais. O uso apropriado de membranas com propriedades termodinâmicas específicas permitirá concentrar e selecionar compostos voláteis de interesse industrial.

A MEFS (Microextração em fase sólida) é uma técnica analítica moderna e se tornou uma ferramenta rápida e confiável para identificar e avaliar o comportamento de compostos orgânicos voláteis em meio aquoso. Esta técnica proporciona uma elevada adsorção destes compostos na microfibra contendo a fase estacionária sendo, portanto, uma das mais recomendadas para análise de rastreio destes analitos quando dissolvidos em meio aquoso (PEREIRA et al, 2011; ROBERTS, 2000). Por sua vez, a pervaporação pode se tornar, em breve, uma tecnologia potencial para concentrar soluções orgânicas diluídas e, consequentemente, indicada para o tratamento de águas residuais da produção de bebidas.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a composição volátil do efluente aquoso gerado nas etapas de concentração da linha de produção de café solúvel, utilizando os processos de pervaporação e microencapsulação por *spray drying*.

2.2 Objetivos específicos

- Obter, variando-se a temperatura do processo, essências naturais de café por pervaporação;
- produzir microencapsulados por *spray drying*, utilizando diferentes agentes encapsulantes;
- identificar os compostos voláteis presentes no concentrado obtido pelo processo de pervaporação e nos pós microencapsulados;
- avaliar o efeito da temperatura no perfil de voláteis das diferentes correntes do processo de pervaporação, usando análise estatística multivariada;
- determinar as propriedades físicas dos pós microencapsulados;
- determinar o tempo de vida média e a estabilidade das microcápsulas;
- avaliar o efeito do material de parede na qualidade das microcápsulas obtidas por *spray drying*;

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 O café

No agronegócio brasileiro a produção de café se destaca como *commodity*, desempenhando um importante papel na economia brasileira, criando uma cadeia de geração de renda e emprego, visto que o Brasil é o maior produtor e exportador de café (ABIC, 2014).

Mundialmente o Brasil é considerado o maior e mais importante produtor de café, com uma diversidade de regiões produtoras, variedade na qualidade do café, e diversos modelos tecnológicos de produção (SAES, NAKAZONE, 2002). Além disso, o país é o segundo maior consumidor de café do mundo, conta com uma cadeia produtiva competitiva em que os exportadores operam com eficiência, por meio de modernos instrumentos de comercialização, e a estrutura logística se destaca no âmbito internacional (MAPA, 2009).

Pesquisas realizadas em 2011 e 2012 pela Associação Brasileira da Indústria do Café (ABIC) apontam que o consumo interno vem crescendo e, atribui-se a este fato principalmente, a oferta de produtos de melhor qualidade – por meio de selos de pureza, certificações, produtos *premium*. Diante dessa evolução, percebe-se a necessidade de se investir ainda mais na qualidade do café, que constitui um produto de grande importância para a economia do país.

Pertencente à família *Rubiácea* e gênero *Coffea*, duas espécies apresentam maior relevância econômica no mercado mundial de café: *Coffea arabica* e *Coffea canephora*, sendo conhecidas como arábica e robusta, respectivamente. No Brasil, as principais cultivares de café arábica são: Mundo Novo, Catuaí e Acaiá. A variedade de café robusta produzida no Brasil é a Conillon (MATIELLO, 1991). A produção nacional de grãos de café está distribuída em aproximadamente 70% de arábica e 30% de café robusta.

As lavouras de café conillon são, em geral, bastante produtivas, apresentam maior resistência às doenças e pragas, o que favorece seu custo de produção. Já o cultivo do café arábica exige cuidados especiais, o que torna seu preço de comercialização menos competitivo que o do café conillon.

As características sensoriais da bebida de café dependem fortemente da espécie usada no seu preparo. O café arábica confere aromas mais suaves e adocicados, com acidez mais balanceada que a espécie conillon (ILLY e VIANI, 2005).

Essas espécies diferem consideravelmente quanto ao preço, qualidade e aceitação no consumo. A espécie arábica é a mais apreciada e de maior valor de mercado, pois é reconhecida por produzir uma bebida de melhor qualidade. No entanto, um sabor apreciado é obtido através da mistura, em proporções diferenciadas, das duas variedades (PARLIAMENT e STAHL, 1995). Normalmente o café arábica é utilizado em misturas para promover melhor aroma e o robusta na contribuição do paladar e corpo da bebida, devido à sua baixa acidez (CORREIA, 1990). Devido ao seu baixo custo, cafés robusta, torrado e moído, são usados para adicionar notas terrosas e fenólicas em cafés de torra intensa (PARLIAMENT e STAHL, 1995).

De acordo com a ABIC (2014), o Brasil sempre se destacou como maior produtor e exportador de café do mundo, onde o foco principal foi direcionado para se alcançar uma elevada produtividade na lavoura. No entanto, a grande concorrência no mercado internacional e o novo segmento de cafés especiais, principalmente a partir da década de 90, estimularam a discussão e valorização da qualidade do café pelo setor produtivo e de comercialização. Como estratégias para garantir a qualidade dos cafés brasileiros, novas técnicas agrícolas foram desenvolvidas, assim como uma maior padronização em todas as etapas da cadeia produtiva do café até a sua distribuição. Além da implantação de selos de certificação da qualidade do café, um número maior de concursos de qualidade tem sido conduzidos no país para seleção de grãos especiais. Esse quadro promoveu muitas lavouras de cafés do Brasil além de difundir o consumo de cafés de alta qualidade.

A espécie conillon é a principal matéria prima utilizada na elaboração do café solúvel, uma vez que apresenta maiores quantidades de sólidos solúveis que o café arábica. É também utilizado na formação de *blends* com café arábica, o que possibilita uma redução no custo do produto final (ORMOND et al., 1999; PIMENTA, 2003).

Com o avanço das pesquisas, o grão de café conilon apresenta um novo posicionamento no mercado com ampliação da sua utilização pela indústria, devido ao melhoramento da qualidade do seu grão e à agregação de valor ao produto. Entre os centros de pesquisa, destaca-se o CQI (*Coffee Quality Institute*), um instituto internacional com fins não lucrativos, responsável pela qualidade mundial do café e pelo apoio aos seus produtores, desenvolve inúmeras pesquisas para promover o aumento na qualidade do café robusta. Esta entidade foi responsável por introduzir novos métodos quantitativos e qualitativos para a análise dos atributos sensoriais da bebida de café conilon, semelhante ao modelo utilizado para o café arábica. A expectativa é a oferta de treinamentos específicos, visando a formação de degustadores de conilon gourmet no Brasil, México, África e Indonésia.

3.2 A indústria de café solúvel

O consumo mundial da bebida de café, seja na forma solúvel ou tradicional, é crescente. Segundo a ABIC (2013), o percentual de brasileiros que consome café diariamente chega a 97%.

A indústria de solúvel é responsável por cerca de 10% da exportação brasileira de café (CECAFÉ, 2014). Conforme relatório da Secretaria de Produção e Agroenergia, do Ministério da Agricultura, com base em números da Secretaria de Comércio Exterior (Secex), do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, no ano de 2014, os Estados Unidos foram o principal destino do café processado brasileiro. Outros países também tiveram uma participação expressiva como Rússia, Japão, Canadá, Alemanha, Sérvia, Argentina, Cingapura e Arábia Saudita.

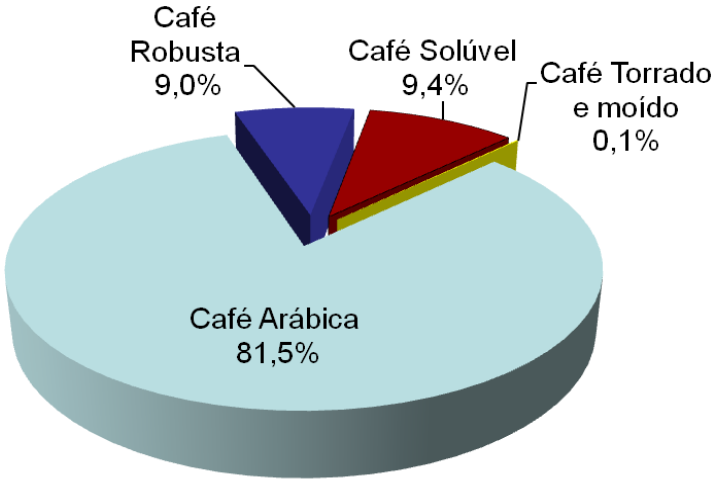
O crescimento constante da participação do café solúvel no consumo mundial de café é uma consequência natural e direta do processo de urbanização das populações (SAES e NISHIJIMA, 2007).

O consumo mundial de café solúvel tem sido crescente. Esta tendência de expansão do mercado se deve principalmente pela conveniência, rapidez na operação do solúvel e preço atraente, além das inovações neste segmento que atrai inúmeros consumidores, como a oferta de produto orgânico, sustentável,

monodoses ou sachês e produto a base de café "três em um", onde o consumidor pode optar por um café misturado ao leite e já adoçado, ou com chocolate (CECAFÉ, 2014).

A maior parcela do café brasileiro exportado segue na forma de grão verde (com maior representação do café arábica). O café processado, ainda com números não tão expressivos na exportação, o café solúvel representa em média de 9,4%, segundo dados do Cecafé (2014), como apresentado na **Figura 1**. Estudos econômicos sugerem que tarifas existentes contribuem significativamente para a redução da participação brasileira de solúvel no mercado mundial.

Figura 1. Exportação nacional da produção de café em 2014.



Fonte: Cecafé (2014).

Mundialmente, esse consumo se aproximada de 30%, principalmente pela sua praticidade oferecida no preparo. Entre os maiores mercados dessa bebida, pode-se destacar o Japão, Rússia e Coréia, que também são consumidores mais exigentes. O aumento na qualidade sensorial do produto é um dos desafios do setor para assegurar a expansão do consumo no mercado de solúvel.

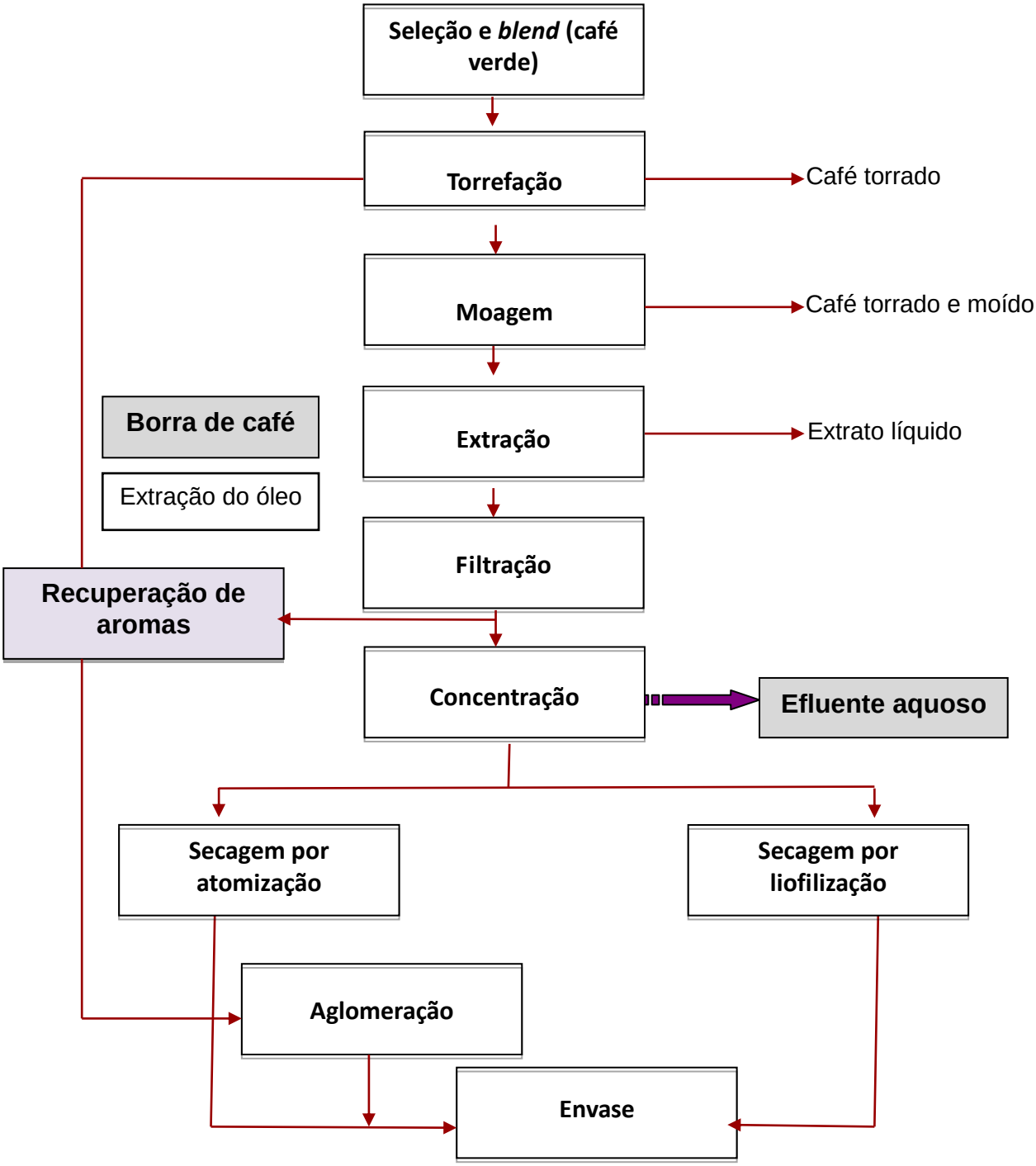
O segmento nacional do processamento de café solúvel ainda é constituído por um pequeno número de empresas em função de exigir uma estrutura industrial mais complexa do que o processo convencional de torrefação, do ponto de vista organizacional e tecnológico e, consequentemente, maior investimento que a produção de café torrado e moído. Entretanto, o café solúvel apresenta maior valor agregado que o café torrado e moído (RIBEIRO, 2005; SAES e NISHIJIMA, 2007).

A busca da melhoria da qualidade pelo café torrado e moído, o desenvolvimento de novas tecnologias, como a recuperação de aromas, tem impulsionado o setor industrial à criação de novos tipos de cafés solúveis, com maior aceitação do consumidor, atingindo em alguns casos níveis de qualidade próximos ao preparado de forma tradicional (GANES, 2004).

De acordo com Diban et al. (2007), o desenvolvimento e aplicação de novas técnicas com o objetivo de recuperar aromas, encontra limitações de ordem econômica, ou empregam o uso de temperaturas elevadas, como por exemplo, a destilação, que pode danificar ou alterar a qualidade do componente de aroma.

Na **figura 2** encontra-se a representação esquemática típica do processamento de café solúvel. Algumas das etapas mostram as possibilidades de recuperação de aromas de café e momentos da sua reincorporação durante o processo.

Figura 2. Representação esquemática típica do processamento de café solúvel e linhas de recuperação de aromas



Fonte: Adaptado pelos dados de pesquisa.

No processamento do café solúvel, ao chegar à indústria, os grãos de café verdes, já seco e sem casca, são analisados em relação ao teor de umidade e à qualidade de seus grãos. Posteriormente, os grãos de café são submetidos à etapa de torrefação, que baseia-se em um complexo pirolítico que amplia a complexidade química do café. Nessa etapa toda água é evaporada dos grãos de café, com temperatura elevada até aproximadamente 180°C. A pirólise é uma reação química na qual ocorrem degradação e síntese de compostos simultaneamente, acompanhada da liberação de grande quantidade de gás carbônico (PIMENTA, 2003). Grande parte dessas reações está associada à reação de *Maillard* e a degradação de *Strecker*, com a formação de moléculas de baixo peso molecular associadas ao aroma (FRANÇA et al., 2002). É na torrefação que ocorrerá o desenvolvimento de aroma além do sabor. Após a torrefação, tem início imediato o resfriamento dos grãos para evitar a carbonização.

Após a torrefação o café será moído para ser transformado em um pó homogêneo, com uma granulometria que para o café solúvel deve estar na faixa de 2 a 4 mm. Durante o processo de moagem, a maior parte de gás carbônico produzido durante a torrefação, é liberada e protege o produto contra a ação do oxigênio, inclusive durante o armazenamento do café moído (ROTHFOS, 1985; FRANÇA et al., 2002).

Os grãos de café torrados e moídos são submetidos à extração aquosa sob pressão a altas temperaturas de até 180ºC, em percoladores, onde são extraídos os sólidos solúveis. A recuperação do óleo do café pode ser feita antes da extração, prensando-se mecanicamente os grãos de café e utilizando-se gases inertes ou vapor para recuperar os compostos voláteis (VARNAM e SUTHERLAND, 1994).

A extração é considerada uma etapa crítica do processo, pois as temperaturas elevadas de extração podem ocasionar a decomposição térmica de compostos de aroma e desencadear reações químicas que provocam alterações indesejáveis no aroma final do produto (VARNAM e SUTHERLAND, 1994). Antes de enviar o extrato ao estágio de concentração, algumas indústrias realizam a recuperação do aroma, armazenam o aroma na forma condensada em condições frias e então misturam com o extrato de café após a

etapa de concentração. A coluna recuperadora também pode ser usada para extrair aromas indesejáveis de um extrato de café altamente hidrolisado (REVISTA CAFEICULTURA, 2010).

Outra técnica que pode ser utilizada na recuperação de aromas é por injeção de gás. Esta técnica consiste em passar uma corrente de gás de nitrogênio pelo café em pó e o gás resultante rico em aromas é mantido em contato com o nitrogênio líquido a -196°C, e então congelado. Entretanto, na prática, torna-se difícil operar condensadores em temperaturas baixas suficientes para condensar os aromas, especialmente quando a pressão parcial dos aromas é baixa (KARLSSON e TRÄGÅRDH, 1997).

Oliveira (2007) estudou a recuperação dos aromas a partir do extrato líquido para elaboração café solúvel de uma indústria brasileira, utilizando o processo por membranas de pervaporação. Neste trabalho o autor concluiu que o processo de pervaporação associado à técnica de microextração em fase sólida (MEFS) permite concentrar em cerca de 1000 vezes e adicionalmente identificar os voláteis presentes na bebida.

O extrato aquoso produzido é concentrado, podendo atingir até 55% de sólidos solúveis. A etapa de concentração pode ser realizada em evaporadores ou por crioconcentração (congelamento da água), onde parte da água contida no extrato é retirada para facilitar a secagem. Posteriormente segue-se para a desidratação. O concentrado pode ser comercializado na forma líquida ou em pó. O extrato concentrado líquido usualmente é utilizado para a produção de bebidas geladas ou refrigerantes a base de café (NOGUEIRA e TRUGO, 2003; LIMA, 2005).

No que se refere à tecnologia de desidratação ou secagem, na indústria existem dois principais métodos de preparo do solúvel: liofilização (*freeze-drying*) e atomização (*spray-drying)*.

Na secagem por *freeze drying*, o extrato concentrado é congelado a uma temperatura de -50°C, triturado em moinhos especiais e em seguida conduzido a uma câmara de vácuo, onde ocorre a sublimação da água até a temperatura crítica de fusão. Na secagem por atomização (*spray-drying)* o extrato líquido de café é pulverizado em câmara com fluxo de ar quente na

forma de gotículas, transformando-as em pó, e pelo ar de ciclones são separadas. A liofilização é considerada a melhor tecnologia de secagem, pois reduz as perdas de compostos de aroma do extrato durante o processo de secagem, já na secagem por atomização parte dos componentes aromatizantes pode ser perdida. Embora a liofilização seja um processo com custo elevado, o café processado possui qualidade superior, resultando em um maior valor agregado (LANGRISH e FLETCHER, 2001; RATTI, 2001; MACLEOD et al., 2006).

Após a secagem o produto pode ser envasado ou seguir para a etapa de aglomeração para obter o café solúvel em pó ou granulado. Na aglomeração o vapor d'água entra em contato com o pó promovendo a aglomeração das partículas e diminuindo a densidade aparente (NOGUEIRA e TRUGO, 2003; LIMA, 2005). Alguns tipos de café solúvel recebem a aplicação de óleo da borra de café, na etapa de aglomeração, para melhorar as características sensoriais do produto (LUCAS e COCERO, 2006).

O desafio de empresas de café solúveis é o de reduzir o efeito prejudicial de perda de aroma durante a evaporação e secagem por pulverização nas fases de seu processamento. Como medidas para melhorar a qualidade do café solúvel, as indústrias têm procurado aprimorar o seu processamento, desde a introdução de grãos com melhor qualidade, a redução de perdas de aromas nas etapas mais drásticas de produção, assim como a adição de aromas ao produto final.

As exigências do produto final são específicas para cada mercado, onde a qualidade, o sabor e o aroma de café solúvel variam muito de país para país. Alguns mercados exigem bebidas mais fortes, enquanto outros mercados exigem um café mais suave.

3.3 Compostos voláteis típicos do café

O aroma é conhecido como um fator determinante na qualidade do sabor de um alimento, sendo o resultado da combinação de diferentes substâncias voláteis, que contribuem de forma conjunta na sua percepção, sendo um processo dinâmico de uma série de ocorrências (PIGGOTT, 2000).

Ele atribui sensações bem diferenciadas em um produto alimentício, e é determinante na sua aceitação ou rejeição pelo consumidor (MESTRES et al., 2000).

A maioria dos aromas naturais resulta de misturas de substâncias químicas, apresentando estruturas de vários grupos funcionais, encontrados em diferentes concentrações (GÓMEZ et al., 1994).

O café apresenta uma série de modificações químicas durante o período de maturação, que conduz a um ponto ideal de colheita. Neste estágio a polpa, a casca e a semente contêm centenas de constituintes químicos em níveis adequados a conferir ao café uma boa qualidade (TEIXEIRA et al., 1984).

Os compostos não voláteis do café são importantes precursores do *flavor*, incluindo a formação do aroma, onde a quantidade e composição destes podem ter um efeito decisivo na qualidade do produto final (DE MARIA et al., 1994). Destacam-se, na composição química do grão, diversos constituintes voláteis e não-voláteis, tais como: açúcares, ácidos, compostos fenólicos, cafeína, aldeídos, cetonas, ácidos graxos, proteínas e algumas enzimas, entre outros, que juntos conferem ao café sabor e aroma peculiares (SIVETZ, 1963; COSTA e CHAGAS, 1997).

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

O café processado contém mais compostos voláteis do que qualquer outro alimento ou bebida. Na última década, estudos têm revelado que um determinado número de componentes voláteis, chegando a mais de 800 presentes no café, é responsável pelo aroma do café torrado (BLANK et al., 1991; CZERNY et al., 1996; CZERNY et al., 1999; DE MARIA et al., 1999). Esses grupos funcionais identificados no café torrado encontram-se listados na **Tabela 1.**

Segundo Semmelroch et al. (1996) e Leffingwell e colaboradores (2007), não existe um único composto de impacto e sim o conjunto de diferentes compostos que confere um aroma revelador da qualidade da matéria prima, do grau de torração e da forma de extração da bebida. Cada composto apresenta um aroma diferenciado caracterizado como agradável ou não, assim como em quantidades diferentes. Nem sempre os compostos em maior concentração no café são os de maior relevância para o aroma. O aroma é resultado da sinergia entre os diversos constituintes da mistura e dependerá não só da concentração, mas do poder odorífico de cada substância.

Bassoli (2006), em estudo realizado sobre o impacto aromatizante dos componentes voláteis do café solúvel, aponta que é possível que um mesmo composto apresente características sensoriais tanto positivas quanto negativas e seu efeito quando sozinho pode ser muito diferente quando misturado a outros componentes. A percepção final do aroma pode ser influenciada por um conjunto de fatores tais como a presença do composto, a sua concentração, o efeito da resposta sensorial para cada componente e a interação dos vários compostos na constituição do *bouquet* do café.

O sabor característico do café deve-se à presença e aos teores de diversos componentes presentes na fração volátil do café torrado. Eles podem ser classificados em compostos heterocíclicos e não-heterocíclicos (alifáticos, alicíclicos e aromáticos).

Em vários alimentos processados, os compostos heterocíclicos têm sido descritos. No café, por exemplo, já foram identificados e quantificados mais de 300 compostos incluindo pirróis, tiazóis, tiofenos imidazólicos. Esses compostos, formados durante a reação de *Maillard*, possuem baixa massa

molar, conferem odor e sabor a alimentos torrados e apresentam atividade antioxidante (YANAGIMOTO et al., 2002; YANAGIMOTO et al., 2004).

Tabela 1. Grupos químicos dos compostos voláteis identificados no café.

Grupo químico	Quantidade
Furanos	126
Compostos sulfurados	100
Pirazinas	86
Cetonas	85
Hidrocarbonetos	80
Pirróis	66
Fenóis	49
Aldeídos	37
Oxazóis	35
Ésteres	33
Ácidos carboxílicos	28
Álcoois	24
Piridinas	20
Outras bases (por exemplo: quinoxalinas, indóis)	52
Outros	20
Total	841

Fonte: Nijssen *apud* Clarke e Vitzthum (2001).

Em um estudo De Maria et al. (1999) relataram que a maioria dos compostos identificados no café torrado são heterocíclicos e suas características sensoriais relacionam-se aos principais atributos do aroma e sabor do café. Dentre os heterocíclicos destacam-se as classes dos furanos, piridinas, pirróis e pirazinas. Os furanos, componentes que possuem odor de caramelo e açúcar queimado, são considerados de impacto no aroma do café por apresentarem limiares de detecção sensorial relativamente baixos, tais como os compostos 2-tio-hidroximetil-furano, 2-metil-furano e caveofurano. As pirazinas, em especial as alquilpirazinas, tais como 2-etil-3,5-dimetil-pirazina, 2-

vinil-5-metil-pirazina e isopropril-pirazina, desempenham um importante papel nos aromas do café e da bebida, com notas aromáticas de tostado, queimado e *nutty*. As piridinas são descritas como verdes, amargas, sendo a 2-metil-piridina responsável pela sensação adstringente de avelã. Os pirróis, cuja concentração aumenta com o grau de torração, podem apresentar odor desagradável (alquil- e acil-pirróis). Os alquil-pirróis em baixas concentrações fornecem aroma doce e levemente queimado. Nenhum composto oxazol e tiazol foi identificado como componente de impacto para o aroma de café, entretanto o 2-metil-2-acetil-tiofeno foi considerado relevante, embora encontrado em baixíssima quantidade.

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

Apesar do sinergismo na estrutura complexa do aroma do café, estudos têm apontado alguns componentes específicos como de impacto para o aroma característico do café e dependendo da sua concentração, apresentam atributos sensoriais bem diversificadas como frutal, amanteigado, malte, picante, pungente, assado e queimado (BLANK et al., 1991; SEMMELROCH e GROSCH, 1995; CLARKE e VITZTHUM, 2001).

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

metilbutilformato e 3-metil-2-buten-1-tiol foram semelhantes em relação aos diferentes locais de origem.

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

Estudos qualitativos dos aromas da bebida de café solúvel e café torrado e moído revelaram que ambas as bebidas obtiveram resultados similares, porém as intensidades dos compostos considerados de impacto foram mais fortes na bebida de café filtrado por infusão (SEMMELROCH e GROSCH, 1995; SANZ et al., 2002). Outros autores também relataram que, além de apresentarem concentrações menores dos compostos voláteis, o café solúvel apresenta ausência de alguns voláteis presentes nas bebidas preparadas com cafés torrado e moído (PETER e GROSCH, 1995).

O estudo dos componentes voláteis do café ainda requer maior atenção por parte dos pesquisadores, de forma a padronizar métodos de identificação destes componentes, tornando seu conhecimento menos subjetivo e mais reprodutível (MOREIRA et al., 2000).

3.4 Co-produtos do processamento do café

Na cultura do café as etapas de beneficiamento e processamento envolvem a geração de quantidades expressivas de resíduos sólidos e efluentes aquosos, desde a colheita, beneficiamento no campo até o processamento industrial e consumo.

Devido à grande demanda de água requerida na etapa de extração dos compostos solúveis, cerca de 10:1 água/café torrado (m/m), uma elevada quantidade de águas residuais é gerada neste setor agroindustrial. Simultaneamente, produz-se uma grande quantidade de resíduos sólidos, conhecido como borra. Em relação ao principal resíduo sólido, estima-se cerca

de 1 kg para cada kg de café solúvel produzido (SILVA et al., 1998). A quantidade de borra de café gerada no processamento industrial e nas lojas de café espresso tem motivado vários estudos visando o seu aproveitamento na produção de óleo e outros compostos funcionais (CASTRO, 2013).

Usualmente a borra de café é considerada como rejeito e é descartada no meio ambiente. Em indústrias de grande porte a borra tem sido utilizada como combustível para queima direta em caldeiras, bem como na produção de fertilizantes e de ração animal (CASTRO, 2013). Visando ampliar a oferta de óleos vegetais, a extração do óleo a partir da borra de café tem sido amplamente avaliada. Dependendo do tipo de grão, a quantidade de óleo do café na borra pode variar de 11 a 20% em base seca (LAGO e ANTONIASSI, 2001; DAGLIA et al., 2004; CAVALCANTE et al., 2008). O óleo da borra de café vem sendo usado para formulação de alimentos, bebidas e cosméticos (FREITAS e LAGO, 2007). A produção de biodiesel a partir do óleo da borra de café tem sido proposto em estudos (KONDAMUDI et al., 2008). Entretanto, esta aplicação não tem potencial para aplicação em grande escala devido à presença de pigmentos escuros no óleo que exigiria uma etapa de filtração com terras clarificadoras inviabilizando economicamente sua aplicação como biocombustível.

Com o aumento da produção industrial surge uma grande preocupação que vise à utilização mais racional dos recursos hídricos e redução, principalmente, dos problemas de poluição ambiental. Desta forma, passa a ser vital a reciclagem de águas residuais como meio de preservação do meio ambiente, bem como promover a agregação de valor aos mesmos, reduzindo os custos de reciclagem.

Denomina-se de efluentes industriais ou “águas residuárias industriais” os resíduos líquidos que têm origem na indústria, e de “esgotos sanitários” quando estes resíduos líquidos são originados a partir da atividade humana cotidiana, como descargas de banheiro, banho e lavagem de roupas (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

As águas residuárias dos processos agroindustriais podem ser o resultado da lavagem do produto, tratamento térmico, pasteurização,

resfriamento e lavagem dos equipamentos de processo e das instalações industriais (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

Os principais impactos ambientais proporcionados pelo lançamento de águas residuárias agroindustriais, sem tratamento prévio, em corpos hídricos são a elevação da Demanda Bioquímica de Oxigênio da água, o que provoca redução do oxigênio dissolvido no meio, alteração da temperatura do meio hídrico e o aumento da concentração de sólidos solúveis totais, provocando aumento da turbidez e mudança na cor da água, podendo vir a promover a eutrofização dos corpos hídricos, mudanças de pH da água e a proliferação de doenças veiculadas pela água (CAVALCANTI, 2009).

O aperfeiçoamento de tecnologias que combinem redução de custos e eficiência na utilização e/ou tratamento dos resíduos gerados é ainda um desafio para este setor da agroindústria.

Os efluentes provenientes do processo de industrialização do café solúvel possuem uma carga orgânica muito alta, proveniente do processo de higienização de tanques e linhas de extrato de café nos processos de extração, concentração e secagem. Também há uma contribuição importante dos processos de lavagens dos equipamentos *spray dry* e aglomeradores de pó.

No Brasil as indústrias de café solúvel contam com fábricas de grande porte, podendo-se destacar a maior fábrica em volume produzido no mundo no município de Araras – SP (Nestlé) e a terceira e a quinta maior fábrica de café solúvel do mundo em volume, instaladas na região sul do país em Londrina e Cornélio Procópio – PR, (Companhia Cacique de Café Solúvel e a Cia. Iguaçu de Café Solúvel, respectivamente).

Embora a indústria alimentícia consuma grandes quantidades de água, o reuso desta é muito limitado devido às restrições legislativas e às preocupações higiênicas (CASANI et al., 2004). Diversas estratégias têm sido adotadas com a finalidade de poupar água: desenvolver processos que utilizem menor quantidade de água, conservação, tratamento e reuso (CASANI e KNOCKEL, 2002).

A prática de reuso industrial de águas ainda tem sido implementada recentemente no Brasil (FERREIRA, DIAS e PESSOA, 2012). No entanto

poucos são os dados relacionados disponíveis na literatura em especial para a agroindústria. É crescente o número de empresas que investem em tecnologia para reutilização da água empregada nos processos industriais, devido principalmente à pressão do poder público e a preocupação da imagem da empresa junto ao publico consumidor mais politizado. Outra vantagem que esta prática oferece é ser uma opção para redução do custo da água como insumo.

Muitas empresas estão envolvidas neste processo de reuso de água. Um exemplo é a empresa Cocam, Indústria de café solúvel de Catanduva-SP, que passou a reaproveitar 7,2 milhões de litros mensais de água utilizada no processamento do café. O produto é utilizado na limpeza do maquinário, lavagem de piso e limpeza do gás emitido. Nos últimos dez anos a empresa reduziu cerca de 33% no consumo de água. De acordo com a gerência da empresa a partir da prática do reuso de água foi possível também reduzir os poluentes jogados na atmosfera e se adequar às exigências da CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo).

As indústrias de alimentos e bebidas são as maiores consumidoras de água, em particular a indústria do café solúvel apresenta um consumo bem elevado. Embora escassos os dados, estima-se que apenas na etapa de extração, para a produção do café solúvel, cerca de 8-12 toneladas de água são utilizadas por tonelada de café moído. Assim, torna-se um desafio das empresas de café solúvel buscar novas tecnologias direcionadas para a recuperação simultaneamente dos compostos orgânicos voláteis remanescentes no efluente e a promoção da reciclagem de águas residuais ou efluentes.

Neste cenário, o processo de produção do café solúvel é responsável por um elevado volume de efluente, gerado principalmente nas etapas de concentração. Este efluente apresenta em sua constituição compostos voláteis responsáveis pelo aroma de café que podem se recuperados e aplicados na formulação de alimentos e bebidas. A adoção de tecnologias apropriadas contribuirá, portanto, para “limpeza” das águas residuárias bem como agregação de valor a compostos removidos no processamento.

3.5 Retenção de aromas por atomização

O aroma está diretamente ligado à qualidade do sabor do alimento, o que faz com que as indústrias de aromas sejam essencialmente importantes para as indústrias de alimentos e bebidas. O aroma no alimento promove uma maior percepção sensorial, contribuindo para uma satisfação dos sentidos e promoção de prazer.

A indústria de aromas é a mais representativa do segmento da indústria alimentícia em faturamento. As empresas produtoras de aromas fornecem não apenas para empresas do setor de alimentos, mas também para as indústrias de perfumaria, higiene e limpeza (GOUVEIA, 2006). Percebe-se um crescimento de forma expressiva do mercado de aromas, devido principalmente ao aumento de produtos industrializados para atender aos consumidores que buscam praticidade, rapidez e principalmente preservação das características sensoriais do alimento.

De acordo com dados da ABIFINA (Associação Brasileira das Indústrias de Química Fina, Biotecnologia e suas Especialidades), o mercado interno cresceu de US$ 197 milhões em 2000 para US$ 296 milhões em 2002. Em relação à importação, em 2002, US$ 119 milhões de aromas e fragrâncias foram importados. Neste período, a produção nacional praticamente dobrou.

Na indústria alimentícia há a necessidade da utilização de aromatizantes para a reconstituição do aroma devido às alterações e/ou perdas durante as técnicas de processamento. Normalmente a indústria utiliza os aromatizantes sintéticos, no entanto, há uma tendência mundial de substituí-los pelos naturais.

As restrições impostas pela legislação ao uso de aromas artificiais, devido aos efeitos negativos na saúde dos consumidores, ampliaram consideravelmente o desenvolvimento de tecnologias para a produção, recuperação e preservação de compostos de aroma (SOOTTITANTAWAT et al., 2005).

Na obtenção de aromas naturais um dos principais problemas é a sua instabilidade nas condições de processamento e armazenamento. O processo de microencapsulação de aromas pode promover uma contribuição positiva

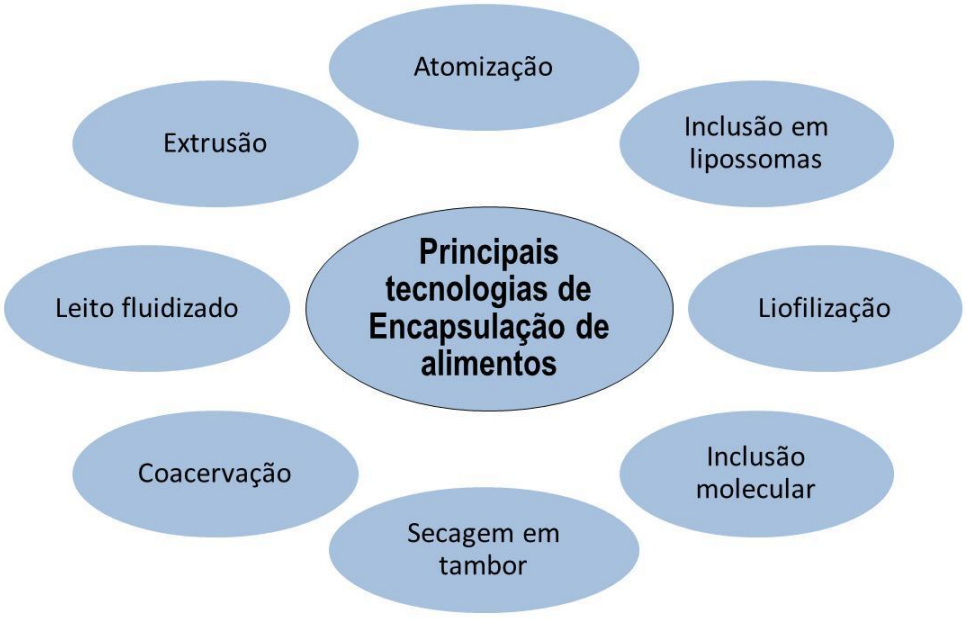
tanto na garantia de um maior *shelf-life* aos produtos industrializados quanto na manutenção das características do aroma.

A microencapsulação é uma técnica relativamente recente, que tem a função de proteger o material encapsulado de fatores que possam vir a causar a sua deterioração, tais como oxigênio, luz ou umidade. Ela favorece o aumento da vida útil, da manutenção do *flavor* e da cor, além de reduzir a volatilidade, a higroscopicidade e a reatividade, aumentando a estabilidade do produto em condições adversas (RÉ, 1998). Este método transforma um líquido em sólido, de modo a facilitar sua manipulação, transporte e adição em formulações, reduz volatilidade de líquidos e também aumenta a vida de prateleira (COSTA et al., 2012; LEIMANN et al., 2009). Como, por exemplo, quando são utilizados pós para bolos, gelatinas, pudins, refrescos, entre outros.

São inúmeros os fatores que irão influenciar na escolha do método de encapsulação em uma aplicação específica, como: aplicação do material encapsulado, tamanho de partícula esperado, propriedades físicas e químicas do núcleo e da parede, mecanismo de liberação do material encapsulado, escala de produção e custo (RÉ, 1998).

Várias técnicas têm sido empregadas na encapsulação, destacando-se as principais utilizadas na indústria alimentícia, tais como: *spray drying*, coacervação, extrusão, recobrimento em leito fluidizado, Inclusão molecular, secagem em tambor, liofilização, inclusão em lipossomas e nanoprecipitação (AZEREDO, 2005; TRINDADE et al., 2008; JYOTHI et al., 2008) (**Figura 3**).

Figura 3. Esquema dos principais processos utilizados na encapsulação de alimentos.



Fonte: adaptado de JYOTHI et al. (2008).

Segundo SILVA et al. (2003), a técnica ideal de microencapsulação deve ser simples, reprodutível, rápido, fácil de transpor à escala industrial e pouco dependente das características de solubilidade da substância ativa a encapsular e do polímero a ser utilizado.

O processo mais usual para obtenção das microcápsulas é a atomização por *spray drying*, que são favorecidas quando a alimentação é realizada no estado líquido (SOOTTITANTAWAT et al., 2005; BORGES et al., 2002; SOUZA et al., 2011). É ainda a técnica de encapsulação mais econômica quando comparado com a maioria dos outros métodos e tem vasto uso na indústria de aromas (CONSTANT, 1999).

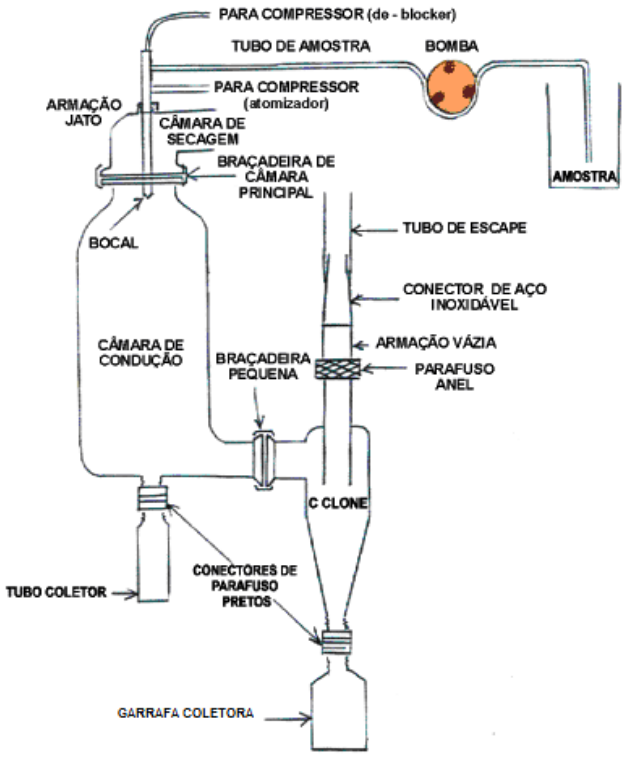
Ao contrário de outros métodos de microencapsulação, a secagem por atomização é uma técnica rápida e de única etapa, conveniente, com uso flexível em alta escala, envolve condições brandas e é pouco influenciada pelos parâmetros de solubilidade da fase interna e do polímero (JÚNIOR, 2005).

O processo de secagem por atomização tem sido utilizado na encapsulação de ingredientes alimentícios como aromas, lipídios e corantes. Durante o processo, a evaporação do solvente, o qual, na maioria das vezes é água, é muito rápido e o aprisionamento do composto em questão é quase instantâneo (HORST, 2009).

As aplicações do *spray dryer* são numerosas. Além da indústria alimentícia, para obtenção de alimentos desidratados como café solúvel, leite em pó, produtos lácteos, ovos, sucos, óleos vegetais microencapsulados, o processo de secagem é utilizado também em processos de suspensões de sólidos e nas indústrias de cosméticos e fármacos (CONSTANT e STRINGHETA, 2002; BERGER, et al., 2004).

O processo de secagem por *spray dryer* consiste na transformação de um fluxo bombeável (solução, suspensão ou pasta) em um produto seco por um único processo de secagem (MASTER, 1980).

Figura 4. Esquema da técnica de secagem por atomização.



Fonte: Valduga et al., (2003).

Durante a microencapsulação por *spray dryer,* a maior perda de voláteis ocorre nas etapas iniciais, antes da formação da crosta de secagem na superfície das partículas. Todavia, essas perdas podem ser reduzidas com a utilização de amidos modificados com propriedades emulsificantes, que modificarão as propriedades de secagem das micropartículas (REINECCIUS, 1995).

3.5.1 Agentes encapsulantes

As micropartículas são referidas como invólucro, membrana, parede, revestimento, matriz e agente encapsulante. O conteúdo a proteger apresenta várias designações, entre elas, núcleo, carga, agente ativo, composto ativo. Efetivamente, o material encapsulado pode estar distribuído ou incrustado numa massa mais ou menos contínua, referente ao agente encapsulante ou fazer parte de um complexo molecular (COSTA, 2013).

O material polimérico é selecionado de acordo com as propriedades físico-químicas dos compostos a serem microencapsulados (FINCH, 1990). Entre os agentes encapsulantes mais frequentemente utilizados pela indústria de alimentos encontram-se amidos modificados, tais como maltodextrinas, ciclodextrinas e o capsul®, entre outros agentes naturais: a goma arábica, alginato de sódio, gelatina, albumina, entre outros (CONSTANT, 1999; SHAHIDI e HAN, 1993).

No processo de microencapsulação, tradicionalmente a goma arábica tem sido utilizada como material de parede por apresentar baixa viscosidade em soluções aquosas, características como emulsificante, boa retenção de voláteis e conferir proteção efetiva contra a oxidação. No entanto, a sua utilização é restrita, dado seu alto custo e disponibilidade limitada (ROSENBERG et al., 1990; REINECCIUS, 1991; RÉ, 1998).

Devido às suas características físicas e químicas de solubilidade elevada, baixa viscosidade e proteção dos ingredientes encapsulados de oxidação, a maltodextrina é um dos materiais de maior aplicação no processo de atomização, com retenção de voláteis na faixa de 65 a 80 %, além de ter um

preço acessível (CANO-CHAUCA et al., 2005; DIBI TAXI et al., 2003; GOUBET, LE QUERE, VOILLEY, 1998; RÉ, 1998). É apontada como um material substituto da goma arábica na microencapsulação (ANANDARAMAN; REINECCIUS, 1986; KRISHNAN, BHOSALE, SINGHAL, 2005).

As maltodextrinas são produzidas pela hidrólise parcial do amido, formado de cadeias de D-glicose conectadas por ligações α-(1,4). São consideradas maltodextrinas quando possuem dextrose equivalente (DE) menor que 20 (SHAHIDI; HAN, 1993; CHRONAKIS, 1998). Devido às suas características de baixa higroscopicidade, não apresentarem sabor doce, são amplamente utilizadas para melhorar o corpo dos produtos alimentícios (BE MILLER; WHISTKER, 1996).

É cada vez mais usual a utilização do amido modificado, principalmente pelo seu custo reduzido, por ser usado em menor quantidade (razão m/m), além de ter maior disponibilidade comercial. Este também pode ser obtido de várias fontes vegetais, como mandioca, batata, trigo (CARDELLO et al., 1996) e pinhão (STAHL et al., 2007). Entre as razões que levam à modificação do amido compreendem: modificação das características de gelatinização, diminuição da retrogradação e da tendência das pastas em formarem géis; aumento da estabilidade das pastas ao resfriamento e descongelamento; formação de filmes; adição de grupamentos hidrofóbicos e introdução de poder emulsificante (SILVA et al., 2006).

A modificação química do amido pode ser realizada por meio de hidrólise parcial seguida da reação com um componente hidrofóbico, favorecendo que o amido seja atraído para a interface óleo-água de uma emulsão, podendo assim ser utilizado como encapsulante. Um composto comumente utilizado para ligação ao amido é o octenilsuccinato. O polímero assim produzido tem boa solubilidade em água e ótima retenção de aroma após a secagem (REINECCIUS, 1988).

Um amido que é quimicamente modificado pela esterificação do amido de milho com o ácido octenilsuccinato anidro resultando amido hidrofobicamente modificado recebe o nome comercial é Capsul®. O octenilsuccinato é um componente lipofílico, o qual, nas formulações, aumenta a capacidade e a estabilidade de emulsões (ABURTO et al., 1998; FINOTELLI,

2002; MAIA, 2004). Este amido modificado proporciona uma excelente retenção de voláteis durante a secagem por atomização e estabilidade da emulsão (SHAHIDI e HAN, 1993; REINECCIUS, 1991; MARCHAL et al., 1999).

Outro agente encapsulante muito utilizado é o amido modificado comercial, matéria prima (derivado de milho), adequado para encapsulamento de aromas, vitaminas e especiarias. Este amido permite encapsulação de alta carga, retenção e maior resistência a oxidação para aromas voláteis e facilmente oxidáveis. Seu baixo custo, o torna um substituto da goma arábica e da gelatina (NATIONAL STARCH, 2013).

Soottitantawat et al. (2005) encapsularam limoneno utilizando a técnica de atomização. Entre os agentes carreadores utilizados a maior estabilidade foi obtida utilizando-se amido modificado, em comparação com goma arábica e maltodextrina. Outros autores também obtiveram um melhor resultado na retenção de encapsulados de óleo essencial de laranja com o amido modificado quando comparado à goma arábica (ABURTO et al.,1998; ASCHERI et al., 2003).

3.6 Processo de pervaporação e sua aplicação na recuperação de aromas na indústria alimentícia

A pervaporação tem oferecido soluções potenciais em uma ampla faixa de aplicações como a remoção de compostos voláteis em soluções aquosas, purificação de água, desidratação de solventes orgânicos e componentes difíceis de serem separados por destilação ou outros processos, como misturas com pontos de ebulição próximos ou azeotrópicas (BAKER, 2004).

O processo de pervaporação trata-se de uma tecnologia de separação por membranas que se baseia no princípio de que componentes de misturas líquidas permeiam seletivamente através de uma membrana densa, por transporte difusivo, ocorrendo mudança de fase no lado do permeado (NELL, 1991; KARLSSON e TRÄGARDH, 1996; HABERT et al*.,* 2006).

Nas etapas de sorção-difusão os principais parâmetros envolvidos são: pressão, temperatura, concentração e composição da alimentação, propriedades físico-químicas do polímero e afinidade permeante/polímero

(PEREIRA et al., 2006). Os principais parâmetros a serem monitorados para avaliar o desempenho do processo de pervaporação são a seletividade e o fluxo permeado (HABERT et al., 2006).

No caso de misturas diluídas de componentes múltiplos, os métodos tradicionais para o tratamento de água com compostos orgânicos voláteis não são eficientes. No entanto, é possível remover praticamente todos os produtos orgânicos de águas residuais por pervaporação em escala industrial (LIANG et al ., 2004).

Na indústria alimentícia, estudos apontam a eficiência da pervaporação na recuperação e concentração de aromas usualmente perdidos no processamento de produtos naturais. No entanto, devido à complexa composição das matrizes líquidas naturais, um determinando número de experimentos se baseia em ensaios com soluções sintéticas representativas, tais como de vinhos de uva (KARLSSON e TRÄGÅRDH, 1996), suco de laranja (SHEPHERD et al., 2002), suco de abacaxi e maracujá (PEREIRA et al., 2002).

A utilização da pervaporação na recuperação de aromas de café ainda se encontra pouco descrita na literatura. ASSIS et al., (2009) estudaram a concentração de voláteis de café pelo processo de pervaporação utilizando duas membranas poliméricas. Os resultados demonstraram a eficiência do processo. Em outro trabalho, OLIVEIRA et al., (2007), confirmaram o potencial da pervaporação na concentração de aromas de café, utilizando como matriz um extrato aquoso de café industrial. Foram identificados 84 componentes voláteis no permeado, indicando que o processo de pervaporação é tecnicamente viável para a concentração de compostos voláteis considerados traços na matriz.

A pervaporação é uma alternativa avaliada recentemente para recuperar contaminantes de águas residuais industriais e de se concentrar compostos voláteis de fontes naturais. A sua elevada eficiência de separação e, acima de tudo, as perdas mínimas de voláteis através da utilização de temperaturas moderadas, fazem a pervaporação um adequado processo para a concentração de compostos voláteis. As principais vantagens da pervaporação sobre o processo de destilação são o menor consumo de energia

e alta seletividade (RIBEIRO et al, 2009, OLIVEIRA, 2007; ASSIS et al, 2007; CASSANO, et al, 2006; PEREIRA et al, 2006).

3.7 Microextração em Fase Sólida (MEFS)

O aroma de um alimento não depende somente da sua composição total de voláteis, mas também das interações desses voláteis com a matriz. Dessa forma, a extração dos voláteis através da análise do *headspace* pela técnica de microextração em fase sólida (MEFS) tem sido amplamente estudada, onde os voláteis coletados são qualitativamente e quantitativamente similares àqueles percebidos por nosso olfato. Sua aplicação abrange diferentes tipos de matrizes, tanto sólida como líquida, podendo ser acoplada a técnicas analíticas como cromatografia gasosa (WEURMAN, 1969; YANG e PEPPARD, 1994; IBÁÑEZ et al., 1998; KATAOKA et al., 2000).

A microextração em fase sólida (MEFS) vem sendo comercializada desde 1993, pela Supelco Corp. Atualmente é a técnica mais empregada na análise de voláteis do café por *headspace* (HS-MEFS) e se baseia em equilíbrios simultâneos de sistemas multifásicos (sólido/líquido/gás). Há dois tipos distintos de filmes de MEFS disponíveis comercialmente, que agregam princípios termodinâmicos e de transferência de massa diferenciados. O mais comumente utilizado é o polidimetilsiloxano (PDMS). Poliacrilamida (PA) é um sólido cristalino que se torna líquido a temperaturas mais altas. Tanto PDMS quanto PA extraem os analitos por partição/absorção. Os demais recobrimentos, PDMS/divinil-benzeno (DVB), carbowax/DVB e PDMS/carboxen (CAR) são recobrimentos mistos, em que a fase extrativa primária é um sólido poroso, em que predominam os mecanismos de adsorção.

Segundo ARRUDA et al. (2011) a técnica de HS-MEFS é uma importante ferramenta para a caracterização da natureza complexa do café. Adicionalmente observou-se que a fibra tripla de DVB/CAR/PDMS foi a mais apropriada para identificação de um maior número de compostos com diferentes funções químicas tais como furanos, pirazinas, fenóis, pirróis, piridinas, cetonas, terpenoides, hidrocarbonetos lineares, alcoóis, piranos, indois e ácidos.

A técnica de MEFS em *headspace* foi utilizada em análises de voláteis de frutas (FISHER et al., 1995), vegetais (PELUSIO et al., 1995) sucos de frutas (STEFFEN et al., 1996; JIA et al., 1998) e no estudo da produção e emissão de aromas produzidos por microorganismos, seguida pela detecção por CG/EM (NILSSON *et al*., 1996; BUZZINI et al., 2003).

O método de extração HS-MEFS combinado com a cromatografia gasosa (CG) obteve um bom resultado na análise de componentes voláteis de café torrado e moído e na bebida de café (BICCHI et al., 1997; FREITAS et al., 2001) e grãos de café (YANG e PEPPARD, 1994). GONZALEZ-RIOS et al. (2007) determinaram o conteúdo de voláteis do café de diferentes processamentos e torras, através de HS-MEFS combinado com CG-EM e CG-Olfatometria.

Em outro estudo BICCHI et al. (1997) caracterizaram três misturas de grãos de café torrados e moídos e seis misturas de extrato de café de diferentes localidades por análise cromatográfica e extração pela técnica de MEFS em *headspace*. A avaliação pelo método de análise de componentes principais possibilitou caracterizar as amostras em estudo.

AMSTALDEN et al. (2001) identificaram 109 componentes voláteis do café utilizando CG-EM, demonstrando que a técnica é eficiente e se caracteriza como uma boa ferramenta na análise de aromas de café, possibilitando a análise quantitativa de voláteis em maior concentração.

MONDELLO et al. (2005) caracterizaram o perfil de componentes voláteis de café arábica e robusta de diferentes localidades. A análise foi realizada com a técnica em *headspace*-MEFS e cromatografia gasosa com detector de massas. Pela composição de voláteis, utilizando a técnica estatística de análise de componentes principais foi possível realizar a diferenciação das variedades de cafés. Pôde-se constatar que os derivados dos furanos encontravam-se em maior quantidade no café arábica do que no robusta. Em contrapartida, no café robusta percebeu-se uma quantidade superior de pirazinas (2,5-dimetil-pirazina, 2-etil-6-metil-pirazina, 2,6-dimetil-pirazina) e do guaiacol.

Em outro estudo de caracterização de café arábica e robusta e suas misturas de origens distintas, ZAMBONIN et al. (2005) conduziram o trabalho utilizando a cromatografia gasosa com espectrometria de massas e a técnica de extração por *headspace*-MEFS na concentração dos voláteis. Foram identificados 32 componentes voláteis, sendo que nenhum destes foi caracterizado como marcador para diferenciar quanto à origem ou composição. A técnica estatística de análise de componentes principais foi utilizada na análise dos perfis cromatográficos das amostras, que possibilitou a discriminação das amostras pela origem geográfica e diferenciação das espécies (arábica e robusta), principalmente pelas substâncias derivadas de furanos e pirazinas.

Segundo Sanz et al. (2002), o café solúvel é uma alternativa conveniente para o consumo diário. No entanto, o café instantâneo não tem a maioria dos compostos orgânicos voláteis, o que causa uma diminuição importante no aroma global do café.

Os compostos voláteis de café brasileiro foram analisados por MEFS-CG-EM utilizando uma fibra com recobrimento DVD-CAR-PDMS. Os resultados apontaram características de alto desempenho para uma vasta gama de compostos voláteis identificados. As principais classes de compostos de café identificadas foram: aldeídos, cetonas, furanos, pirróis, piridinas, pirazinas (ARRUDA et al., 2011 e RISTICEVIC et al., 2007).

O desafio para a identificação analítica de voláteis é a preparação da amostra que precede a extração e análise de CG-EM. Caven-Quantrill e Buglass (2006) encontraram algumas limitações da técnica de extração e destilação simultânea (EDS), devido à baixa taxa de recuperação dos compostos mais voláteis e a degradação térmica de outros.

Microextração sólido-líquido (MESL) ou microextração líquido-líquido (MELL) são técnicas analíticas muito utilizadas por serem fáceis de utilizar, minimizam o uso de solventes, são rápidas e econômicas. Os resultados relatados por Sánchez-Palomo et al., (2009) mostraram que MELL e MESL são melhores do que as técnicas de preparação de amostras EDS, principalmente para a determinação de compostos polares, tais como ácidos ou álcoois. No

entanto, podem comprometer a detecção de CG-EM, devido à quantidade limitada de matriz alimentar.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Matérias primas

Para recuperação de aromas pelo processo de pervaporação e para a microencapsulação de aromas foram utilizadas amostras do efluente aquoso, gerado no processamento de café solúvel, fornecidas pela indústria COCAM, localizada em Catanduva-SP.

Foram utilizados como agentes carreadores disponíveis a maltodextrina Globe® 1805 (Corn Products, Mogi Guaçu-SP, Brasil) e os amidos modificados Capsul® TA KHT 1618 e HI-CAP® 100 da National Starch (Jundiaí, Brasil).

4.2 Processo de pervaporação

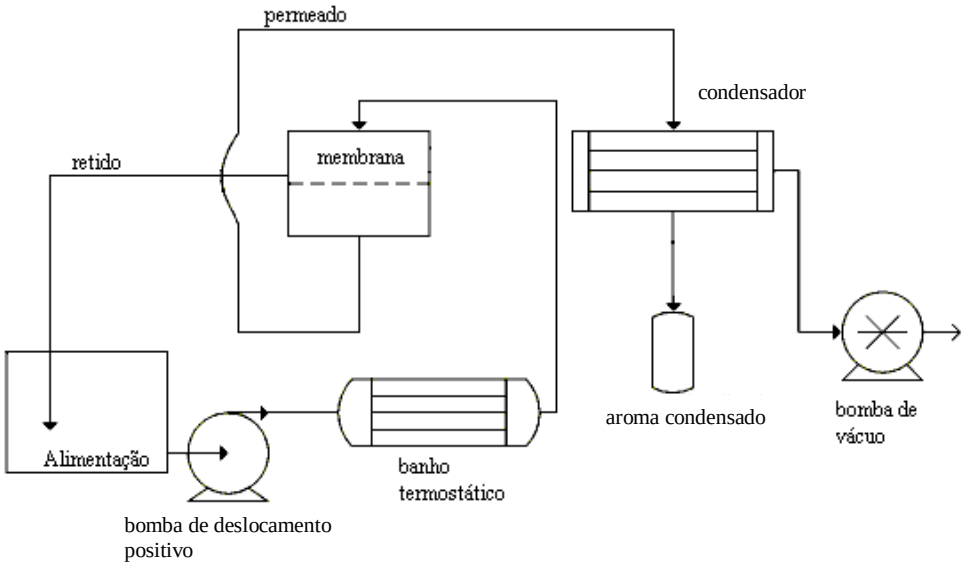
Os ensaios foram inicialmente conduzidos em escala laboratorial em um sistema de pervaporação fabricado no Laboratório de Membranas da COPPE/UFRJ, com módulo plano de aço inoxidável, membrana densa anisotrópica composta de Polidimetilsiloxano (PDMS) com zeólitas e área de permeação de 28,3 cm^2, segundo diagrama esquemático do sistema disposto na **figura 5.**

A membrana hidrofóbica de PDMS foi selecionada por ser uma das mais disponíveis no mercado nacional e é frequentemente usada para a concentração de compostos orgânicos diluídos em meios aquosos. Segundo Brooks e Livingstone (1995), a membrana PDMS foi recomendada para recuperação de compostos orgânicos voláteis em águas residuais devido à sua alta seletividade e permeabilidade.

O efluente aquoso de café solúvel (corrente de alimentação dos processos de concentração) foi mantido sob circulação constante no sistema com auxílio de uma bomba de deslocamento positivo. Os experimentos em escala laboratorial foram conduzidos a 25 ºC, 35 ºC e 45 ºC, para avaliação do efeito da temperatura nas características do permeado. As temperaturas das correntes de alimentação foram mantidas constantes usando-se um banho

termostático modelo NT 281. A diferença de pressão parcial na face interna da membrana foi garantida pelo uso de uma bomba de vácuo VARIAN totalmente aberta, modelo SD-90. O permeado obtido foi recolhido em condensador imerso em banho de nitrogênio líquido (-196ºC). O equipamento possui dois condensadores para coleta de permeado, permitindo que o processo opere continuamente (**Figura 5**).

Figura 5. Diagrama esquemático do sistema de pervaporação.



Fonte: Adaptado pelos dados de pesquisa.

A corrente de alimentação do processo de pervaporação foi conduzida em fluxo tangencial, enquanto que o permeado foi transportado transversalmente, ambos em relação à superfície da membrana, possibilitando alcançar a condição de regime estacionário no de transferência de massa.

Para estabilização do fluxo no sistema, manteve-se a alimentação circulando por 30 minutos. No estado estacionário, efetuou-se a troca do condensador, previamente pesado para posterior cálculo de massa do permeado. Em todos os ensaios foram recolhidas amostras da alimentação e permeado, sendo os mesmos realizados em triplicata.

A limpeza da membrana foi realizada ao término de cada processo usando soluções alcalinas diluídas, seguida de água destilada até permeabilidade segundo recomendações do fabricante (1 $kg.h^{-1}.m^{-2}$).

A vazão do permeado é expressa pela Equação 1:

$$J = \frac{M_p}{A_m t} \qquad \text{(equação 1)}$$

onde:

J = fluxo do permeado

A_m = unidade de área da membrana

t = tempo

4.3 Processo de secagem por atomização

4.3.1 Preparo das soluções dos agentes carreadores

Para eliminação dos sólidos em suspensão, realizou-se a filtração do efluente aquoso da indústria de solúvel. Este foi filtrado sob vácuo em papel de filtro Qualy® (J Prolab, São José dos Pinhais, Brasil), utilizando-se um funil de Büchner. Posteriormente, o material de parede foi adicionado ao filtrado obtido na concentração de 20%. Para a homogeneização e completa dissolução, esta mistura foi mantida sob agitação magnética.

O processo de secagem foi realizado no Laboratório de Secagem da Embrapa Agroindústria de Alimentos em um secador laboratorial (mini *spray dryer* – Modelo MSD 1,0 – Labmaq) com câmara de secagem de 500 mm x 150 mm e bico atomizador com orifício de 0,3 mm de diâmetro. A alimentação no secador foi feita por meio de uma bomba peristáltica. A vazão do ar de secagem foi de 36 m^3h^{-1}. O ar comprimido foi operado a 0,25 MPa e vazão de 2,4 m^3h^{-1}.

4.3.2 Comportamento reológico das correntes de alimentação

O estudo do comportamento reológico da viscosidade das correntes de alimentação no *spray dryer*, do efluente filtrado, bem como das misturas do mesmo com os agentes encapsulantes Maltodextrina, HICAP® e Capsul®, foi realizado com auxílio das curvas de escoamento.

As análises reológicas foram determinadas em um reômetro TA, mod. ARGII, utilizando-se uma geometria acrílica de cilindros concêntricos, com diâmetro de 4 cm, a 80ºC. Cada análise reológica foi executada em três etapas consecutivas, sendo a primeira com taxa de deformação crescente de 0 a 300 s^{-1} (subida 1), a segunda com taxa decrescente de 300 a 0 s^{-1} (descida 1) e a terceira novamente com taxa crescente de 0 a 300 s^{-1} (subida 2), a fim de eliminar possíveis efeitos de tixotropia.

O modelo para escoamento de fluidos foi determinado a partir do modelo de Herschel Bulkley, descrito pela Equação abaixo:

$$T = K.(dv/dy)^n \qquad \text{(Equação 2)}$$

Sendo:

k- índice de consistência

dv/dy - taxa de deformação

n- índice de comportamento

4.3.2 Cálculo do rendimento do processo de secagem

As micropartículas secas foram pesadas para cálculo do rendimento do processo de secagem em *spray dryer* como definido pela equação 3:

$$Rendimento\ (\%) = \frac{massa\ de\ produto\ seco}{massa\ de\ solução\ encapsulante} x100 \qquad \text{(Equação 3)}$$

4.3.3 Análises físico-químicas

4.3.3.1 Sólidos solúveis totais

Os sólidos solúveis totais foram determinados conforme normas recomendadas pela AOAC (1990) com resultados expressos em porcentagem.

4.3.3.2 Acidez total titulável

A determinação da acidez titulável total foi conduzida por titulação com NaOH 0,1 N de acordo com a técnica descrita na AOAC (1990), com resultados expressos em mL de solução NaOH 0,10 mol/L por 100 g de amostra.

4.3.4 Caracterização das microcápsulas

4.3.4.1 Umidade

O teor de umidade nas amostras encapsuladas foi determinado por gravimetria, de acordo com o método estabelecido pela AOAC (2000). Pesou-se 1g da amostra (em triplicata), em balança analítica (marca Mettler Toledo, modelo AB204), utilizando pesa-filtro. A secagem foi realizada em estufa (Memmert, Germany) à temperatura de 105ºC, até obtenção de peso constante. Posteriormente, o material foi resfriado em dessecador e pesado. Os resultados foram expressos em porcentagem (p/v), baseado na diferença de massa do pesa-filtro com a amostra úmida e amostra seca.

4.3.4.2 Densidade aparente

Foi realizada a densidade aparente ($g.cm^{-3}$) dos pós microencapsulados, de acordo com o método de Kim e Morr (1996). Em uma proveta graduada de 10 ml, mediu-se o volume ocupado por 2 g de pó após a mesma ser compactada sobre uma bancada durante 3 min a uma taxa de compactação de $120.min^{-1}$.

4.3.4.3 Higroscopicidade

A higroscopicidade foi determinada de acordo com a metodologia proposta por Cai e Corke (2000), com modificações. Em recipiente hermético,

contendo uma solução saturada de KCl (0,85 a_w) a 25ºC, dispôs-se cerca de 1 a 2 g de cada amostra de microcápsulas em pesa filtros. As amostras foram pesadas em intervalos de 15 minutos, durante 2 horas.

A higroscopicidade foi expressa como a quantidade de umidade adsorvida por 100 g de massa seca (g/100g).

4.3.4.4 Teste de solubilidade

Utilizou-se o método descrito por Eastman e Moore (1984), modificado por Cano-Chauca et al. (2005). Uma alíquota de 100 mL de água destilada foi transferida para um béquer e acrescido de 1g do pó, mantido sob agitação a alta velocidade (Corning, PC-351) por 5 minutos. Posteriormente a solução foi centrifugada em centrifuga Hettich Universal, a 3000 rpm por 5 min. Uma alíquota de 25 mL do sobrenadante foi transferida para uma placa de Petri e submetida a secagem em estufa (Memmert, Germany) por 5 horas a 105 ºC. O percentual de solubilidade foi calculado pela diferença de peso final do pó.

4.3.4.5 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de morfologia das amostras foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), executadas no Laboratório de Difração de Raios X, no Departamento de Metalurgia e Materiais – COPPE-UFRJ. Foi utilizado o microscópio Jeol JSM-6460LV acoplado com o espectrômetro de raios X para dissipação de energia (EDS – EDX) Noran System SIX, Modelo 200.As amostras foram fixadas em porta-espécimes metálicas (*stubs*) de 12 mm de diâmetro e 10 mm de altura, através do uso de uma fita adesiva de dupla face convencional e então levadas ao microscópio.

4.4.1 Microextração em Fase Sólida (MEFS)

Para isolamento dos compostos voláteis das amostras do processo de pervaporação foi utilizada a técnica de microextração em fase sólida (MEFS) em *headspace* (HS-MEFS-CG). Foi selecionada a fibra de recobrimento DVB/CAR/PDMS (50/30 µm (Supelco, USA) e as amostras foram mantidas em frascos transparentes com capacidade de 4 mL e tampas com septo de

PTFE/silicone. Os experimentos foram conduzidos com 1g de amostra, a 65 ºC, tempo de incubação de 1 hora e tempo de contato de 15 minutos, com base em dados já otimizados por Arruda et al. (2011) e Oliveira (2007).

Para as amostras submetidas ao processo de encapsulamento, foi realizada a otimização das condições de extração, utilizando-se como fase extratora a fibra de recobrimento divinilbenzeno/carboxen/polidimetilsiloxano – DVB/CAR/PDMS (50/30 µm), (Supelco, USA). As condições de MEFS foram selecionadas por meio da técnica de superfície de resposta. A análise estatística dos dados obtidos foi conduzida a partir de um planejamento fatorial 2^3 composto central. As variáveis de estudos foram temperatura da amostra (25 e 65 ºC), tempo de contato (20 e 60 min.) e tempo de incubação (10 e 30 min.).

Os pós encapsulados foram reconstituído em água destilada para se obter 1g de amostra a 20% do agente encapsulante. As amostras foram mantidas sob agitação constante e força iônica a 10% com a adição de NaCl.

As condições de extração utilizada após a otimização em função dos resultados obtidos de melhor resolução dos cromatogramas e número de compostos de aromas identificados foram: tempo de incubação de 20 minutos a 43 ºC e tempo de extração de 40 minutos. A dessorção dos voláteis foi realizada através da exposição da fibra no injetor do CG, por 3 min a 240 ºC.

4.4.2 Cromatografia Gasosa (CG-DIC)

As análises cromatográficas foram realizadas em cromatógrafo gasoso da Agilent 6890N com um detector de ionização de chama e equipado com uma coluna capilar HP5 de 5%-difenil-95%-dimetilpolisiloxano (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm). A temperatura do forno foi mantida a 40 °C durante 3 min, depois aumentada para 240 °C a uma taxa de $3^{o}C.min^{-1}$ e mantida a 240°C durante 10 min. O hidrogénio a uma taxa de 1,7 $mL.min^{-1}$ foi utilizado como gás de arraste. O injector foi operado a 250 ºC no modo sem divisão de fluxo (*splitless*), com temperatura do detector a 280 °C.

4.4.3 Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massas (CG-EM)

A identificação dos compostos voláteis foi conduzida por cromatografia em fase gasosa com detector seletivo de massas (CG/EM), em cromatógrafo Agilent 6890 conectado a detector seletivo de massas Agilent 5973N, com fonte de ionização por impacto eletrônico a 70 eV e varredura realizada entre 35 e 350 m/z, empregando-se uma coluna HP5 MS de 5%-difenil-95%-dimetilpolisiloxano (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm), e hélio (1,0mL.min^{-1}) como gás carreador. A programação de temperatura do forno e a temperatura de injeção foram as mesmas descritas acima.

A identificação baseou-se no registro dos espectros de massa com similaridade igual ou superior a 90%, cálculo do índice de retenção e comparação com a base de dados Wiley 6th ed. e bibliotecas NIST versão 2.0. Assim como pela coinjeção de padrões grau CG furfural, benzaldeído, guaiacol, 2,6-dimetilpirazina e 2-etilpirazina, adquiridos da Sigma Chemicals Co. (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany).

O cálculo de índices de retenção foi baseado nos tempos de retenção dos compostos e os de uma série de n- alcanos (C_7-C_{28}), injetados na mesma coluna e nas mesmas condições de análise.

4.4.4 Avaliação da estabilidade das microcápsulas

A avaliação de estabilidade das amostras em pó foi realizada com relação à estabilidade da composição volátil durante o período de armazenamento e a vida média das micropartículas. Para este fim, os pós foram dispostos em embalagem flexível de alumínio com revestimento de polietileno e dispostos em dessecador à temperatura ambiente. Periodicamente foi avaliada a composição de aromas dessas amostras, no tempo 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 100 dias.

4.5 Análise estatística

A análise estatística foi realizada com auxílio do software Statistica (v. 8.0). Foram utilizados os teste ANOVA e Fisher-LSD ($p < 0,05$) para avaliar as diferenças entre composição de voláteis detectados a partir da alimentação e

permeados pelo processo de pervaporação e dos diferentes agentes encapsulantes utilizados a partir de uma matriz de efluente aquoso de café

A análise de componentes principais (PCA – Principal Component Analysis) foi aplicada utilizando o software *Unscraber* às áreas normalizadas dos dados cromatográficos obtidos por SPME-CG-EM. Os dados foram organizados na forma de matrizes X (*IxJ*) contendo *I* linhas (amostras) e *J* colunas (variáveis), nas quais cada replicata foi considerada como uma amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

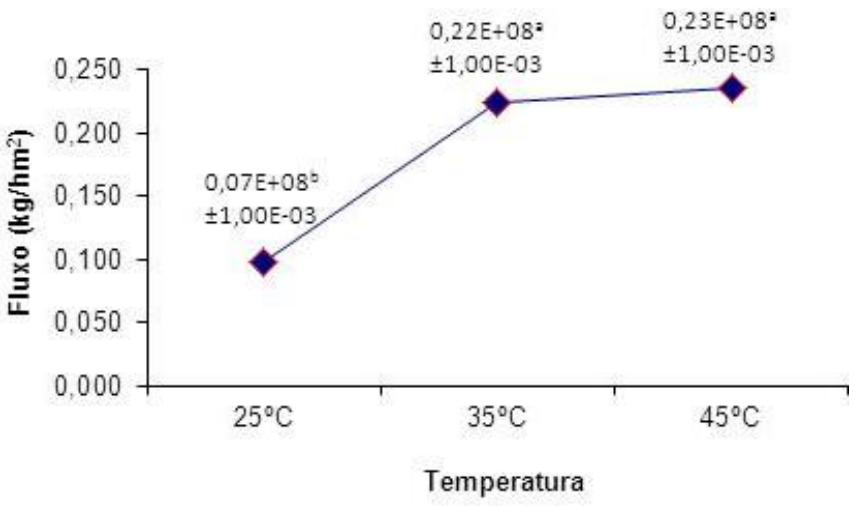
5.1 Avaliação do processo de pervaporação

5.1.1 Efeito da temperatura

Para reduzir as perdas de compostos voláteis favorável à temperaturas elevadas, o processo de pervaporação foi conduzido a 25ºC, 35ºC e 45ºC.

Como esperado, o incremento da temperatura aumentou a pressão de vapor dos componentes da mistura, promovendo um efeito positivo sobre o transporte de compostos voláteis através da membrana. Com o incremento da temperatura obteve-se maior fluxo. Ou seja, o aumento da temperatura favoreceu o incremento da pressão de vapor dos constituintes da mistura. O fluxo variou de 0,07 $kg.h^{-1}.m^{-2}$ a 25 ^{o}C para 0,23 $kg.h^{-1}m^{-2}$ a 45 ^{o}C, como apresentando na **Figura 6**, o que representa um aumento de cerca de 3 vezes. Resultados similares foram apresentados por Karlsson et al. (1995), Baudot e Marin (1996) e Olsson e Trägardh (1999).

Figura 6. Efeito na temperatura no processo de Pervaporação com membrana PDMS com zeólitas, módulo plano escala laboratorial, em diferentes temperaturas.



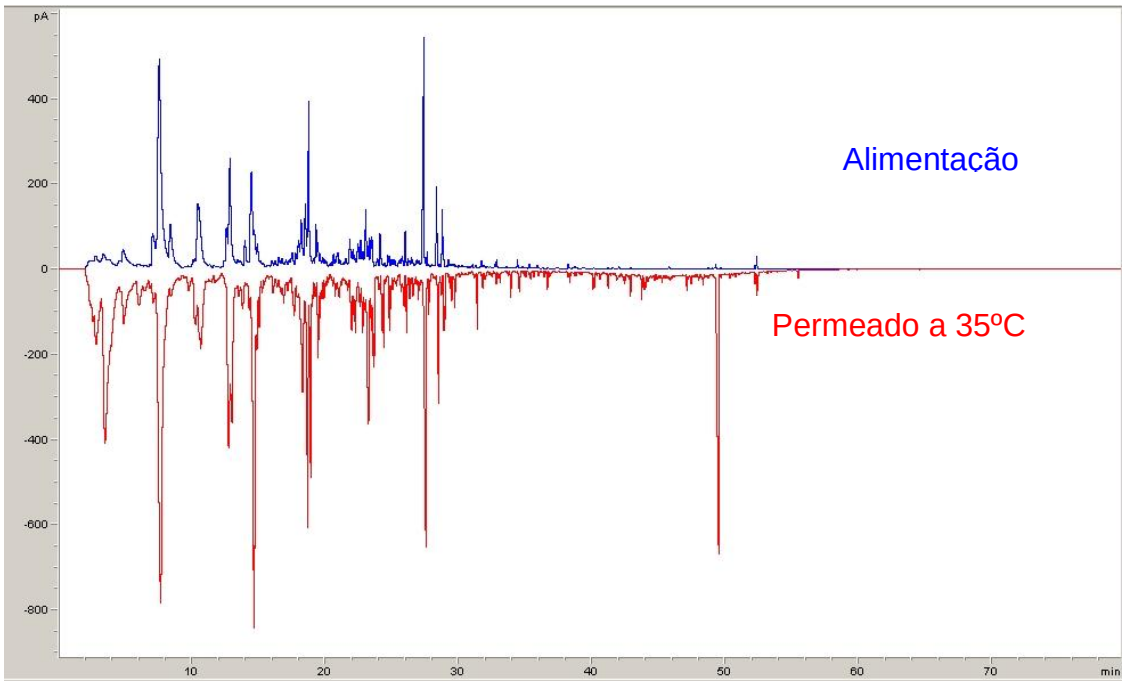
Fonte: Dados de pesquisa.

Em termos de eficiência quanto ao transporte de massa, a temperatura recomendada seria a 35ºC, pois não houve diferença significativa entre a maior temperatura avaliada, a 45ºC.

5.1.2 Análise dos compostos de aromas de café do processo de pervaporação

Considerando-se o processo de pervaporação, as análises qualitativas dos perfis cromatográficos, obtidos para as correntes de alimentação e produtos, indicaram diferenças representativas em número e intensidade dos compostos voláteis nas correntes do permeado quando comparado com a alimentação, em todas as temperaturas avaliadas. A extração em fase sólida pela técnica *HS*-MEFS, com fibra DVB/CAR/PDMS, permitiu identificar, em média, 115 compostos no permeado e 51 na alimentação (efluente aquoso industrial).

Figura 7. Cromatogramas de íons totais do permeado e alimentação a partir da técnica de HS-SPMECG-DIC.

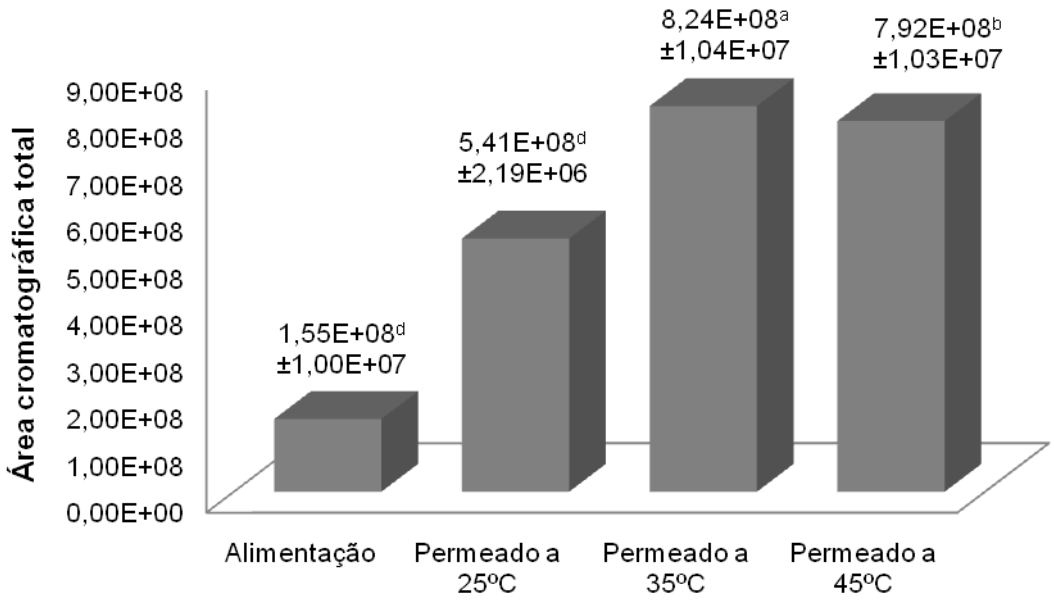


Fonte: Dados de pesquisa.

A comparação da área total cromatográfica das amostras em função dos compostos extraídos por *HS*-MEFS encontram-se apresentada na **Figura 8**.

Foram observadas variações significativas na soma das áreas dos picos no cromatograma de íons totais, tanto no efluente aquoso (alimentação) quanto nos permeados, em função da temperatura de processo. Nas amostras do permeado a 35 ºC registrou-se uma maior área cromatográfica total, com resultados acima de 18% se comparada com a corrente de alimentação.

Figura 8. Áreas totais cromatográficas dos compostos voláteis presentes na alimentação e nos permeados a 25 ºC, 35 ºC e 45 ºC obtidas por HS-MEFS-CG-EM. Resultados expressos pela média ± desvio padrão. Letras diferentes indicam diferenças significativas (teste de Tukey, p<0,05).

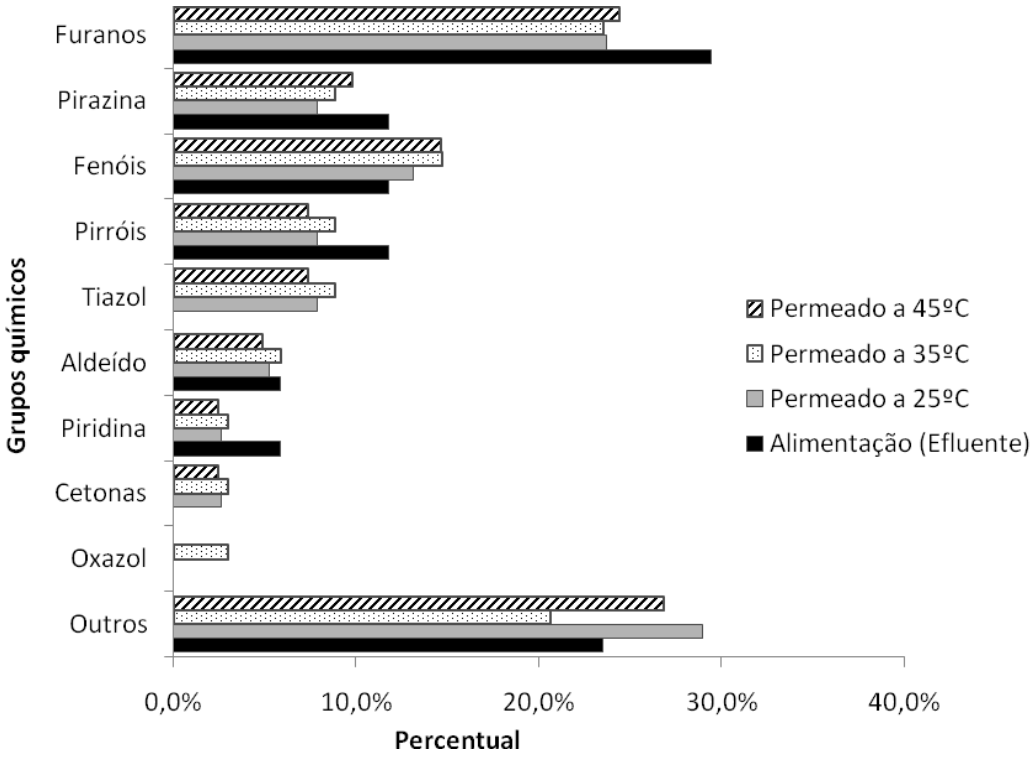


Fonte: Dados de pesquisa.

Considerando-se apenas os picos cromatográficos que apresentaram boa resolução e cuja confiabilidade na identificação dos mesmos pela técnica CG-MS foi igual ou superior a 90%, foram selecionados para compor a análise

de componentes principais 43 compostos voláteis. A distribuição das funções químicas relativas aos compostos voláteis identificados na alimentação e nos permeados encontra-se apresentada na **Figura 9**. A *HS*-MEFS indicou uma grande variedade de funções químicas na fração volátil das amostras estudadas, com maior ocorrência dos compostos que apresentam características sensoriais relacionadas aos principais atributos do aroma do café entre estes os furanos (24,4%) pirazinas/compostos fenólicos/pirróis (11,8%) e aldeídos/piridinas (5,9%), na alimentação. Resultados similares foram reportados por De Maria et al., (1999) e Arruda et al., (2011) para amostras de café torrado, que é a matéria prima do processo de produção do solúvel.

Figura 9. Percentual dos principais constituintes voláteis de aroma presentes na alimentação (efluente aquoso da indústria de café solúvel) e nos permeados a 25, 35 e 45ºC obtidos por pervaporação representados por função química.



Fonte: Dados de pesquisa.

Na **Tabela 2** (página 48) estão listados os principais compostos voláteis da alimentação e dos permeados coletados no processo de pervaporação. Estes estão apresentados em área relativa e descrição do aroma sugerido em sistema diluído como recomendado por Flament (2002) e Flavornet (2011). A percepção dos aromas de um dado componente químico presente em amostras puras ou concentradas, em geral, difere em meio diluído. Entretanto, na bebida de café, os aromas presentes se aproximam daqueles identificados em meio diluído (FLAMENT, 2002).

Os furanos, componentes que possuem odor de caramelo e açúcar caramelado, são considerados de impacto no aroma do café por apresentarem limiares relativamente baixos de detecção sensorial. No efluente aquoso da indústria de solúvel, estudado neste trabalho, os componentes voláteis do grupo químico dos furanos foram registrados em maior número e intensidade, confirmando o potencial odorífero do efluente. De um modo geral, no permeado os compostos voláteis foram detectados com uma intensidade muito superior aos da alimentação. Como esperado, uma maior área foi alcançada no permeado a 35 ºC e 45 ºC. O 2-acetilfurano, responsável pelo aroma balsâmico e o furfural, caracterizado por notas adocicadas e de amêndoas, foram detectados em maior intensidade no permeado a 35 ºC, no entanto esses não foram detectados na alimentação. Isto ocorre provavelmente devido à elevada diluição destes no efluente aquoso industrial não sendo possível sua detecção pela técnica utilizada antes da etapa de concentração por pervaporação.

As pirazinas, em especial as alquilpirazinas, desempenham um importante papel nos aromas do café e da bebida, com notas aromáticas de tostado, queimado e *nutty*. Algumas pirazinas, consideradas de impacto para o aroma do café, tais como 2,5-dimetil-3-etil-pirazina, 2,3-dietil-5-metil-pirazina, 2-etilpirazina foram registradas na alimentação e como desejado, concentradas no permeado.

A presença do β-damascenona, que é o odorante de maior impacto no aroma final de cafés, confere um aroma de frutas, flores e chá e do benzaldeído, que confere odor de amêndoa e açúcar queimado, indica o potencial do processo de pervaporação se comparado com processos

tradicionais e menos seletivos. Esses compostos foram identificados em maior intensidade no permeado do processo conduzido a 35 ºC.

Os pirróis apresentam características sensoriais bem características, e podem ser formados a partir da reação de *Maillard*, da degradação de Strecker, pirólise de aminoácidos e da degradação da trigonelina (HWANG, HARTMAN e HO, 1995). O componente 1-etil-2-formil-pirrol, considerado de grande importância para o *flavor* do café, foi identificado no permeado, especialmente a 35 e 45 ºC. Este é responsável por nota característica no aroma de café torrado (VERNIN, 1985). Devido ao elevado teor de água, não foi possível detectar esse composto na corrente alimentação.

Tabela 2. Área relativa cromatográfica ($x10^5$) dos compostos voláteis identificados por *headspace*-MSFS-CG-EM do efluente aquoso da indústria de café solúvel no processo de pervaporação em escala laboratorial.

Nº	Composto	Odor[1]	IR[2]	Processo de Pervaporação			
					Permeado		
				Alimentação	25ºC	35ºC	45ºC
	Piridina						
01	Piridina	matéria queimada, fumaça	703	1,65	4,49	8,18	6,15
	Oxazol						
02	4,5-dimetil oxazol		711	nd	nd	5,13	nd
	Furanos						
05	2-metiltetrahidrofuran-3-ona		755	nd	1,02	4,12	3,32
07	furfuril metil éter		776	nd	7,63	14,01	148,37
08	furfural*	pão, amêndoa, adocicado	781	61,67	157,25	239,42	4,72
09	fururil álcool	queimado	803	2,04	4,88	4,57	3,70
13	5-metil furfural		903	18,31	25,02	63,63	39,51
16	furfuril acetato		937	17,30	83,46	nd	128,11
20	5-metil-2-acetilfurano	açúcar caramelado	973	nd	nd	1,97	1,64
27	2-furfurilfurano		1018	2,03	8,95	10,79	12,26
34	furfuril metil disulfito	fumaça	1126	nd	4,01	nd	3,30
35	furfuril 3-metil butanoato		1135	nd	1,15	0,58	1,90

Continuação da tabela

	Tiazoles						
06	4-metiltiazol	carne, torrado	764	nd	2,44	4,97	5,34
10	2,4-dimetil-tiazol	borracha, terra	831	nd	1,14	1,77	2,04
18	4-metil-5-etiltiazol		953	nd	2,91	3,80	4,13
	Pirazina						
11	2-etilpirazina*	manteiga de amendoim, madeira	859	1,98	6,63	14,87	9,91
26	3-etil-2,5-dimetil-pirazina	batata, torrado	1012	4,58	9,09	17,16	16,94
30	2,3-dietil-5-metil-pirazina	batata, torrado	1083	nd	3,65	nd	3,96
33	2-(2-metilpropil)-3,6-dimetilpirazina		1120	nd	nd	1,17	2,40
	Aldeídos						
12	benzaldeído*	amêndoa, açúcar caramelado	899	3,28	24,84	32,79	31,62
25	3-metil-benzaldeído		999	nd	5,00	4,60	6,18
	Cetonas						
43	Beta-damascenona	frutas, flores, chá	1269	nd	4,46	11,75	4,61
	Fenóis						
15	fenol		930	nd	nd	nd	2,48
23	2-metil-fenol		990	nd	nd	1,60	1,62
28	guaiacol*	adocicado, medicinal	1022	8,17	16,09	20,24	19,20
31	2-acetilfenol		1087	2,17	3,20	2,99	4,08
38	4-etilguaiacol	especiaria, cravo	1172	nd	1,59	0,98	1,92
41	4-vinil-2-metoxi-fenol		1217	nd	2,71	nd	nd

Continuação da tabela

	Pirróis						
17	2-formil-1-metilpirrol		945	3,41	5,87	16,92	10,87
21	1-etil-2-formil pirrol	café torrado	979	nd	2,82	5,20	5,21
39	1-isoamil-2-formil pirrol		1199	2,00	2,77	1,98	8,81
	Outros						
03	metil crotonato		714	nd	1,86	nd	3,90
04	ácido butanóico metil 3-metil		726	nd	0,99	2,05	3,11
14	2-metiltetrahidrotiofen-3-ona		927	nd	2,85	4,65	4,29
19	1,5-dimetil-1,5-ciclooctadieno		965	nd	0,88	2,03	1,41
22	(E)-7-metil-1,6-dioxaspiro[4.5]decano		987	nd	2,16	4,82	4,17
24	2,3,4-trimetil-cicloopent-2-ano-1-ona		994	nd	1,40	1,90	1,98
29	2,4-dimetilciclopent-4-ano-1,3-diona		1035	0,67	5,40	3,70	5,46
32	metil salicilato	hortelã-pimenta	1113	3,16	16,75	9,25	15,37
36	etil salicilato		1166	nd	1,51	nd	2,34
37	2-fenil-2-butanal		1168	5,05	4,14	4,92	16,39
40	difurfuril éter		1203	0,85	1,24	nd	3,73
42	1-undecanol		1225	nd	1,77	nd	0,84
	Nº de compostos			17[d]	38[b]	34[c]	41[a]
	Área total cromatográfica (unidades de área média ± DP)			1,45E+08[c] ±1,00E+07	5,4E+08[b] ±2,19E+06	8,2E+08[a] ±1,04E+07	7,83E+08[a] ±1,03E+07

n.d.: não detectado; *Co-injeção de padrão; [1] FLAMENT, I. **Coffe flavor chemistry**. Wiley, Germany, 2001; [2] Índice de Retenção Calculado (IR) em coluna capilar HP-5 (5%-difenil-95%-dimetilpolisiloxano). [a-d] Letras diferentes indicam diferenças significativas (teste de Tukey, $p<0,05$).

Fonte: Dados de pesquisa.

Os compostos das classes de tiazóis e oxazóis não são considerados de impacto para o aroma do café (DE MARIA, MOREIRA e TRUGO, 1999). Os tiazóis apresentam características odoríferas de carne, torrado, fumaça e os oxazóis de adocicado e semelhantes a amêndoas e nozes. Pela técnica extrativa utilizada não foi possível detectar os tiazóis na alimentação, entretanto pode ser detectado no permeado, principalmente a 45 ºC.

O 4-etilguaiacol, responsável pelo odor de cravo, foi identificado no efluente aquoso e registrado em maior concentração no permeado a 45 ºC. O guaiacol, característico por notas medicinais, adocicadas e de fumaça, concentrou-se em maior intensidade a 35 ºC. De acordo com Trugo e Macrae, (1984) e Clarke e Macrae (1985), estes compostos são formados na etapa de torrefação dos grãos de café durante a degradação dos ácidos clorogênicos (p-cumárico, ferúlico, cafeico, quínico) e fazem parte da formação do aroma do café processado.

5.1.3 Análise por componente principal

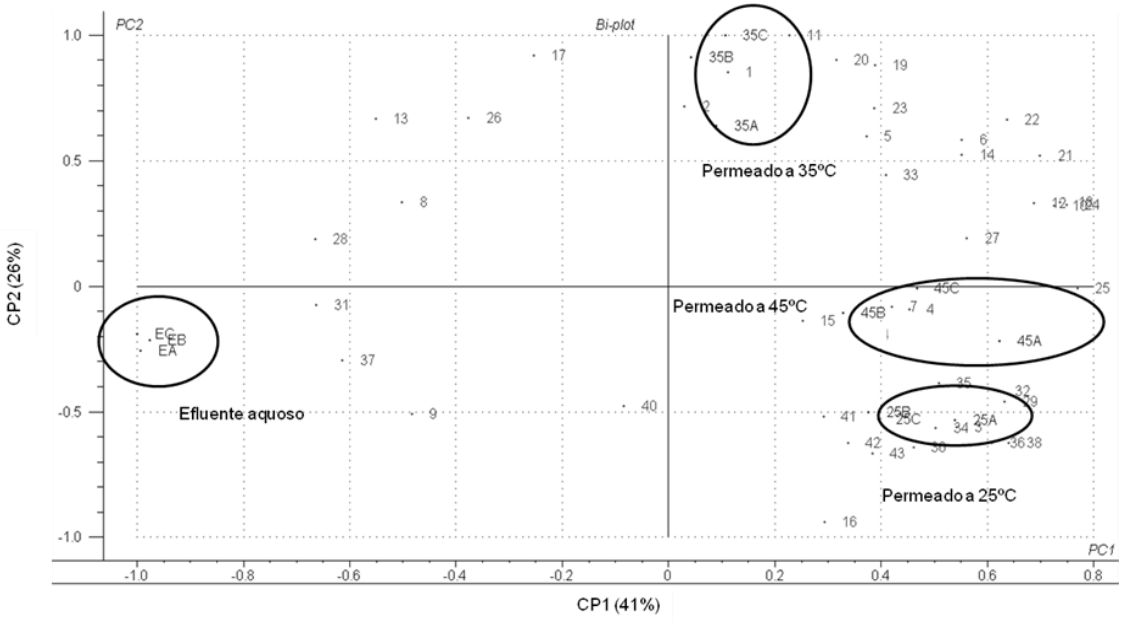
A análise por componente principal foi usada como uma técnica exploratória para estudar a formação de grupos e estabelecer relações entre os diferentes agentes encapsulantes, a quantidade e tipo de compostos voláteis de café identificados assim como para a discriminação dos perfis cromatográficos entre as amostras submetidas ao processo de pervaporação.

Para a análise multivariada foram geradas 43 variáveis respostas, representadas pelos principais compostos voláteis identificados no processo de pervaporação, apresentados na **Tabela 2** (página 48). Na **Figura 10** ilustra-se graficamente a análise de componentes principais, a partir dos dados cromatográficos da alimentação e dos permeados em diferentes temperaturas, expressos pela referência da temperatura de processo em triplicata, responsáveis pela discriminação dos compostos voláteis selecionados.

A análise multivariada descreveu 67% dos dados com os dois primeiros componentes principais (CPs), onde o CP1 descreve a maior parte da variabilidade dos dados, 41% e o CP2 26% da variância total.

A análise das coordenadas dos "*loadings"* permitiu, com significância estatística, a separação entre as amostras do efluente aquoso e permeados nas diferentes temperaturas avaliadas, em relação aos seus perfis cromatográficos de compostos voláteis.

Figura 10. Discriminação entre o efluente aquoso (Ea, Eb, Ec) e permeado nas diferentes temperaturas de estudo (25A, 25B, 25C; 35A, 35B, 35C; 45A, 45B, 45C) a partir da identificação de compostos de aroma, representados pelos componentes CP1 e CP2.



Fonte: Dados de pesquisa.

Pode-se observar uma discriminação entre o permeado obtido a 35 ºC e aqueles obtidos nas demais temperaturas de estudo (25 ºC e 45 ºC). Há uma concentração de um número maior de compostos de aroma de café que se correlacionam positivamente com o permeado a 45 ºC.

5.2 Avaliação dos compostos micro-encapsulados

5.2.1 Higroscopicidade

Na **Tabela 3** encontra-se apresentado os resultados do teor de umidade, higroscopicidade e solubilidade, obtidos para as partículas resultantes do processo de microencapsulamento por *spray dryer*, realizado com diferentes agentes carreadores a 20%.

Tabela 3. Solubilidade, umidade, densidade aparente e higroscopicidade para as partículas resultantes do processo de encapsulação realizado com diferentes agentes carreadores a 20%.

Agente carreador	**Solubilidade (%)**	**Umidade (%)**	**Densidade aparente (g/cm^3)**	**Taxa de adsorção de água (g de água/kg de sólidos*min)**
Hi Cap	99,00	2,52± 0,20	0,35	0,344
Capsul®	99,02	2,83± 0,18	0,31	0,215
Maltodextrina	98,99	1,37± 0,15	0,44	0,243

Fonte: Dados de pesquisa.

De acordo com a avaliação realizada, a umidade dos pós obtidos por *spray dryer* variou entre 1,37 e 2,83%, para os diferentes agentes carreadores. Observa-se que todas as formulações apresentaram resultados muito semelhantes de densidade aparente. Relacionando esses resultados com os valores encontrados para o teor de umidade residual, confirma-se que quanto maior a umidade do produto menor a densidade aparente dos encapsulados. Este mesmo tipo de comportamento foi observado por Goula e Adamopoulos (2005).

Em todas as amostras encapsuladas ocorreu um alto percentual de solubilidade em água. Este resultado se deve às características físico-químicas dos agentes carreadores. A elevada solubilidade das micro-cápsulas reforça a utilização destes produtos como ingredientes potenciais para reforçar o aroma de café em alimentos instantâneos.

Em relação às taxas de adsorção de água (higroscopicidade), observa-se que, de um modo geral, os agentes utilizados apresentaram uma baixa higroscopicidade. Esta característica é desejada nas aplicações industriais pois evita a aglomeração das partículas desidratadas durante o envase e armazenamento. Isto ocorre, pois a alta temperatura do ar de entrada, durante o processo de encapsulação por *spray drying*, favorece a formação instantânea de uma membrana semi-permeável na superfície do analito, reduzindo a permeabilidade do meio e, como consequência, a destruição dos constituintes termolábeis (REINECCIUS, 1988).

Os resultados de rendimento dos pós micro-encapsulados com diferentes agentes carreadores, encontram-se apresentados na **Tabela 4**.

Tabela 4. Rendimentos dos pós resultantes do processo de encapsulação realizado com diferentes agentes carreadores a 20%.

Agentes carreadores	Rendimento (%)
Hi Cap®	37
Capsul®	49
Maltodextrina	48

Fonte: Dados de pesquisa.

No processo de atomização houve um baixo rendimento para todos os agentes carreadores avaliados, todavia, em escala laboratorial o rendimento do *spray drying* é reduzido devido às perdas ocasionadas pela aderência do material nas paredes de vidro do equipamento. A massa não recuperada é significativa se comparada com a massa do produto seco. Este rendimento poder ser melhorado de forma significativa quando se opera em maior escala e em modo contínuo. Neste caso, a massa retida representa uma percentagem muito baixa se comparada á massa do produto seco.

5.2.2 Viscosidade das microcápsulas

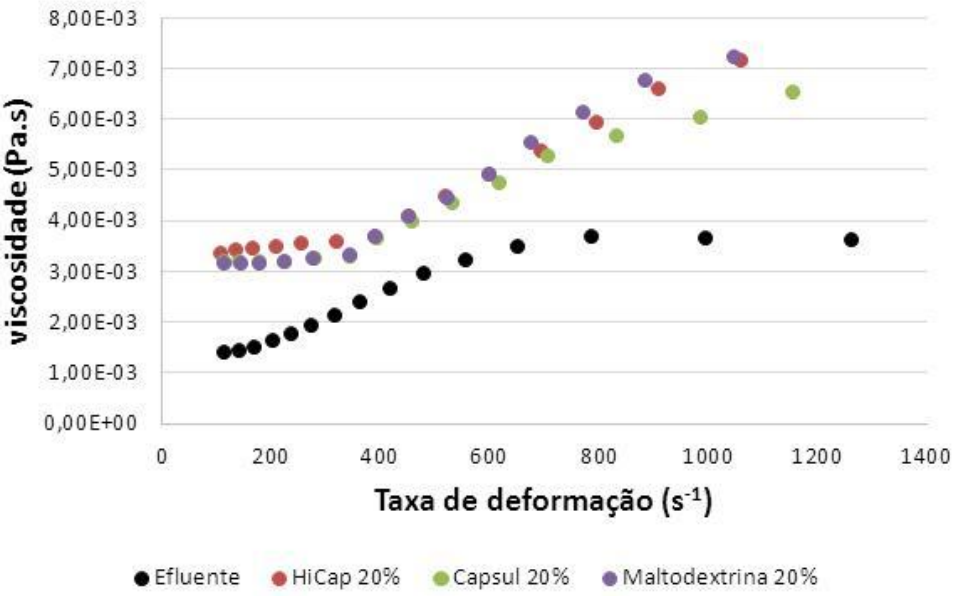
A viscosidade de uma solução depende da concentração do sólidos, da estrutura dos polímeros (tamanho, forma, flexibilidade molecular) e da extensão de interação polímero/solvente. Altas viscosidades normalmente são encontradas em sistemas compostos por moléculas com alto peso molecular, alta flexibilidade e hidrofilia, como nos polissacarídeos (goma xantana, quitosana, pectina) (SCHMITT et al, 1998)

Considerando que o aumento de sólidos promove um aumento expressivo no valor da viscosidade da dispersão e com base em dados reportados na literatura, optou-se em utilizar o teor de sólidos de 20 % p/v no estudo conduzido para encapsulação dos aromas de café.

Na **Figura 11** encontram-se as curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação do efluente aquoso e das diferentes soluções utilizando-se como agentes carreadores a 20% o Capsul®, HICAP® e Maltodextrina. Observa-se que as curvas ascendentes e descendentes em cada uma das amostras não se encontram sobrepostas. Os resultados indicam que os fluídos apresentam comportamento reológico dependente de tempo, onde ocorreu um aumento da viscosidade com a taxa de deformação, o que caracteriza um comportamento do fluído não newtoniano, com característica de fluído dilatante.

A viscosidade das soluções utilizadas se encontra na faixa desejada, pois permite o escoamento turbulento no sistema de atomização e ao mesmo tempo promove a formação de uma espessa matriz polimérica capaz de encapsular os compostos de aroma.

Figura 11. Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para o efluente aquoso e as soluções encapsulantes de diferentes agentes carreados a 20%: HICAP®, Capsul® e Maltodextrina.



Fonte: Dados de pesquisa.

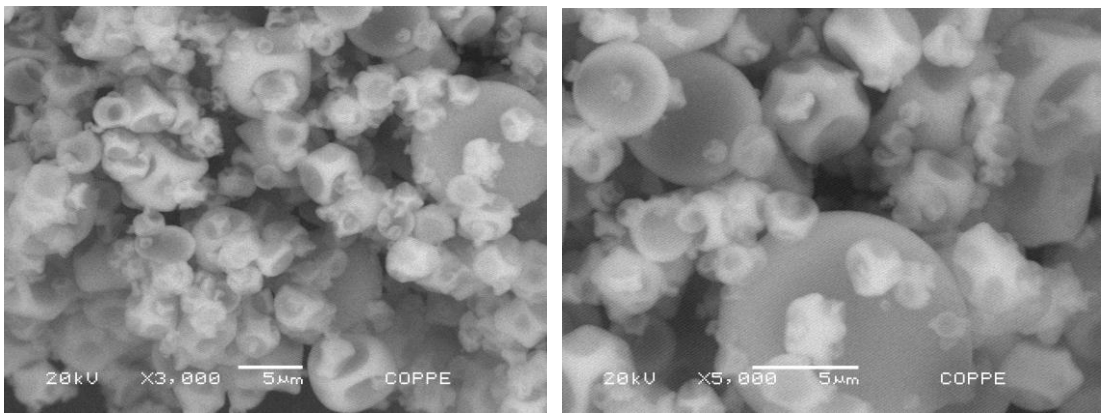
As soluções contendo o efluente e os agentes encapsulantes apresentaram viscosidades médias iguais ($p<0,05$) entre si, porém bem superior ao efluente original. Pode-se observar que o Capsul® apresentou menor viscosidade que os demais agentes carreadores para altos valores de taxa de deformação (acima de 800 s^{-1}). Este resultado indica que o Capsul® é o material de parede mais apropriado para a encapsulação, pois consome menos energia na etapa de aspersão. Por outro lado, os agentes carreadores estudados podem ser utilizados no processo de pervaporação, uma vez que este opera em baixas taxas de deformação.

As soluções com os diferentes agentes carreadores a 20% apresentaram uma faixa de viscosidade mais elevada se comparada a viscosidade do efluente. Esta é uma característica que garante maior estabilidade da solução durante o processo de encapsulação por atomização se comparado ao processo de microencapsulação de sucos de frutas.

5.2.3 Morfologia das micropartículas

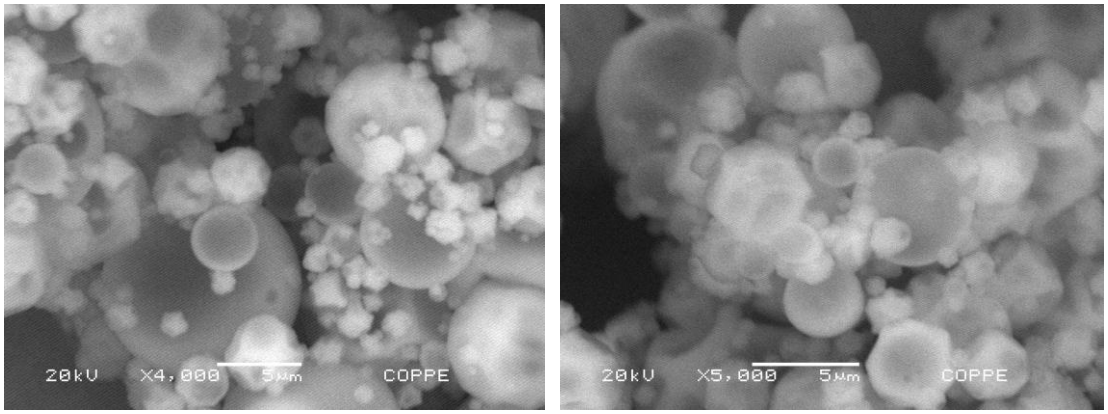
A morfologia das micropartículas com os agentes encapsulantes maltodextrina, Capsul® e Hicap® pode ser observada a partir das fotomicrografias apresentadas nas **Figuras 12, 13 e 14**, respectivamente. A caracterização da morfologia geral das micropartículas incluiu a análise da superfície externa e do formato das amostras por MEV. Segundo Rosenberg et al (1990), a avaliação da microestrutura apresentada por produtos encapsulados é importante por relacionar-se com a capacidade de proteção apresentada por diferentes polímeros, sugerindo que indicações dessa capacidade são fornecidas pelo grau de integridade e porosidade das microcápsulas.

Figura 12. Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das micropartículas preparadas com Maltodextrina 20%.



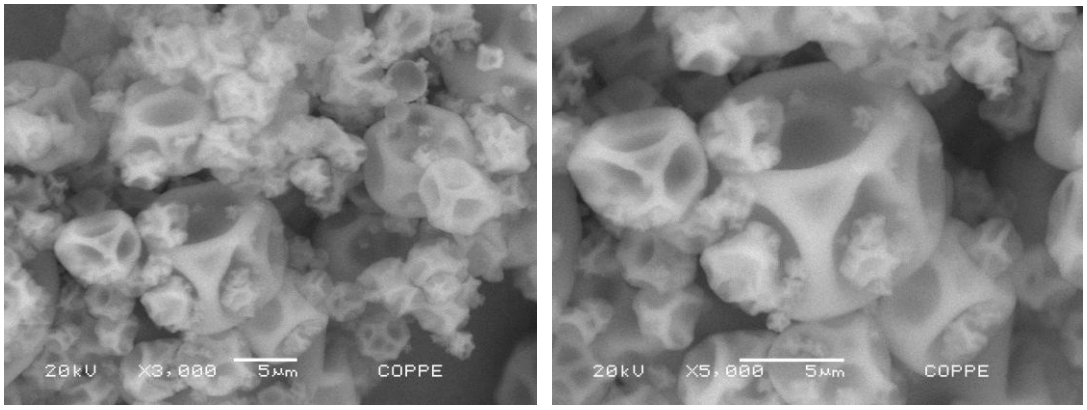
Fonte: Dados de pesquisa.

Figura 13. Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das micropartículas preparadas com Capsul® 20%.



Fonte: Dados de pesquisa.

Figura 14. Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das micropartículas preparadas com HICAP® 20%.



Fonte: Dados de pesquisa.

A análise morfológica indicou a forma e os aspectos comuns das microcápsulas elaboradas a partir de diferentes materiais de parede. As partículas avaliadas apresentaram, em geral, forma aproximadamente esférica, o que é característico de pós produzidos pelo processo de *spray drying*. As superfícies das partículas apresentaram características rugosas, com depressões (cavidades) em sua superfície, sendo mais predominantemente nos pós obtidos a partir do agente carreador HICAP®. Estas características na estrutura, comuns quando se utiliza a técnica de microencapsulação por *spray drying*, se deve à contração das partículas durante a secagem instantânea

seguida de resfriamento (ROSENBERG, TALMON e KOPELMAN, 1990; RÉ, 1998). A extensão das depressões observadas em partículas produzidas por *spray drying* é função da natureza do agente carreador utilizado, sendo significativa naquelas que possuem cobertura de polissacarídeos.

Outra característica verificada nas formulações estudadas foi a ausência de rupturas ou quebras na superfície, o que é muito importante para garantir a boa proteção e estabilidade do material ativo. Esta ausência de defeitos representa o ajuste adequado da temperatura utilizada ao material encapsulado durante o processo de secagem (ROSENBERG e YOUNG, 1993). Portanto, a boa esfericidade e ausência de cavidades (ou fissuras) indicam a formação de um filme contínuo na parede externa das micropartículas e indicam uma boa eficiência do processo de encapsulação.

Foi observada, adicionalmente, uma tendência de formação de aglomerados das micropartículas menores. No entanto, Walton e Munford (1999), relataram que a aglomeração de partículas é um problema comumente encontrado tanto durante os processos de encapsulamento quanto durante a etapa de preparo das amostras, envolvendo a aderência irreversível de microcápsulas. Este problema pode ser relacionado à natureza higroscópica dos agentes encapsulantes (ZHANG, PING e XIAO, 2000).

Muitas das propriedades de um sistema microencapsulado resultam da sua estrutura. Retenção e proteção em um produto microencapsulado, estão relacionadas com a porosidade e o grau de integridade de microcápsulas (ROSENBERG et al, 1990). Pode-se dizer que quanto mais intacta for a parede das microesferas, mais eficiente foi o processo de microencapsulação.

De acordo com Sheu et al (1998) as microcápsulas secas por pulverização com o material de parede constituído por polissacarídeos apresentam superfície dentadas. Esta geometria foi atribuída pelos autores a efeitos de parede, composição do agente, parâmetros do processo de atomização e secagem. A evaporação em estágios iniciais de secagem favorece a formação de uma morfologia irregular, devido ao aumento instantâneo da viscosidade associada às altas taxas de secagem.

5.2.4 Composição da fração volátil dos encapsulados

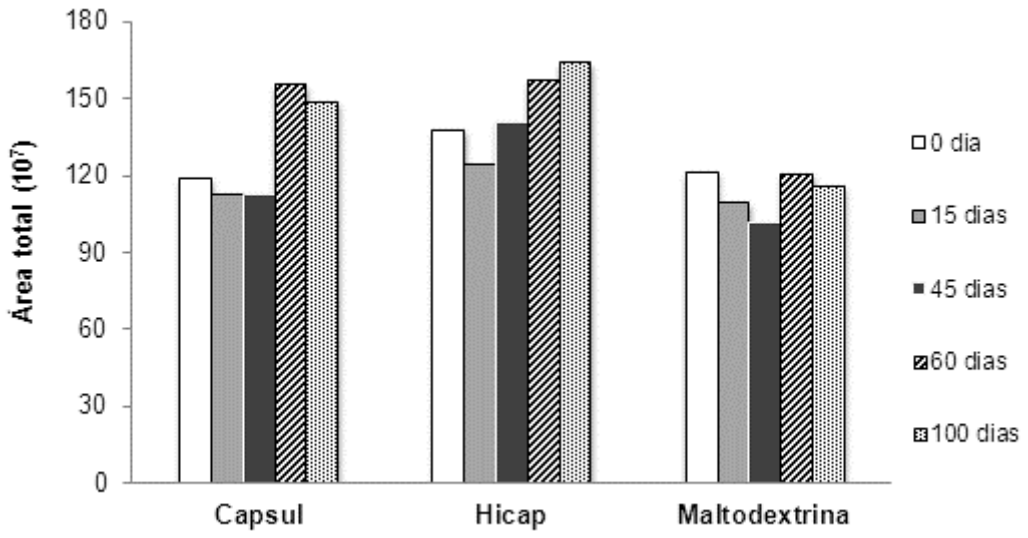
As análises dos compostos voláteis das microcápsulas, com diferentes materiais de parede, foram conduzidas no tempo 0 (t0) e após 15 dias (t15), 45 dias (t45), 60 dias (t60) e 100 dias (t100). Na **Tabela 5** (página 62) estão indicados os compostos identificados por MEFS-CG/EM, no período de cem dias. Os dados apresentados são a média de todas as réplicas correspondentes à área cromatográfica de cada pico. Foi identificado um total de 38 compostos.

Na **Figura 15** ilustra-se a evolução da composição volátil estimada em função da área total registrada no período de armazenamento dos pós (0, 15, 45, 60 e 100 dias). Os valores oscilaram ao longo do período avaliado, no entanto não apresentaram variações significativas entre si ($p<0,05$).

Embora uma principal desvantagem do uso da maltodextrina seja a baixa retenção de compostos voláteis durante a secagem por atomização (BUFFO e REINECCIUS, 2000), alguns autores reportam um bom potencial na preservação dos ingredientes do núcleo, pois reduz os mecanismos de oxidação e, adicionalmente, confere maior estabilidade física à matriz da parede (ANANDARAMAN e REINECCIUS, 1986; RÉ, 1998; BAE e LEE, 2008). Este agente promove uma secagem uniforme, evitando a formação de regiões de aquecimento excessivo, responsáveis pela degradação térmica (KING, KIECKBUSCH e GREENWALD, 1984).

No caso em estudo, a retenção de substâncias voláteis por até 100 dias, indicou uma uniformidade do processo de desidratação por *spray drying*. Neste caso, a perda de água na superfície das microcápsulas ocorreu principalmente por equilíbrio termodinâmico entre a corrente de ar quente e as micro-gotículas líquidas, a umidade crítica foi atingida rapidamente, preservando os compostos voláteis presentes no núcleo, com consequente formação de microcápsulas com elevada estabilidade. Müller (2011) em experimentos realizados para encapsulação do óleo essencial de laranja por *spray dryer*, utilizando maltodextrina e Capsul®, alcançaram também elevada eficiência de encapsulação. Segundo o autor, as concentrações de óleo essencial permaneceram estáveis, mesmo após 10 meses de armazenamento.

Figura 15. Áreas cromatográficas totais dos compostos voláteis dos encapsulados Capsul®, HICAP® e Maltodextrina ao longo de 100 dias de armazenamento.



Fonte: Dados de pesquisa.

Tabela 5. Área cromatográfica ($x10^7$) dos compostos voláteis identificados em amostras encapsuladas com diferentes agentes carreadores a 20% de Capsul®, Hicap® e Maltodextrina, pela técnica de *headspace*-MEFS-CG-EM ao longo de cem dias de armazenamento (t-0, t-15, t-45, t-60 e t-100).

	Composto	**Efluente**	**Capsul®**					**HiCap®**					**Maltodextrina**				
			t-0	**t-15**	**t-45**	**t-60**	**t100**	**t-0**	**t-15**	**t-45**	**t-60**	**t100**	**t-0**	**t-15**	**t-45**	**t-60**	**t100**
1	4-metil tiazol	0,6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2	furfural	63,0	34,0	32,0	30,9	35,6	34,2	32,2	30,9	29,1	33,1	34,0	27,1	27,0	25,1	30,9	30,4
3	furfuril álcooll	7,8	6,4	6,3	6,0	6,7	5,9	7,6	7,3	6,2	6,4	6,5	6,9	7,5	6,4	6,1	6,4
4	benzaldeido	6,5	2,4	2,3	2,1	2,1	2,7	1,5	1,4	1,4	1,9	1,8	0,7	0,7	0,8	0,8	0,8
5	5-metil-furfural	31,5	18,3	17,1	16,4	23,3	21,4	17,6	16,5	15,9	22,8	23,5	16,9	16,0	14,1	21,5	2nd
6	furfuril acetato	56,0	21,5	21,0	21,9	26,5	25,3	27,7	24,2	23,7	33,3	33,7	14,2	12,6	13,6	18,2	18,6
7	2-formil-1-metilpirrol	5,3	5,2	4,6	4,9	3,8	4,8	5,5	5,1	4,7	4,0	3,3	4,8	3,7	3,3	3,5	3,5
8	2-acetilpiridina	1,8	0,6	0,6	0,6	0,9	nd	1,1	0,9	0,8	nd	1,4	nd	nd	nd	nd	nd
9	5-metil-2-acetilfurano	1,8	1,4	1,1	1,4	1,5	1,3	1,4	1,1	1,2	1,4	1,3	1,8	0,9	1,1	1,4	1,2
10	1-etil-2-formil pirrol	3,0	1,1	1,0	1,3	1,1	1,1	1,1	0,8	0,8	1,0	1,0	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4
11	2-metil-fenol	2,6	nd	nd	nd	nd	nd	1,9	1,0	1,1	nd	nd	2,1	1,6	1,4	nd	nd
12	3-etil-2,5-dimetil-pirazina	11,6	6,9	6,4	6,6	7,7	7,4	9,0	8,2	8,4	9,4	9,8	8,3	6,9	6,3	6,8	6,8
13	guaiacol	nd	nd	nd	nd	14,0	13,3	nd	nd	14,4	14,2	15,1	15,8	14,0	11,4	12,0	10,7
14	2,4-dimetilciclopent-4-ene-1,3-diona	4,7	nd	nd	nd	nd	nd	1,7	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
15	2-acetil-4-metiltiazol	nd	0,7	0,6	0,8	1,0	1,3	0,7	nd	0,7	0,9	0,9	nd	nd	nd	nd	nd
16	2-butil-3-metilpirazina	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,5	0,6	1,4	0,7	nd	nd	nd	nd	nd	nd
17	5-metil-6,7-dihidro-(5H)-ciclopentapirazina	nd	nd	nd	nd	1,2	1,5	nd	0,7	1,5	1,0	1,8	1,4	1,3	1,2	1,1	1,2
18	2-decanona	nd	nd	nd	nd	7,4	7,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
19	2,6-dietil-3-metilpirazina	nd	nd	nd	nd	nd	nd	5,1	4,5	5,2	4,7	5,0	2,1	2,0	2,8	2,7	2,1
20	metil salicilato	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,1	2,6	2,9	nd	4,5	1,9	1,4	1,2	1,4	1,1
21	2,5-dimetil-3-isobutilpirazina	nd	nd	nd	nd	1,0	1,0	nd	nd	nd	0,5	0,6	nd	nd	nd	nd	nd
22	dodecano	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,8	1,2	1,3	1,3	1,1

Continuação da tabela

23	ácido butanoíco 3-metil-, 2-furanolmetil éster	4,1	1,0	0,9	0,6	0,6	0,5	1,1	1,0	0,9	0,9	0,5	nd	nd	nd	nd	nd
24	2-isoamil-6-metilpirazina	5,6	1,2	1,1	1,3	1,4	1,4	1,2	1,1	1,1	1,2	1,2	0,8	0,6	0,6	0,6	0,6
25	etil salicilato	2,1	nd	nd	nd	nd	nd	0,5	0,4	nd	0,3	0,3	nd	nd	nd	nd	nd
26	2-fenil-2-butenal	3,5	1,3	1,2	1,4	nd	nd	1,1	1,0	0,9	1,1	1,0	0,6	0,5	0,5	0,6	0,5
27	4-etilguaiacol	29,3	8,4	7,6	7,9	9,5	8,9	8,0	7,8	7,3	8,6	9,0	6,8	6,1	5,4	6,3	5,8
28	1-isoamil-2-formil pirrol	1,3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
29	difurfurileter	10,3	1,6	1,3	1,6	1,9	1,8	1,5	1,8	1,5	1,9	1,9	1,2	1,0	1,0	1,1	0,9
30	4-vinil-2-metoxi-fenol	16,5	3,8	4,2	3,8	4,2	4,0	3,7	4,4	4,0	4,6	4,5	3,8	3,6	3,2	3,4	3,0
31	2,5-dimetil-3-isoamilpirazina	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
32	4-vinil-1,2-dimetoxibenzeno	1,1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
33	3-metil-tridecano,	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,5	nd	nd	nd	nd
34	beta-damascenona	1,3	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,3	0,4	0,3	0,9	0,5	0,6	0,6	0,6
35	tetradecano	nd	1,5	1,5	1,6	2,3	2,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
36	pentadecano	nd	0,4	0,3	0,5	0,5	0,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
37	7-hexadeceno	nd	0,4	0,3	0,4	0,5	0,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
38	4-nonilfenol	nd	0,2	0,4	0,3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	Nd
	Área total cromatográfica (x10^{8})	11,86	11,86	11,25	11,26	15,52	14,87	13,77	12,38	14,09	15,67	16,38	12,12	10,95	10,16	12,05	11,57

n.d.: não detectado; *Co-injeção de padrão; [2] Índice de Retenção (IR) em coluna capilar HP-5 (5%-difenil-95%-dimetilpolisiloxano); t0 – tempo zero de armazenamento; t15 – tempo de 15 dias; t45 – tempo de 45 dias; t60 – tempo de 60 dias; t100 – tempo de 100 dias.

Fonte: Dados de pesquisa.

5.2.5 Análise de componentes principais dos encapsulados

Para verificar o agrupamento das amostras ao longo dos 100 dias de armazenamento à temperatura ambiente, foi conduzida uma análise por componentes principais (ACP) aos resultados obtidos para os agentes encapsulantes Capsul®, Hicap® e Maltodextrina (**Figura 16, 17 e 18**, respectivamente).

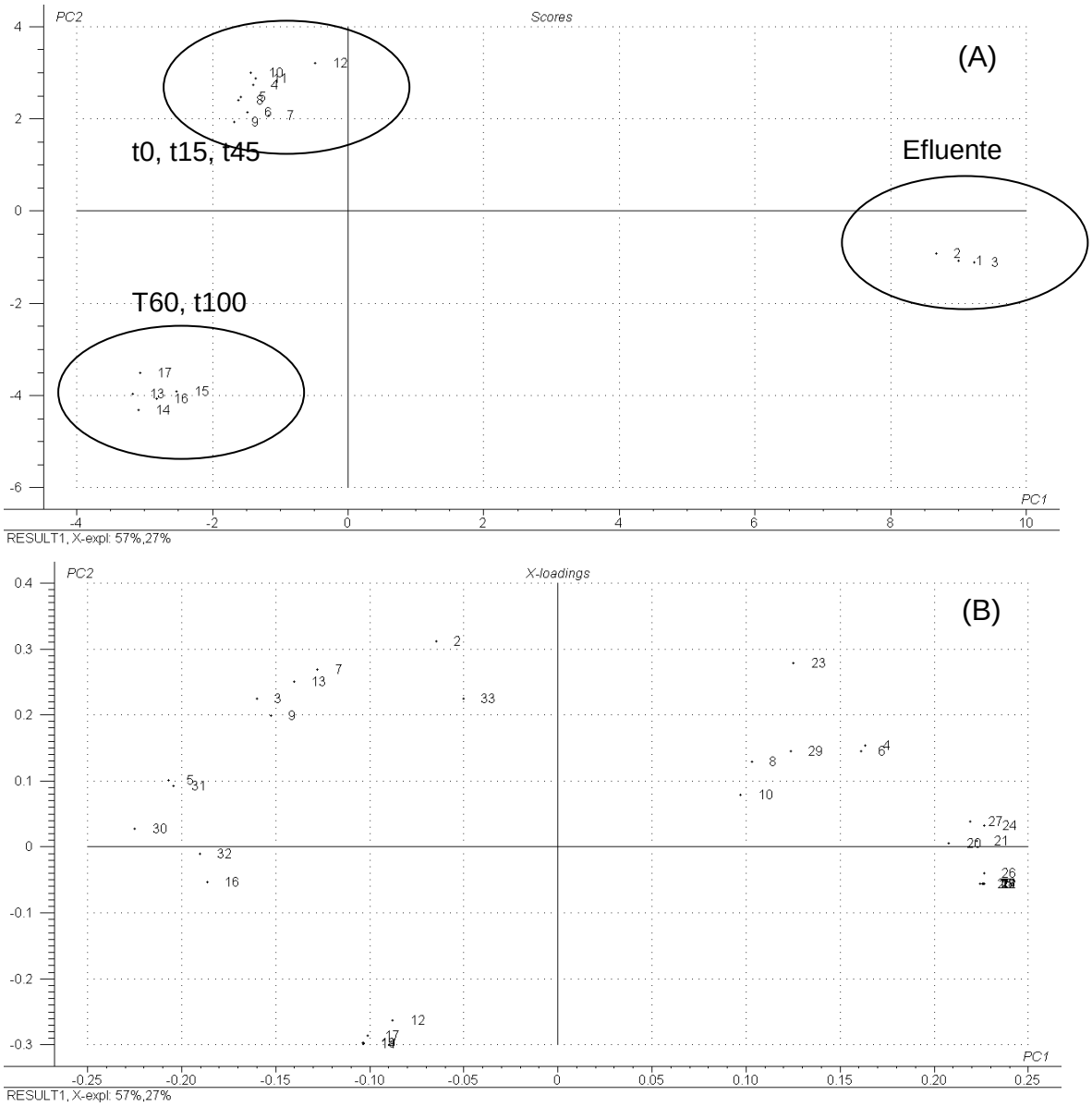
Como desejado, a ACP permitiu separar os encapsulados ao longo do tempo de armazenamento, do efluente aquoso, indicando uma diferença estatisticamente significativa na estabilidade das microcápsulas se comparada com a matriz inicial, confirmando o potencial desta técnica na preservação dos compostos de aroma.

Na **figura 16-A**, ilustra-se gráficamente a projeção dos dados obtidos para as amostras encapsuladas com Capsul® 20%. A análise de componentes principais mostrou que a variância total dos dados experimentais pode ser descrita com significância de 84%, para dois componentes principais.

Ao se analisar o primeiro componente principal, CP1, que reproduz 57% da variabilidade entre as amostras, observa-se três grupos distintos: i- efluente aquoso (matriz inicial), ii- encapsulado com Capsul® nos tempos 0, 15 e 45 dias de armazenamento e iii- demais encapsulados após 60 e 100 dias de armazenamento. Para esta análise foram utilizados 32 picos correspondentes aos compostos voláteis identificados (**Tabela 5**, página 62**)**.

Os números indicados na **figura 16-B** representam as variáveis (compostos voláteis) das amostras. Cada ponto corresponde ao valor médio das replicas da área cromatográfica de cada composto de aroma. Alguns compostos identificados nos pós são mencionados na literatura como odorantes de impacto do café torrado, que são: 4-vinil-2-metoxi, Beta-damascenona.

Figura 16. Análise de Componentes Principais das áreas normalizadas dos compostos identificados, nos cinco pontos representando o tempo em dias de armazenamento (t-0, t-15, t-45, t-60 e t-100) a temperatura ambiente, para o agentes encapsulantes Capsul®. (A) coordenadas factoriais, (B) contribuições factoriais.



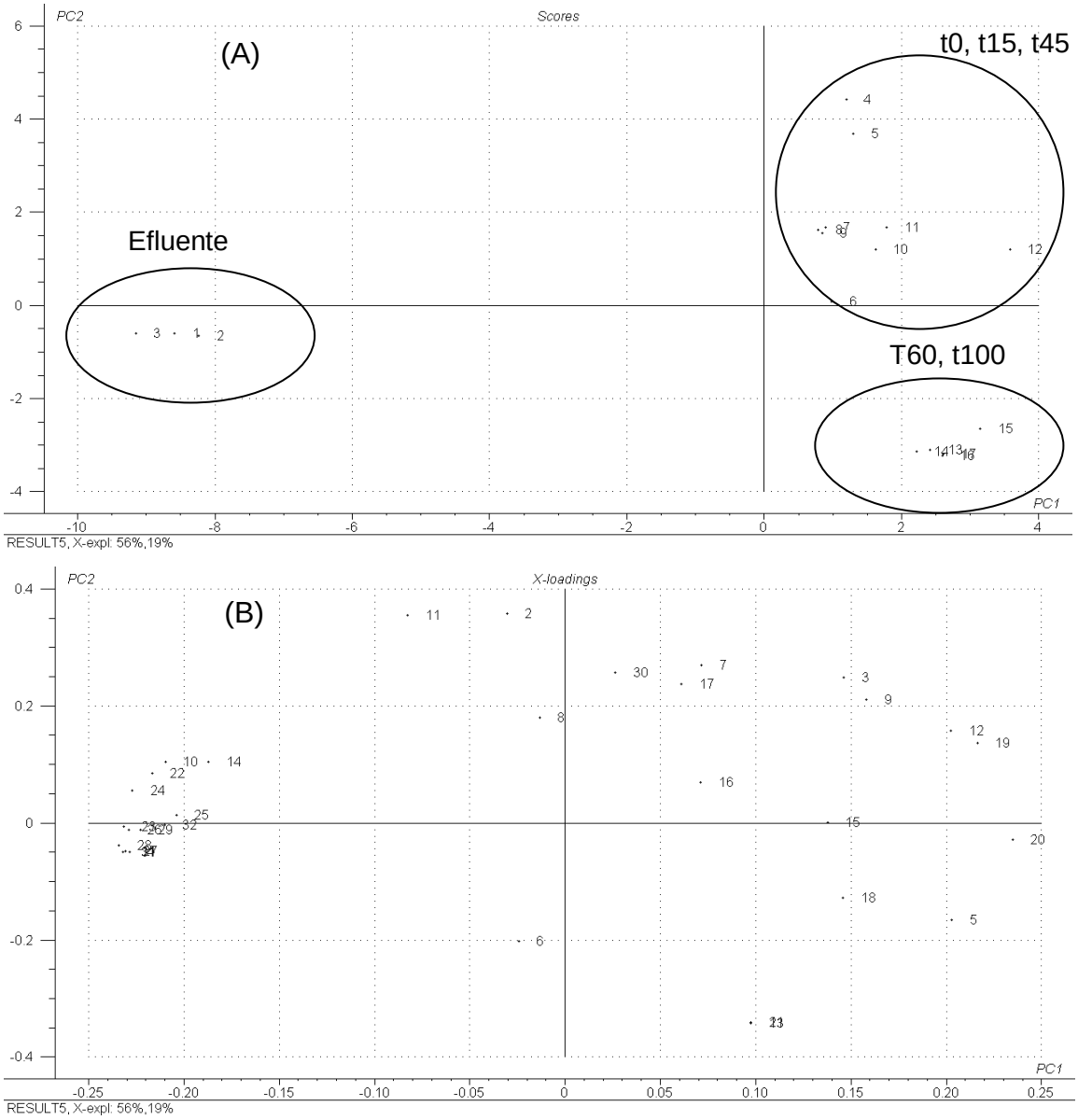
Fonte: Dados de pesquisa.

O gráfico indicou que a variabilidade dos pontos foi grande no componente 2. Foi possível, ainda, distinguir três grupos de dados. Foram discriminados o efluente aquoso e as microcápsulas contendo Capsul®, nos diferentes tempos de armazenamento. Um agrupamento de dados representa os pontos 0, 15 e 45 dias, e o outro agrupa os dados após 60 e 100 dias.

Pode-se verificar, adicionalmente, que a dispersão das amostras foi alta. No entanto, há tendência de agrupamento, de acordo com as características das mesmas. Pode-se afirmar, neste caso, que não houve mudanças significativas entre as amostras até 45 dias de armazenamento. No entanto, a partir de 45 dias já se pode registrar mudanças significativas na composição química das amostras, que discriminam as substâncias no CP2.

No gráfico de escores e pesos, apresentado na **Figura 17** constata-se uma tendência de agrupamento das amostras ao longo do CP1, que explicou 56% da variância total dos picos enquanto o CP2 representou 19%. Representando 75% da variação total, para o agente encapsulante Hicap®.

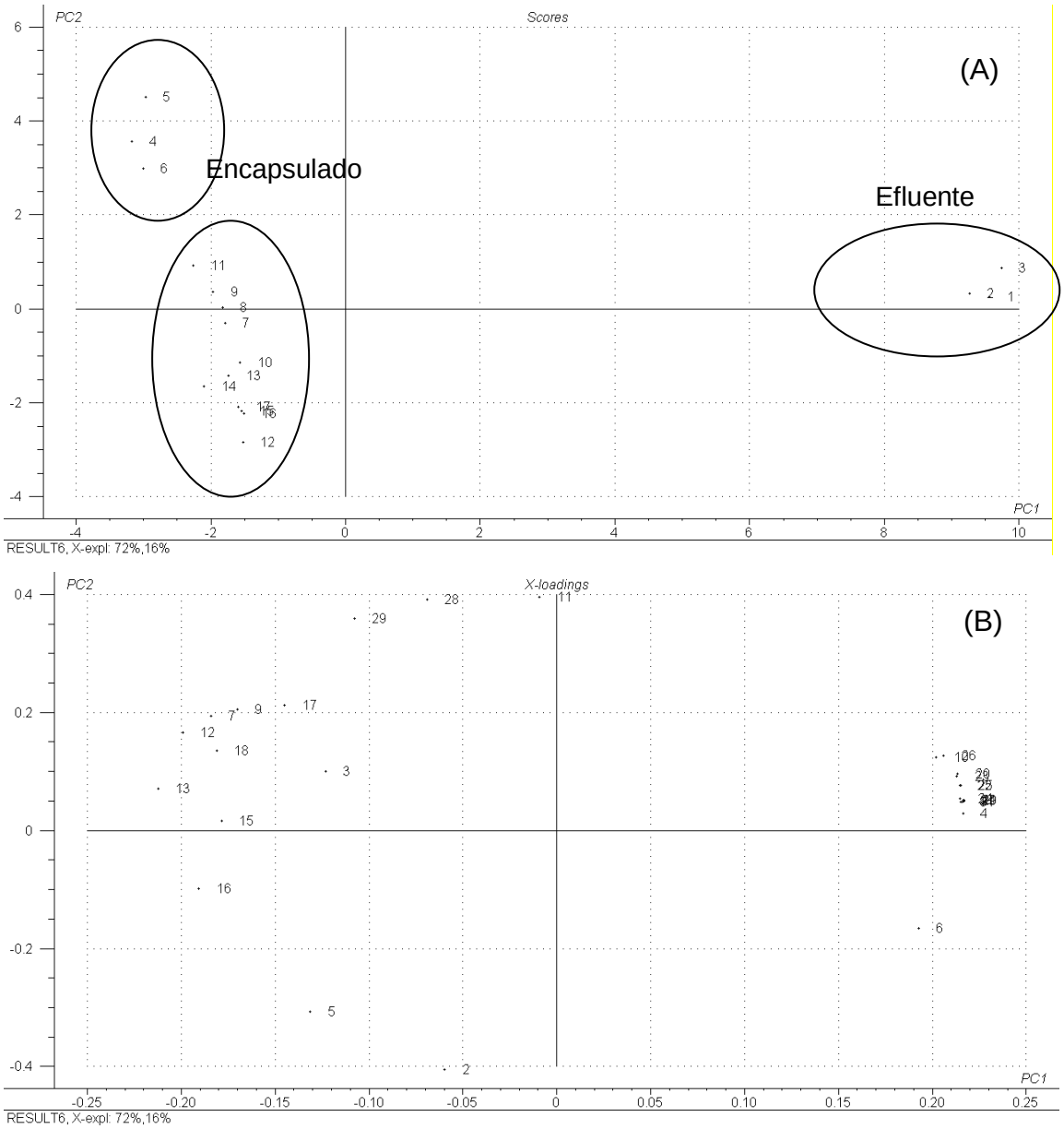
Figura 17. Análise de Componentes Principais das áreas normalizadas dos compostos identificados, nos cinco pontos representando o tempo em dias de armazenamento (t-0, t-15, t-30, t-60 e t-100) a temperatura ambiente, para o agente encapsulante HICAP®. (A) coordenadas factoriais, (B) contribuições factoriais.



Fonte: Dados de pesquisa.

A representação gráfica da projeção do encapsulante maltodextrina (**figura 18**) indicou que os CPs 1 e 2 explicam 88% da variação total.

Figura 18. Análise de Componentes Principais das áreas normalizadas dos compostos identificados, nos cinco pontos representando o tempo em dias de armazenamento (t-0, t-15, t-30, t-60 e t-100) a temperatura ambiente, para o agente encapsulante Maltodextrina. Gráfico de *scores* (A) e *loadings* (B).



Fonte: Dados de pesquisa.

A maior parte das variações ocorridas entre as amostras foi explicado pelo CP1, no entanto quando associada a CP2 observou-se que as duas componentes

explicaram 88% das informações contidas nos valores médios das variáveis. Observa-se, ainda, que houve uma discriminação entre as amostras analisadas resultando dois grupos: i- representando o efluente aquoso e ii- os encapsulados em diferentes tempos de armazenamento.

No CP2 há uma discriminação do tempo zero (t0) e os demais tempos avaliados, indicando que a composição volátil do encapsulado com Maltodextrina sofreu alterações significativas com o tempo de armazenamento, ou seja, não permaneceu estável como observado para os demais agentes de parede avaliados neste estudo.

6. CONCLUSÕES

As pirazinas, furanos, cetonas e tiazóis foram os constituintes voláteis majoritários no efluente aquoso da indústria brasileira de café solúvel avaliada. Devido à presença de compostos voláteis de impacto para o aroma do café, a concentração por membranas do efluente aquoso apresentou potencial técnico para obtenção de produtos de interesse da indústria de alimentos visando, em particular, sua aplicação, como ingrediente funcional, no processamento do café solúvel. Além disso, estes compostos poderão ser aplicados nas indústrias cosméticas e de fragrância.

A técnica de pervaporação em escala laboratorial, utilizando membrana de PDMS, permitiu uma concentração dos compostos de aroma característicos de café torrado. A melhor condição de processo, no que diz respeito aos compostos concentrados, foi registrada a 35 ºC.

Durante o processo de encapsulação por *spray drying*, a alta temperatura do ar de entrada favoreceu a rápida formação de uma membrana semipermeável na superfície das micropartículas, no entanto, não suficiente para promover a degradação dos constituintes termosensíveis.

O rendimento em *spray dryer* laboratorial foi reduzido devido às perdas nas paredes de equipamento, onde o material que fica aderido às mesmas não pode ser totalmente recuperado. Este rendimento poder ser melhorado quando se opera em sistema contínuo e em grande escala.

A viscosidade das emulsões, preparadas com os agentes encapsulantes e aplicados nas concentrações indicadas, tornou o processo mais eficiente e evitou a coalescência das micro-partículas líquidas. Os produtos formulados em diferentes condições operacionais apresentaram características semelhantes quanto à sua composição volátil. No entanto, quando avaliada a estabilidade destes voláteis ao longo de cem dias, o Hicap® e Capsul apresentaram resultados mais satisfatórios se comparados com a emulsão contendo Maltodextrina como material de parede.

Quando encapsulado com Hicap® e Capsul® as microcápsulas apresentaram alta estabilidade dos compostos voláteis, durante 45 dias, se

armazenados em temperatura ambiente. Entretanto, o Capsul® é o material de parede mais recomendado para o processo combinado, pois consome menos energia na etapa de aspersão.

Portanto, as técnicas de pervaporação, para remoção parcial de água do efluente aquoso, associada à técnica de micro encapsulamento por *spray dryer* tem grande potencial para recuperar compostos de interesse industrial.

REFERÊNCIAS

ABIC. **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO CAFÉ**. Disponível em: <http://www.abic.com.br/>. Acesso em: janeiro, 2014.

ABURTO, L. C.; TAVARES, D. Q.; MARTUCCI, E. T. Microencapsulação de óleo essencial de laranja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, n. 1, p. 45-48,1998.

AMSTALDEN, L. C.; LEITE, F.; MENEZES, H. C. Identificação e quantificação de voláteis de café através de cromatografia gasosa de alta resolução/espectrometria de massas empregando um amostrador automático de '*headspace'*. **Ciênc. Tecnol. Aliment**., Campinas, v.21, n.1, p.123-128, 2001.

ANANDARAMAN, S.; REINECCIUS, G.A. Stability of encapsulated orange peel oil. **Food Technology,** v.40, p.88-93, 1986.

ARRUDA, N.P.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M.; FREITAS, S.P.; COURI, S.; BIZZO, H.R. Discriminação entre estádios de maturação e tipos de processamento de pós-colheita de cafés arábica por microextração em fase sólida e análise de componentes principais. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 5, p. 819-824, 2011.

ASCHERI, D.P.R. **Seleção de material de parede para microencapsulação de óleo essencial de laranja através da secagem por atomização.** Tese de Doutorado, Unicamp, 1997.

ASCHERI, D. P. R.; MARQUEZ, M. O. M.; MARTUCCI, E. T., Microencapsulação de óleo essencial de laranja: seleção de material de parede. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, n. 23, p. 1-6, 2003.

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, p. 349-354, 2007.

ASSIS, A. V. R.; SARAIVA, S. H.; MATTA, V. M da ; BIZZO, H. R ; CABRAL, L. M. C. . Recuperação dos componentes do aroma da bebida de café por pervaporação. **Bol. Soc. Brás. Ciên. e Tecn. Alim.**, v. 21, p. 1-10, 2009.

AZEREDO, H.M.C. Encapsulação: aplicação à tecnologia de alimentos. **Alim. Nutr** , v. 16, p.89-97, 2005.

BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. Second edition. Califórnia: John Wiley e Sons, 2004.

BASSOLI, D.G. **Impacto aromático dos compostos voláteis do café solúvel: uma abordagem analítica e sensorial.** 2006. 238f. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos)-Universidade Estadual de Londrina. Londrina, PR, 2006.

BAUDOT, A; MARIN, M. Dairy aroma recovery by pervaporation. **Journal of Membrane Science,** New York, 120:207–220, 1996.

BERGER, J., et al. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 57, n.1, p. 19-34, 2004.

BE MILLER, J.N., WHISTLER, R.L. Carbohydrates. In: FENNEMA, O.R. **Food Chemistry.**3ed. Cap 4, p.157-224, 1996.

BICCHI, C. P.; PANERO, O. M.; PELLEGRINO, G. M.; VANNI, A. C. Characterization of roasted coffee and coffee beverages by solid phase microextration-gas chromatography and principal component analysis. Journal Agric. Food Chem. v. 45, p. 4680-4686, 1997.

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

BORGES, S. V. et al. Jugo de frutas tropicales deshidratados por secagem por atomización. **Alimentaria**, Bogotá, v.2, n.334, p.125-130, 2002.

BRAILE, P.M. e CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. São Paulo, CETESB, 1993.

BREZOVÁ, V.; ŠLEBODOVA, A.; STAŠKO, A. Coffee as a source of antioxidants: An EPR study. **Food Chemistry**, 114, 859–868, 2009.

BROOKS, PR; LIVINGSTONE AG. Aqueous-Aqueous Extraction of Organic Pollutants through Tubular Silicone Rubber Membranes, **Journal of Membrane Science**, 104(1-2): 119-139, 1995.

BUFFO, R.; REINECCIUS, G.A. Optimization of gum acacia/modified starches/maltodextrin blends for the spray drying of flavours. **Perfumer and Flavorist,** v.25, n.1, p.37-49, 2000.

BUZZINI, P.; MARTINI, A.; PAGNONI, U.M.; DAVOLI, P. Production of flavoured volatile organic compounds (VOCs) by *Candida oleophila* GK10 – Optimisation using factorial design and response surface analysis. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 33, p. 668-675, 2003.

CANO-CHAUCA, M.; STRINGHETA, P. C.; RAMOS, A. M.; CAL-VIDAL, J. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.5, n.4, p.420-428, 2005.

CARDELLO, H.M.A.B., CELESTINO, E.M. Enccapsulação de aromas e sabores: utilização de amidos como agentes encapsulantes. **Bol. SBCTA**, 30(2): 166-171, jul/dez 1996.

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

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

CASANI, S.; KNOCHEL, S. Aplication of HACCP to water reuse in the food industry. **Food Control**, v. 13, n.4/5, p.315-327, 2002.

CASANI, S.; ROUBANY, M.; KNOCHEL, S. A. Discussion paper on challenger and limitations to water reuse and hygiene in the food industry. **Water Research**, v. 39, p. 1134-1146, 2004.

CASSANO, A.; FRIGOLI, A.; TAGARELLI, A.; SINDONA, G.; DRIOLI, E, Integrated membrane process for the production of highly nutritional kiwifruit juice. **Desalination**, v.189, p. 21-30, 2006.

CASTILLO, M. D.; GORDON, M. H. e AMES, J. M. Peroxyl radical-scavenging activity of coffee brews. **European Food Research and Technology**, 221, 471–477, 2005.

CASTRO, J. P. **Caracterização do extrato etanólico da borra de café expresso comercializado em cápsulas**. Dissertação, UFRJ, EQ, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2013.

CAVALCANTE, R. M.; FARIA, R.M.B. ; SILVA, S.M.C. ; FREITAS, S. P. Extraction of Coffee Oil Using Ethanol as Solvent: Kinetic Study. In: **22 International Conference on Coffee Science**. ASIC 2008. Campinas, v. 1. p. 1-4, 2008.

CAVALCANTI, J.E.W. **Manual de tratamento de efluentes industriais**. 1ª edição. São Paulo, SP: Engenho Editora Técnica, 2009.

CAVEN-QUANTRILL, D.J.; BUGLASS, A.J Comparison of micro-scale simultaneous distillation-extraction and stir bar sorptive extraction for the determination of volatile organic constituents of grape juice. **Journal of Chromatography** A, 1117:121, 2006.

CECAFÉ (Conselho dos Exportadores de Café do Brasil). Disponível em: <http://www.cecafe.com.br>. Acesso em agosto de 2014.

CHRONAKIS, I.S. On the molecular characteristics, compositional properties, and structural-functional mechanisms of maltodextrinas: a review. **Critical Reviews in Food Science,** v.38, n. 7, p.599-637, 1998.

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

CLARKE, R.J.; MACRAE, R. **Coffee and Chemistry**. London-New York: Elsevier Applied Science Publishers, 305p, 1985.

CONSTANT, P.B.L. **Microencapsulação de bixina: agentes encapsulantes, avaliação da qualidade e aplicações.** Dissertação de mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Viçosa-MG, UFV, 1999.

CONSTANT, P. B. L., STRINGHETA, P. C., Microencapsulação de Ingredientes Alimentícios. **Bol. SBCTA**, 36 (1), 12-18, 2002.

COSTA, J. M. G. **Eficiência de diferentes encapsulantes e condições operacionais de secagem por atomização na produção e aplicação de micropartículas de bioaroma de queijo suíço**. Tese de doutorado. Lavras: UFLA, 2013.

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

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

CZERNY, M.; WAGNER, R.; GROSCH, W. Detection. of odor-active ethenylalkylpy-. razines in roasted coffee. **J Agric Food Chem**, 44, p.3268-3272, 1996.

DAGLIA, M.; RACCHI, M.; PAPETTI, A.; LANNI, C.; GOVONI, S.; GAZZANI, G. In vitro and ex vivo antihydroxyl radical activity of green and roasted coffee. **J. Agric. Food Chem**., 52, 1700–1704, 2004.

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

DIBAN, N.; RUIZ, G.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. Granular activated carbon for the recovery of the main pear aroma compound: Viability and kinetic modeling of ethyl-2,4-decadienoate adsorption. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 1259–1266, 2007.

DIMITRIOS, B. Sources of natural phenolic antioxidants. **Trends Food Scien. Techn.,** 17, 505–512, 2006.

FARAH, A.; MONTEIRO, M.; DONANGELO, C. M.; LAFAY, S. Chlorogenic acids from Green coffee extract are highly bioavaliable in humans. **J. of Nutricion**, 138, nº 12, 2309-2315, 2008.

FERREIRA, S.C.L., DIAS, A.R., PESSOA, F.L.P. Conservação e reuso de águas usando o método Diagrama de Fontes de Água para processos em batelada: estudo de casos. **Revista Ambiente e Água**, 7 (1), 182-203, 2012.

FIGUEREDO, R.M.F. **Caracterização Físico-Química do suco e pó de acerola (*Malpighia punicifolia, L.)***. Tese de Doutorado, Unicamp, 1998.

FINCH, C.A. Microencapsulation. In: ELVERS, B.; HAWKINS, S.; SCHULZ, G. **Olmann's encyclopedia of industrial chemistry.** 5 ed. Neinhene: VCH Verlagsgesell-shaft, 1990.

FINOTELLI, P. V. **Microencapsulação de vitamina antioxidante.** Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.

FISHER, N.; HAMMERSCHMIDT, F. J.; BUNKE, E. J. A contribution to the analysis

of the flavor of cupuaçu fruit (*Theobroma grandilorum* Spreng.). **Fruit Processing**, v. 3, p. 61-65, 1995.

FLAMENT, I. **Coffee flavor chemistry**. J. Wily e Sons: Londres, 2002.

FLAVORNET. Disponível em: www.flavornet.com Acesso em: abr., 2013.

FRANÇA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; VITORINO, M. D.. Efeito da taxa de aquecimento da evolução da perda de massa e teor de umidade de grãos de café durante a torra. **Revista Brasileira de Armazenamento**: **Especial Café**, v. 2, p. 37-47, 2002.

FREITAS, A.M.C.; PARREIRA, C.; VILAS-BOAS, L. Comparasion of two SPME fibers for differentiation of coffee by analysis of volatile compounds. **Chromatographia**, 54, nº9/10, 2001.

FREITAS, S. P.; LAGO, R. C. A.. Equilibrium Data for the Extraction of Coffee and Sunflower Oils with Ethanol. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 10, p. 1-7, 2007.

GANES, J. Soluble sector set for resurgence. **Coffee e Cocoa Internacional**, v. 31, n. 4, p. 45-50, 2004.

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

GONZALEZ-RIOS, O.; SUAREZ-QUIROZ, M. L.; BOULANGER, R.; BAREL, M.; GUYOT, B.; GUIRAUD, J.P.; SCHORR-GALINDO, S. Impact of ‘ecological’ post-harvest processing on coffee aroma: II. Roasted coffee. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.20, p. 297-307, 2007.

GOUBET, I.; LE QUERE, J.L.; VOILLEY, A. Retention of aroma compounds by carbohydrates: influence of their physicochemical characteristics and of their physical state. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** v.48, n.5, p.1981-1990, 1998.

GOULA, A.M.; ADAMOPOULOS, K.G. Spray drying of tomato pulp in dehumidified air: II. The effect on powder properties. **Journal of Food Engineering**, 66 p., 35–42, 2005.

GOUVEIA, F. Indústria de alimentos: no caminho da inovação e de novos produtos. **Inovação Uniemp**, Campinas, v. 2, n. 5, Dez. 2006.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro, E-papers, 2006.

HORST, B. L. **Microencapsulação do corante natural antocianina em matriz polimérica de quitosana e quitosana/alginato através das técnicas de impregnação, coacervação e *spray drying***. Dissertação de Mestrado, UFSC, Florionópolis, 2009.

HWANG, H. I,; HARTMAN, T. G. e HO, C. **J. Agric. Food Chem.**, 43,2917, 1995.

IBÁÑEZ, E.; LÓPEZ-SEBASTIÁN, S.; RAMOS, E.; TABERA, J.; REGLERO, G. Analysis of volatile fruit components by headspace solid-phase microextraction. **Food Chemistry**, v. 63, p. 281-286, 1998.

ILLY, A.; VIANI, R. **Espresso Coffee: the science of quality**. 2nd ed., Elsevier Academic Press: London, 2005.

JÚNIOR, A.A.S. **Micropartículas biodegradáveis para liberação prolongada intraocular de fármacos.** Araraquara-SP, UNESP. Dissertação de mestrado. Faculdade de Ciências Farmacêuticas, 2005.

JYOTHI, S.R.I.S; SEETHADEVI, A.; SURIA PRABHA, K.; MUTHUPRASANNA, P.; PAVITRA, P. Microencapsulation: a review. **International Journal Pharma and Bio Sciences**, v.3, p.509-531, 2012.

KARLSSON, H. O. E. e TRÄGÅRDH, G. Applications of pervaporation in food processing – review. **Trends in Food Science e Tecnology**, v.7, p. 78-83, 1996.

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

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

KING, C.J.; KIECKBUSCH, T.G.; GREENWALD, C.G. Food-quality factors in spray drying. In: MUJUMDAR, A.S. **Advances in drying**. Washington: Hemisphere, V.3, p.71-120, 1984.

KONDAMUDI, N.; MOHAPATRA, S. K.; MISRA, M. Spent coffee grounds as a versatile source of green energy. **J. Agric. Food Chem**., *56,* 11757–11760, 2008.

KRISHNAN, S.; BHOSALE, R.; SINGHAL, R.S. Microencapsulation of cardamom oleoresin: Evaluation of blends of gum arabic, maltodextrin and a modified starch as wall materials. **Carbohydrate Polymers,** v.61, p.95-102, 2005.

KY, C. L.; LOUARN, J.; DUSSENT, S.; GUYOT, B.; HAMON, S.; NOIROT, M. Caffeine, trigonelline, chlorogenic acids and sucrose diversity in wild coffee arabica L.; C. canephova P. accessions. **Food Chem**., *75*, 223-230, 2001.

LAGO, R. C. A.; ANTONIASSI, R; et al. **Composição centesimal e de aminoácidos em cafés**. II Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, 2001.

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

LEFFINGWELL e ASSOCIATES. Odor and flavor detection thresholds in water. Disponível em: http://www.leffingwell.com/index.htm. Acesso em maio 2007.

LESLIE, B. Coffee berry extract: The next big thing. **Skin and Aging**, 15, 80–82, 2007.

LIANG, L; DICKSON, JM; JIANG, J; BROOK, MA. Effect of low flow rate on pervaporation of 1,2-dichloroethane with novel polydimethylsiloxane composite membranes, Journal of Membrane Science, 231:71–79, 2004.

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

LÓPEZ-GALILEA, I.; ANDUEZA, S.; di LEONARDO, I.; PAZ DE PENA, M.; e CID, C. Influence of torrefacto roast on antioxidant and pro-oxidant activity of coffee. **Food Chemistry**, 94, 75–80, 2006.

LUCAS, S. e COCERO, M. J. Improvement of soluble coffee aroma using an integrated process of supercritical co2 extraction with selective removal of the pungent volatiles by adsorption on activated carbon. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, vol. 23, nº. 02, p. 197 - 203, 2006.

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

MAIA, L. H. **Microencapsulação de lactoferrina bovina (bLF) por *spray drying***. Tese de doutorado, UFRJ. Rio de Janeiro, 2004.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento: Secretaria de Produção e Agroenergia. **Análise estrutural da cafeicultura brasileira**, 2009.

MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; RÉMÉSY, C.; JIMENEZ, L. Polyphenols: food sources and bioavailability. **Am J Clin Nutr**, 79, 727-747, 2004.

MARCHAL, L.M.; BEEFTINK, H.H.; TRAMPER, J. Towards a rational design of commercial maltodextrins. **Trends in Food Science e Technology**, 10, p.345-355, 1999.

MASTERS, K. Spray drying. In: MUJUMDAR, A.S. **Advances in drying.** V.1. Washington: Hemisphere, p.269-298, 1980.

MATIELLO, J.B. **O café: do cultivo ao consumo.** Coleção do agricultor – grãos. São Paulo: Globo, 320 p., 1991.

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

MEYER, A., HEINONEN, M., e FRANKEL, E. Antioxidant interactions of catechin, cyanidin, caffeic acid, quercertin and ellagic acid on human LDL oxidation. **Food Chemistry**, 61, 71–75, 1998.

MONDELLO, L.; COSTA,R.; TRANCHIDA, P.Q.; DUGO, P.; PRESTI, M.L.; FESTA, S.; FAZIO, A.; DUGO, G. Reliable characterization of coffee bean aroma profiles by automated headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry with the support of a dual-filter mass spectra library. **J. Sep. Sci**. 28, 1101-1109, 2005.

MONTEIRO, M. C., TRUGO, L. C. Determinação de compostos bioativos comerciais de café torrado. **Quim. Nova**, 28, 637– 641, 2005.

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

MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C.; DE MARIA, C. A. B. Componentes voláteis do café torrado. Parte II: Compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. **Química Nova**. v. 23, n.2, p.195-203, 2000.

MÜLLER, P. S. **Microencapsulação de óleo essencial de laranja**. Mestrado em Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal do Paraná, UFPR, 2011.

NATELLA, F.; NARDINI, M.; GRANNETI, I.; DATTILO, C. e SCACCINI, C. Coffee drinking influences plasma antioxidant capacity in humans. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, 50, 6211–6216, 2002.

NATIONAL STARCH FOOD INNOVATION. Encapsulation at work. Disponível em: <http://www.foodinnovation.com>. Acesso em: set., 2013.

NELL, J. Introduction to pervaporation. In: HUANG, R. Y. M. (Org.). **Pervaporation membranes separation processes**. Amsterdam, Holanda: Elsevier Science Publishers, p.1-109, 1991.

NICOLI, M. C.; ANESE, M.; MANZOCCO, L. e LERICI, C. R. Antioxidant properties of coffee brews in relation to the roasting degree. **LWT – Food Science and Technology**, 30, 292–297, 1997.

NILSSON, T.; LARSEN, T.O.; MONTANARELLA, L.; MADSEN, J.O Application of head-space solid-phase microextraction for the analysis of volatile metabolites emitted by *Penicillium* species. **Journal of Microbiological Methods**, v. 25, p. 245-255, 1996.

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

OLIVEIRA, A. **Identificação de compostos voláteis presentes em uma essência natural de café obtida por pervaporação**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

OLSSON, J; TRÄGÅRDH, G. Influence of temperature on membrane permeability during pervaporation aroma recovery. **Separation Science and Technology,** Philadelphia, 34:1643-1648, 1999.

ORMOND, J. G.; DE PAULA, S. R. L.; FILHO, P. F. Café: (Re)Conquista de mercados. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 10, p. 3-56, set. 1999.

PARRAS, P., MARTINEZ-TOME JIMENEZ, A. M., e MURCIA, M. A. Antioxidant capacity of coffees of several origins brewed following three different procedures. **Food Chemistry**, 102, 582–592, 2007.

PELUSIO, F.; NILSSON, T.; MONTANARELL, L; TILIO, R.; LARSEN, B. FACCHETTI, S.; MADSEN, J. **J. Agric. Food Chem**.,v. 43, p. 2138, 1995.

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

PEREIRA, C.C.; BORGES, C. P.; CABRAL, L.M.C.; Membranas compostas para recuperação de compostos voláteis do aroma de sucos de frutas tropicais. In: XVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, Porto Alegre. Anais **XVIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. p. 2139-2142, 2002.

PETER, S. e GROSCH, W. Analysis of roasted coffee powders and brews by gas chromatography-olfactometry of headspace samples. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol**., v.28, p.310-313, 1995.

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

PIMENTA, C. J. **Qualidade de Café**. 1ª ed., Lavras: Editora UFLA, 2003.

RAMALAKSHMI, K.; MOHAN RAO, L. J.; TAKANO-ISHIKAWA, Y.; GOTO, M. Bioactivities of low-grade green coffee and spent coffee in different in vitro model systems. **Food Chemistry**,115, 79–85, 2009.

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

RÉ, M.I. Microencapsulation by spray drying. **Drying Technology**, v.16, n.6, p.1195-1236, 1998.

REINECCIUS, G.A. Carbohydrates for Flavor Encapsulation. **Food Technology**, p.144-146, 1991.

REINECCIUS, G. A. Spray-drying of food flavors. In: RISCH, S. J.; REINECCIUS, G. A. Flavor encapsulation. Washington, DC: ACS, p. 55-66, 1988.

REINECCIUS, G. A. Controlled release techniques in food industry. In: RISH, S. J.; REINECCIUS, G. A. **Encapsulation and controlled release of food ingredients.** Washington, DC: ACS, p. 8-25, 1995.

REINECCIUS, G.A. **Flavor encapsulation. ACS Symposium Series 370**. American Chemical Society, Washington, D.C.-USA, p. 55-66, 1988.

REVISTA CAFEICULTURA. Processamento do Café Solúvel. Disponível em: <http://www.revistacafeicultura.com.br/index.php?tipo=leremat=5937>. Acesso em: 03/04/2013.

RIBEIRO, J.S., AUGUSTO, SALVA TJG, THOMAZIELLO RA, FERREIRA MMC Prediction of sensory properties of Brazilian Arabica roasted coffees by headspace solid phase microextraction-gas chromatography and partial least squares. **Analytica Chimica Acta,** 634:172-179, 2009.

RIBEIRO, A. R. Panorama setorial: o complexo agroindustrial cafeeiro no Brasil. **Revista Análise**, v. VI, n. 11, p. 23-34, 2005.

RIGHETTO, A.M. **Caracterização físico-química e estabilidade de suco de acerola verde microencapsulado por atomização e liofilização**. Tese (Doutorado em Ciência da Nutrição) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 178p.

RISTICEVIC, S; CARASEK, E; PAWLISZYN, J. Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography for geographical origin verification of coffee. **Analytica Chimica Acta**. Louisville, 617:72-84, 2008.

ROBERTS, DD; POLLIEN, P; MILO. C. Solid-phase microextraction method development for headspace analysis of volatile flavour compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Columbus, 48(6):2430-2437, 2000.

ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I.J.; TALMON, Y. Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 38, p.1288-1294, 1990.

ROSENBERG, M.; YOUNG, S. Whey proteins as microencapsulating agents. Microencapsulation of anhydrous milk fat-structure evaluation. **Food Structure**, v.12, p. 31-41, 1993.

ROTHFOS, B. **Coffee Production**. 2nd ed. Hamburg, Germany: Wunsch-Druck GmbH, p. 13-42, 1985.

SAES, M. S. M.; NAKAZONE, D. **Estudo da competitividade de cadeias integradas no Brasil: impactos das zonas de livre comércio**. Cadeia: Café. Campinas: UNICAMP-IE-NEIT/MDIC, 2002.

SAES, M. S. M; NISHIJIMA, M. Drawback para o café solúvel brasileiro: Uma análise de mercado. **Revista da Economia Mackenzie**. v. 5, n. 5, 2007.

SANZ, C.; ANSORENA, D.; BELLO, J.; CID, C. Optimizing headspace temperature and time sampling for identification of volatile compounds in ground roasted arabica coffee. **J. Agric. Food. Chem**., 49, 1364-1369, 2001.

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

SCALBERT, A.; MANACH, C.; MORAND, C.; RÉMÉSY, C.; JIMENEZ, L. Dietary polyphenols and the prevention of diseases. **Crit Rev Food Sci**, 45, 287-306, 2005.

SCHMITT, C.; SANCHES, C.; DESORBRY-BANON, S.; HARDY, J. Structure and technofuncional properties of protein-polysacchariedes complexes: a review. **Crit Rev Food Sci Nutrit**, v.38, n.8, p.689-753, 1998.

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

SEMMELROCH, P.; GROSCH, W. Study on character impact odorants of coffee brews. **J. Agric. Food Chem**.. v.44, n.2, p.537-543, 1996.

SHAHIDI, F.; HAN, X.Q. Encapsulation of food ingredients. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 33, n.6, p.501-547, 1993.

SHEPHERD, A.; HABERT, A. C.; BORGES, C. P. Hollow fibre modules for orange juice aroma recovery using pervaporation. **Desalination**, v.148, p.111-114, 2002.

SILVA, C.; RIBEIRO, A.; FERREIRA, D.; VEIGA, F. Administração oral de peptídeos e proteínas: II. Aplicação de métodos de microencapsulação. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 39, n. 1 São Paulo, 2003.

SILVA, G. O.; TAKIZAWA, F. F.; PEDROSO, R. A.; FRANCO, C. M. L.; LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas de amidos

modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos,** v. 26, n. 1, p. 188 – 197, 2006**.**

SILVA, M. A.; NEBRA, S. A.; SILVA, M. J. M.; SANCHEZ, C. G. The use of biomass residues in the brazilian soluble coffee industry. **Biomass Bioenergy**, *14*, 457-467, 1998.

SILVA, N.K da; CORNEJO, F.E.P.; GOMES, F.S.; PONTES, S.M.; MATTA, V.M. da; FREITAS S.P. Influence of shell material on vitamin C content, total phenolic compounds, sorption isotherms and particle size of spray-dried camu-camu juice. **Fruits,** v. 68, n. 3, p.175-183. 2013.

SIVETZ, M.; FOOTE, H. E. **Coffee processing technology**. Westport: AVI, v.2., 1963.

SMITH, A. W. In **Coffee Chemistry** (vol. 1); CLARKE, R. J.; MACRAE, R., Eds. 2nd ed. Elsevier Applied Science Publishers: London, 1989.

SOOTTITANTAWAT, A.; BIGEARD, F.; YOSHII, H.; FURUTA, T.; OHKAWARA, M.; LINKO, P. Influence of emulsion and powder size on the stability of encapsulated D-limonene by spray drying. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**. v. 6, p. 107-114, 2005.

SOOTTITANTAWAT, A.; TAKAYAMA, K.; OKAMURA, K.; MURANAKA, D.; YOSHII, H.; FURUTA, T.; OHKAWARA, M.; LINKO, P. Microencapsulation of 1-menthol by spray drying and its release characteristicaseinato de sódio. **Innovative Food Science e Emerging Technologies**, v.6, p.163-170, 2005.

STAHL, J. A.; LOBATO, L. P.; BOCHI, V. C.; KUBOTA, E. H.; GUTKOSKI, L. C.; EMANUELLI, T. Physicochemical properties of Pinhão (Araucaria angustifolia, Bert, O. Ktze) starch phosphates. **Food Science and Technology**, London, v. 40, p. 1206-1214, 2007.

STEFFEN, A. J.; PAWLISYN, J. Analysis of flavor volatiles using headspace solid-phase microextraction. **J. Agric. Food Chem**. 44, 2187-2193, 1996.

TAMURA, H.; SHIBAMOTO, T. Antioxidative activity measurement and 4-hydroxy noneal. **J. Am. Oil Chem. Soc.,** *68*, 941-943, 1991.

TEIXEIRA, A.A., LEVY, F.A., CARVALHO, A., *et al.* Observações sobre várias características do café colhido verde e maduro. In: **Congresso Brasileiro de**

Pesquisas Cafeeiras, 11, 1984. Londrina. Resumo. Rio de Janeiro: IBC/GERCA/EMBRAPA, p.227-228, 1984.

THIES, C. **How to make microcapsules.** Combined lecture and laboratory manual. Thies Technology, 1994.

TRINDADE, C. S. F.; PINHO, S. C.; ROCHA, G. A. Revisão: Microen- capsulação de ingredientes alimentícios. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 11, n. 2, p.103-112, 2008.

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

VALDUGA, A. T.; BATTESTIN, V.; FINZER, J. R. D. **Secagem de extratos de erva-mate em secador por atomização.** Ciência e Tecnologia de Alimentos**,** v.23, n. 2, 2003.

VAN ROOIJ, J.; VROON, P.; VAN DER STEGEN, G.; SCHOEMAKER, R.; KROON, C.; HOLLAR, L.; VROON, T. e COHEN, A. A placebo controlled parallel study of two types of coffee oil on serum lipids and transaminases: Identification of chemical substances involved in the cholesterol – raising effect of coffee. **The American Journal of Clinical Nutrition**, 61, 1277–1283, 1995.

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

VERNIN, G. In: **Coffee botany, biochemistry and production of beans and beverage**; CLIFFORD, M.N.; WILLSON, K.C., London: Croom Helm, p.305, 1985.

WEN-YEN, J.; WANG, B.; WEN-CHANG , L. e DUH, P. Antioxidant Properties of Roasted Coffee Residues. **J. Agric. Food Chem**. 53, 2658-2663, 2005.

WEURMAN, C. Isolation and concentration of volatiles in foods odor research. **J. Agric. Food Chem**., v. 17, p. 370-384, 1969.

YANAGIMOTO, K.; KWANG-GEUN, L.; OCHI, H.; SHIBANOTO, T. Antioxidant activity of heterocyclic compounds found in coffee volatiles produced by Maillard reaction. **J. Agric. Food. Chem**., v.50, p.5480-5484, 2002.

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

YANG, X.; PEPPARD, T. Solid phase-microextraction for flavor analysis. **J. Agric. Food Chem**.,v. 42, p. 1925-1930, 1994.

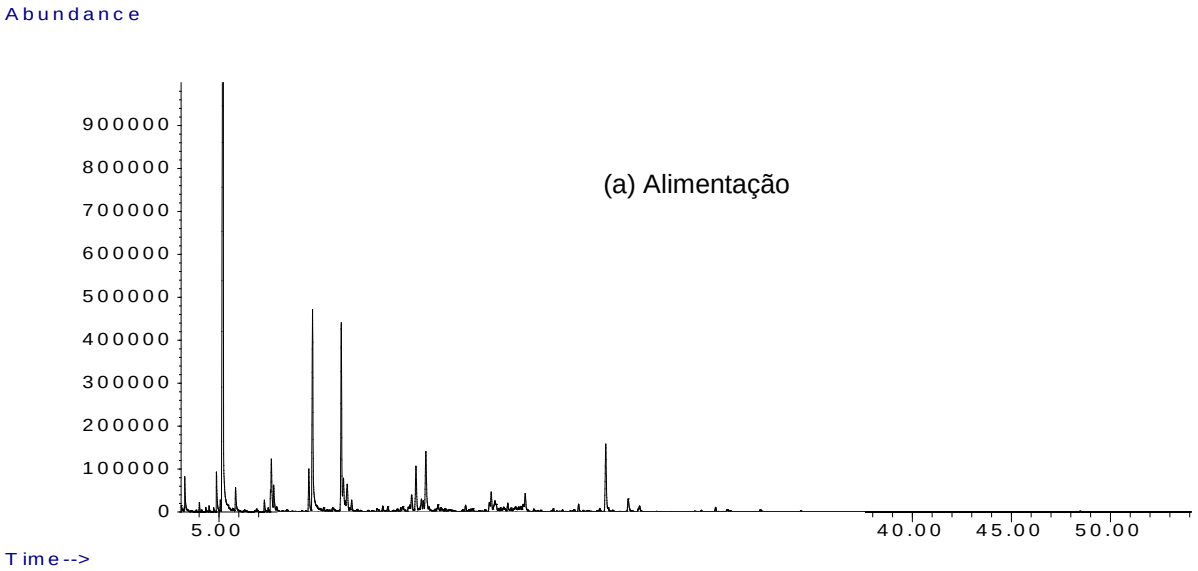
ZAMBONIN, C. G.; BALEST, L.; DE BENEDETTO, G. E.; PALMISANO, F. Solid-phase microextraction-gas chromatography mass spectrometry and multivariate analysis for the characterization of roasted coffees. **Talanta** 66, 261-265, 2005.

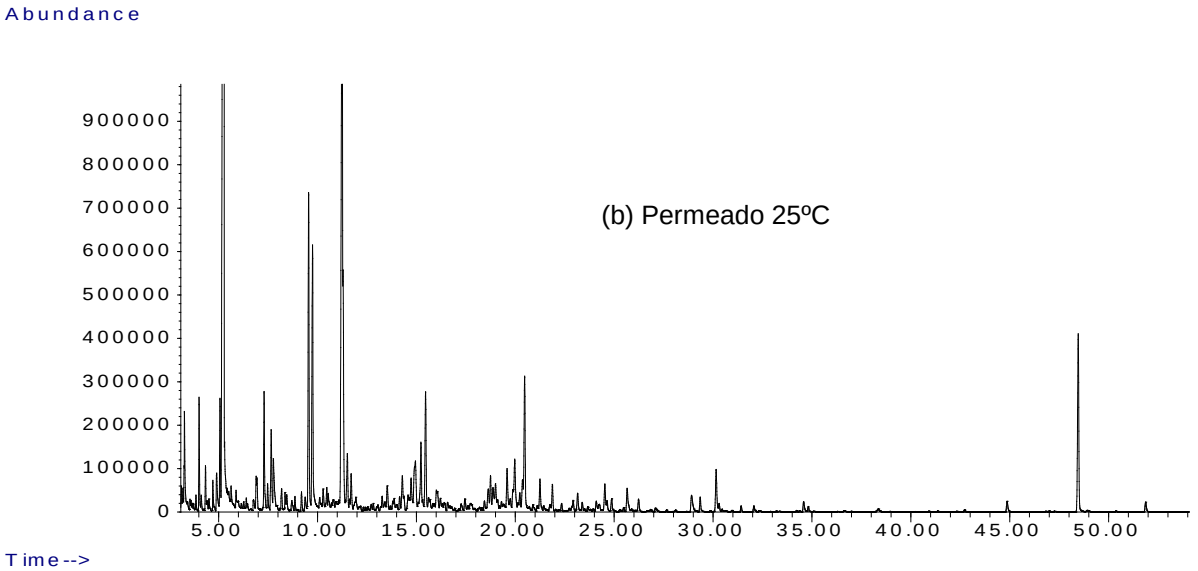
ZHANG, Z.Y.; PING, Q.N. e XIAO, B. Microencapsulation and characterization of tramadol-resin complexes. **Journal of Controlled Release,** 66: 107-113. 2000.

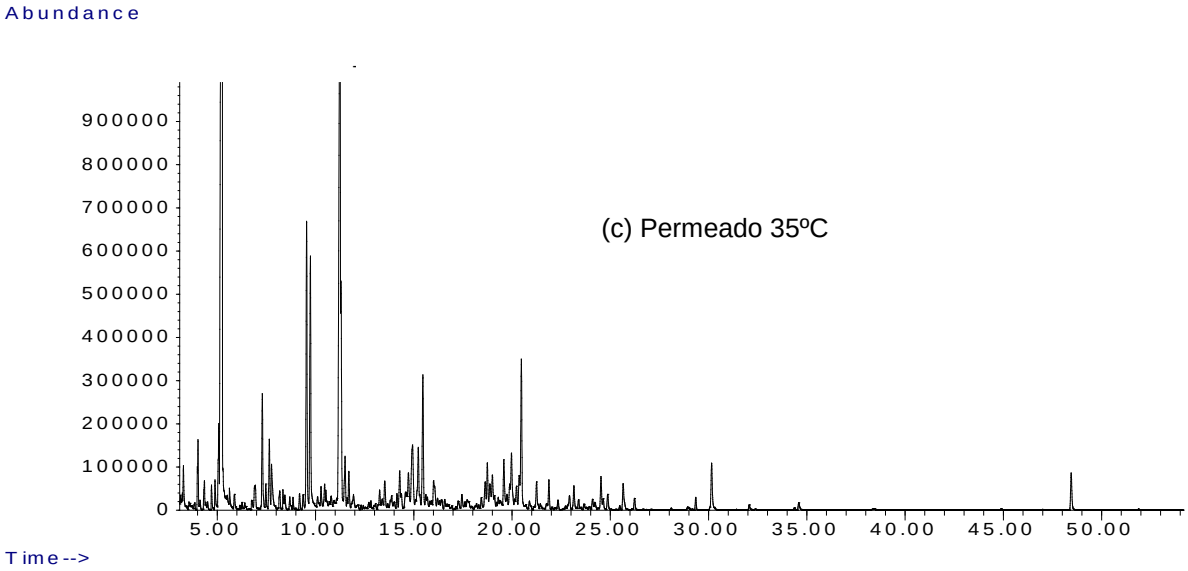
ZOCK, P.; KATAN, M. e HARRYRAN, J. Effect of a lipid-rich fraction from boiled coffee on serum cholesterol. **Lancet**, 335, 1235–1237, 2002.

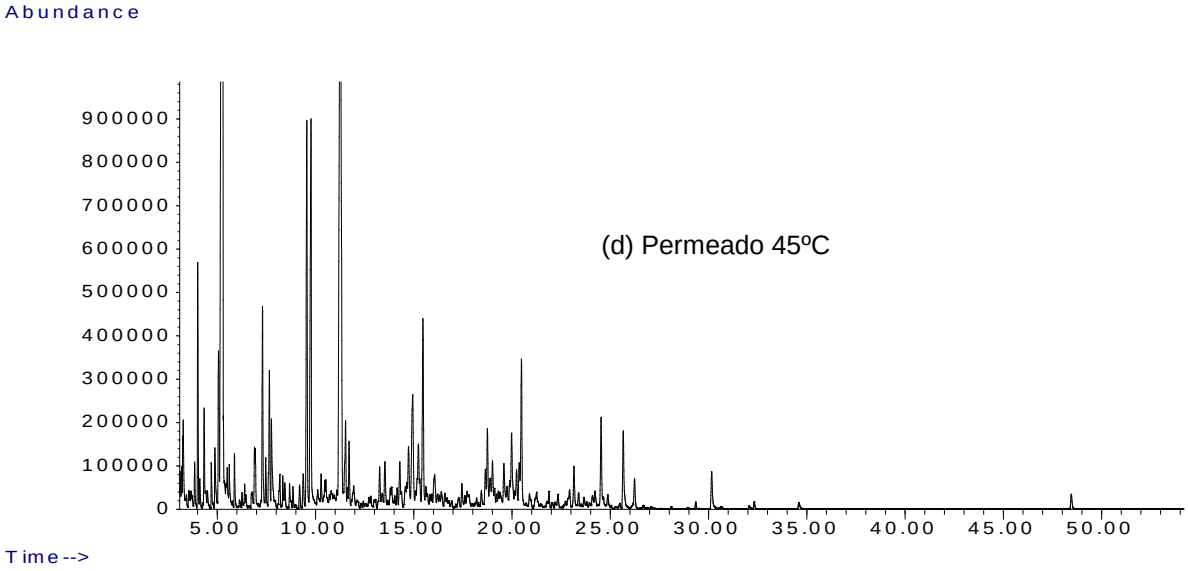
APÊNDICE A - CROMATOGRAMAS DE ÍONS TOTAIS DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS AO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO

Cromatogramas de íons totais a partir da técnica de *HS*-SPMECG-DIC das amostras do efluente aquoso industrial utilizadas no processo de pervaporação. (a) alimentação; (b) permeado a 25ºC; (c) permeado a 35ºC; (d) permeado a 45ºC.





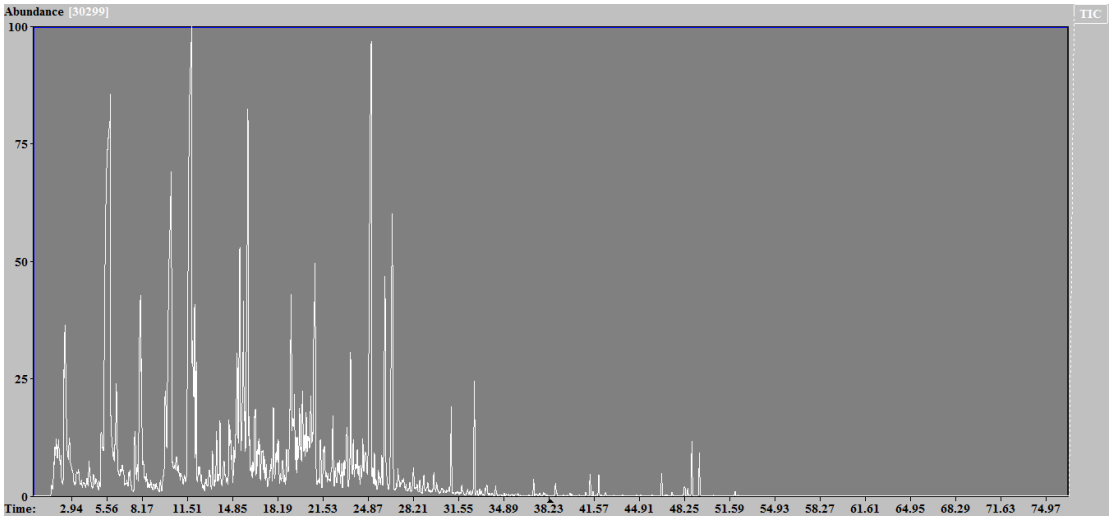

Abundance
900000
800000
700000
600000
500000
400000
300000
200000
100000
0
(c) Permeado 35ºC
5.00
10.00
15.00
20.00
25.00
30.00
35.00
40.00
45.00
50.00
Time-->


Abundance
900000
800000
700000
600000
500000
400000
300000
200000
100000
0
(d) Permeado 45ºC
5.00
10.00
15.00
20.00
25.00
30.00
35.00
40.00
45.00
50.00
Time-->

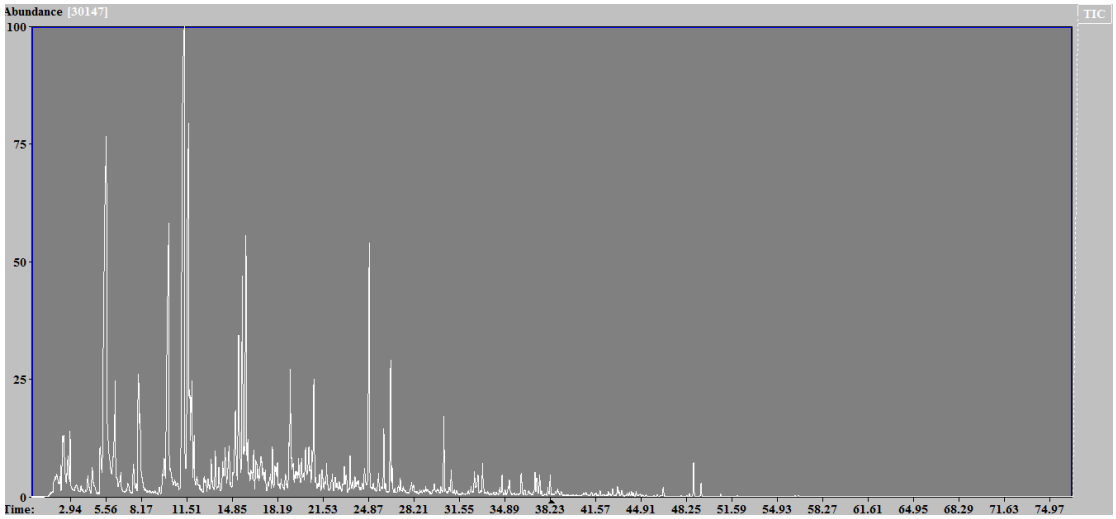
APÊNDICE B - CROMATOGRAMAS DE ÍONS TOTAIS DAS AMOSTRAS MICRO-ENCAPSULADAS

Cromatogramas de íons totais a partir da técnica de *HS*-SPMECG-DIC das amostras do efluente aquoso industrial micro-encapsuladas pela secagem por atomização (*Spray dryer*) com diferentes agentes carreadores Capsul ®, Hicap ® e Maltodrextina ao longo do período de armazenamento, no tempo 0, 15, 30, 45, 60 e 100 dias.

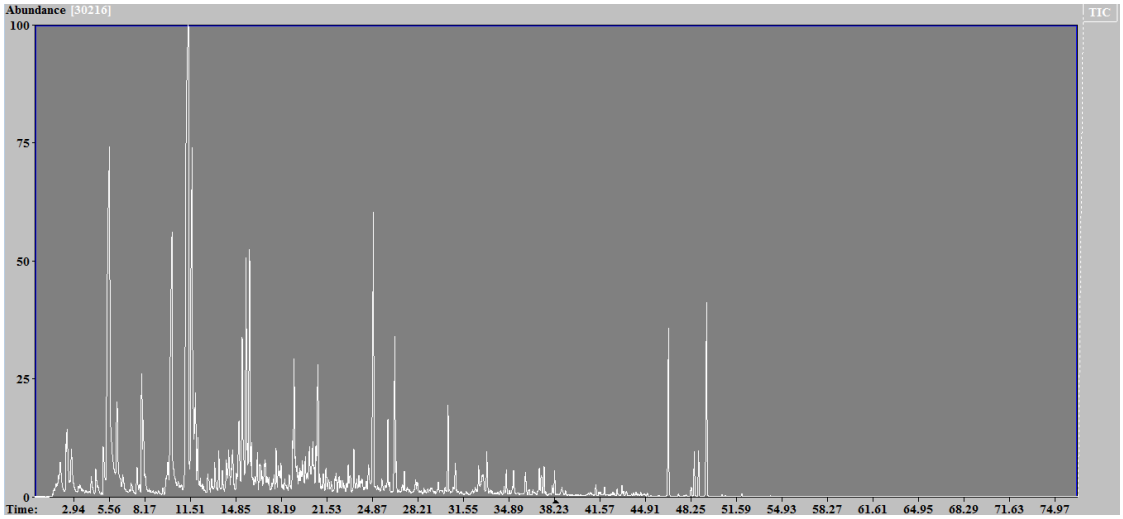
Efluente aquoso industrial



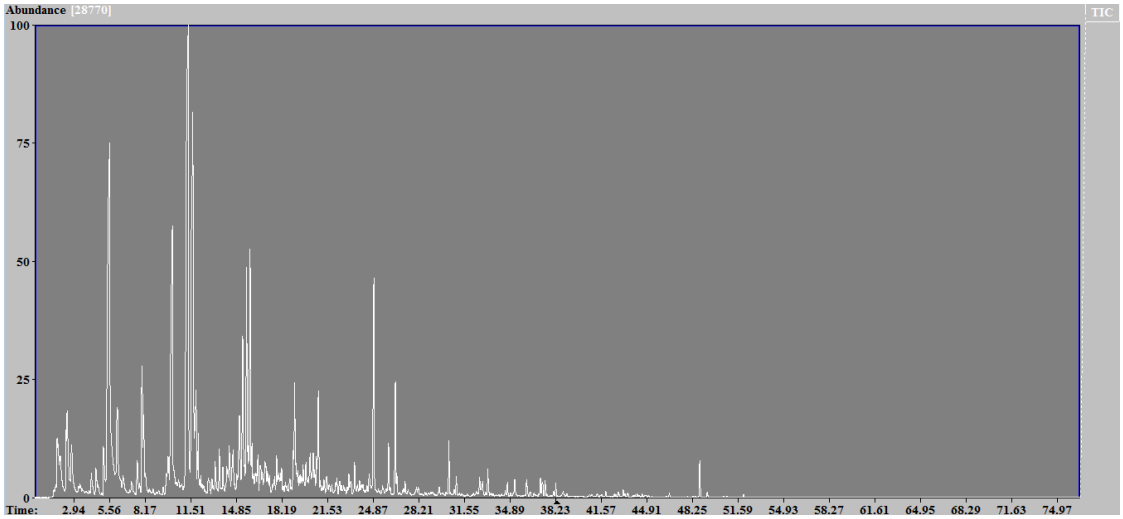
Encapsulado com Capsul® – t0



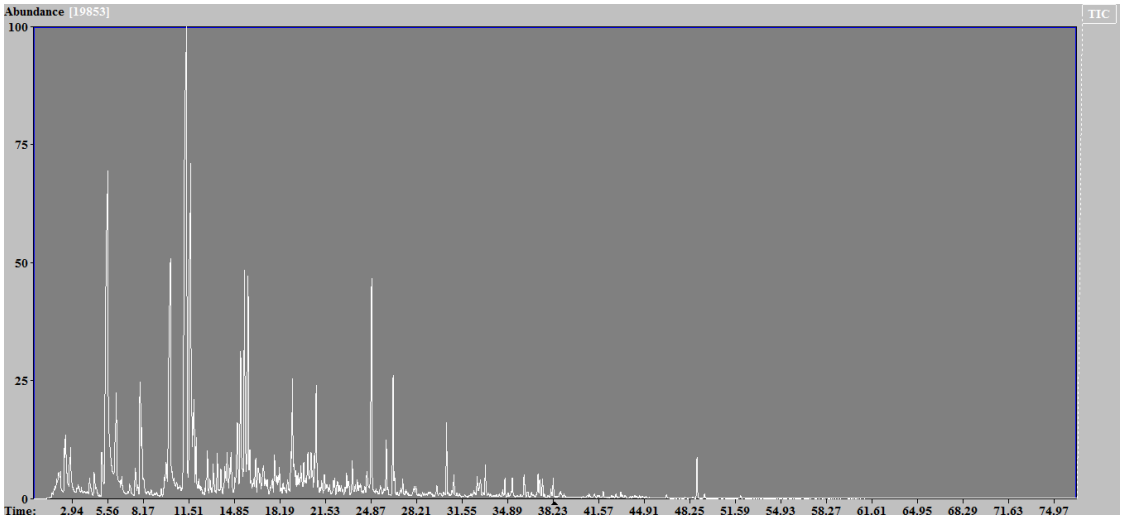
Encapsulado com Capsul® – t15



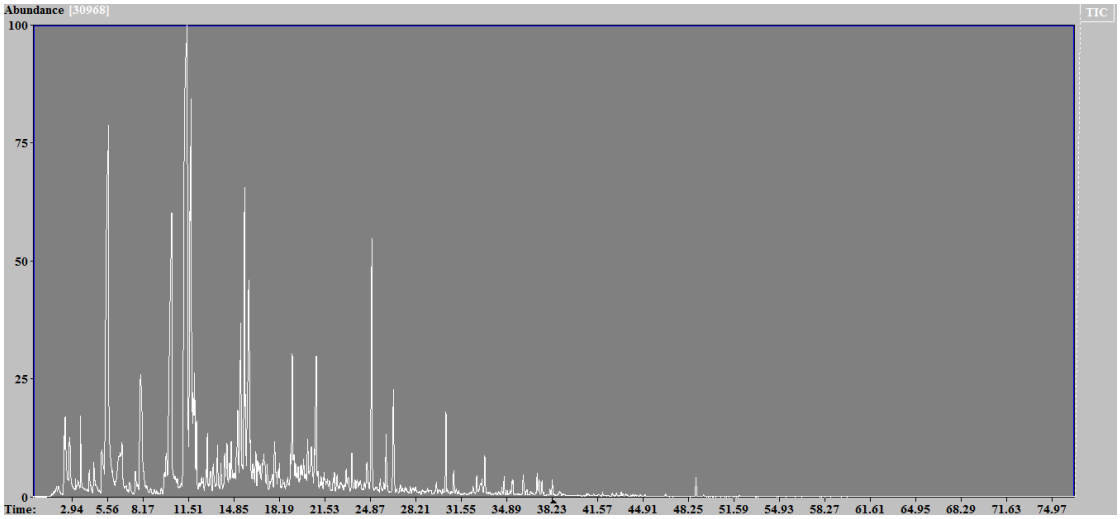
Encapsulado com Capsul® – t30



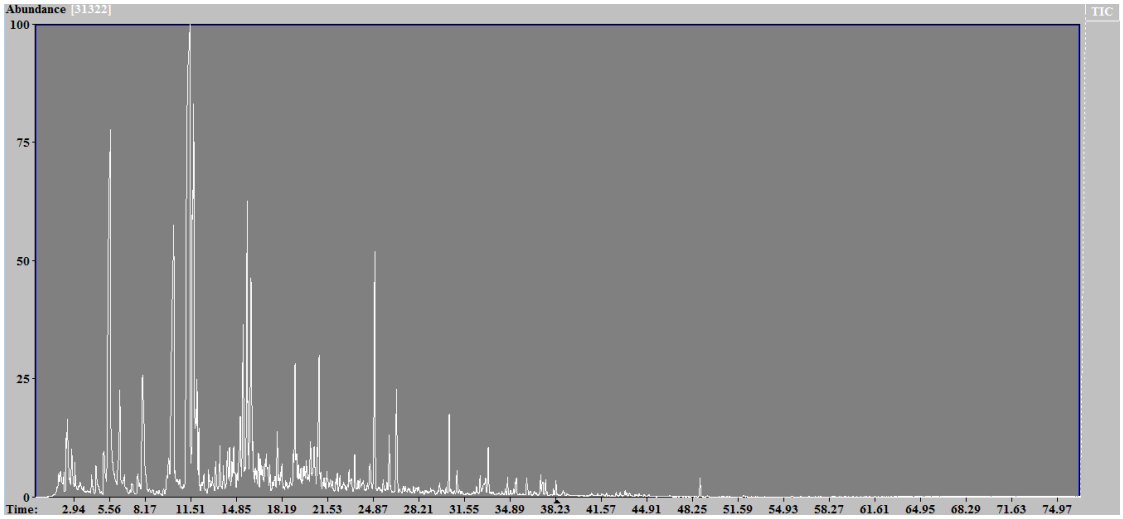
Encapsulado com Capsul® – t45



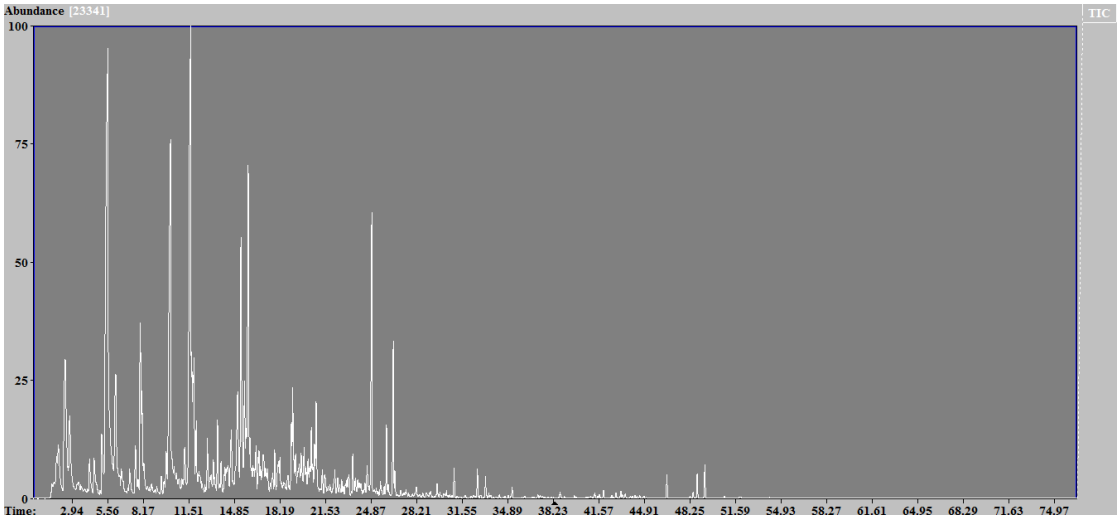
Encapsulado com Capsul® – t60



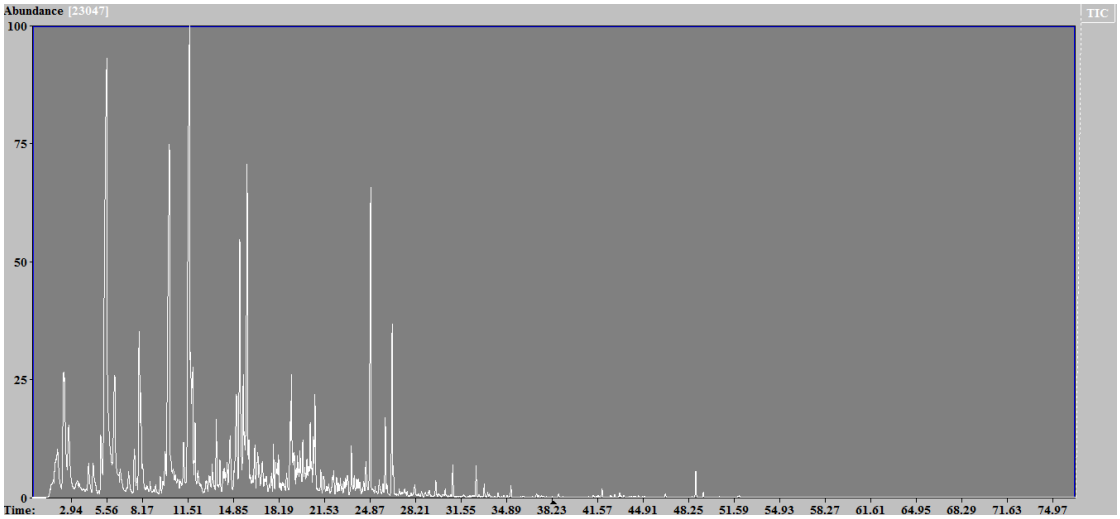
Encapsulado com Capsul® – t100



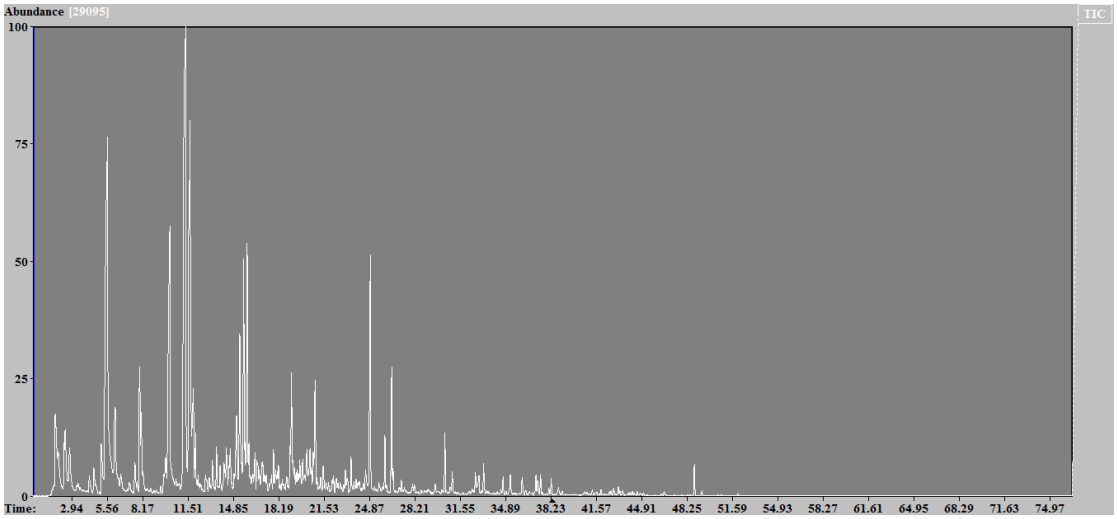
Encapsulado com Hicap® – t0



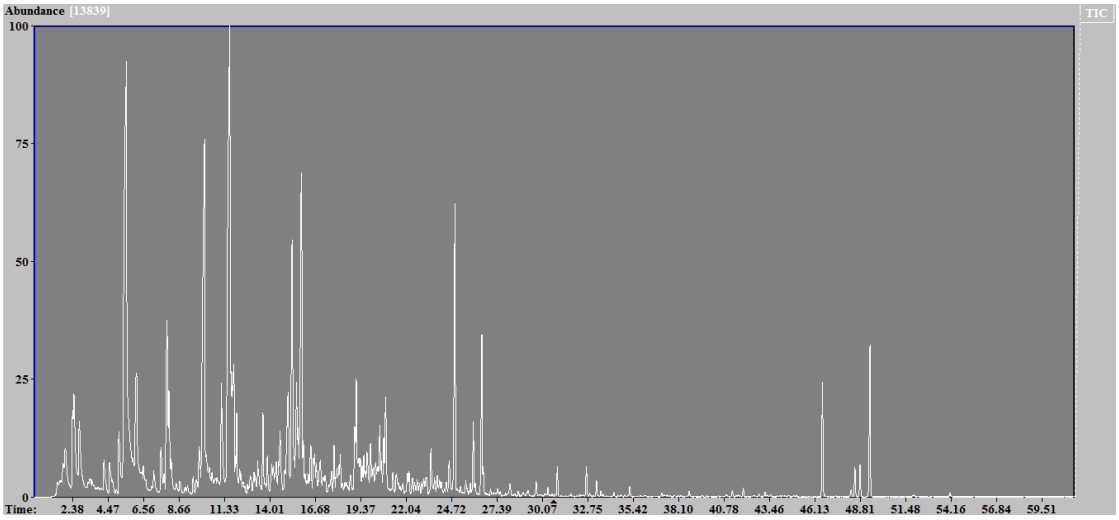
Encapsulado com Hicap® – t15



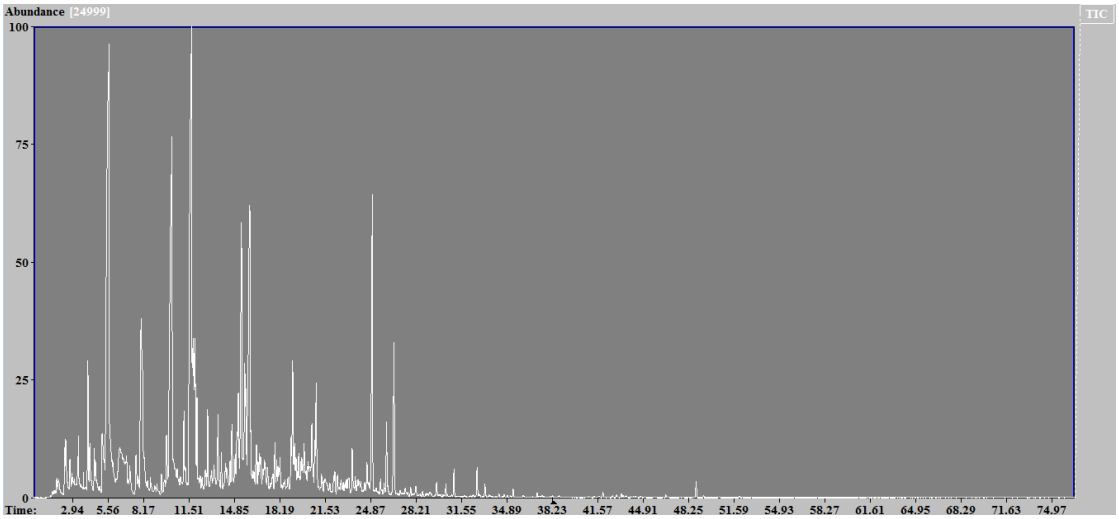
Encapsulado com Hicap® – t30



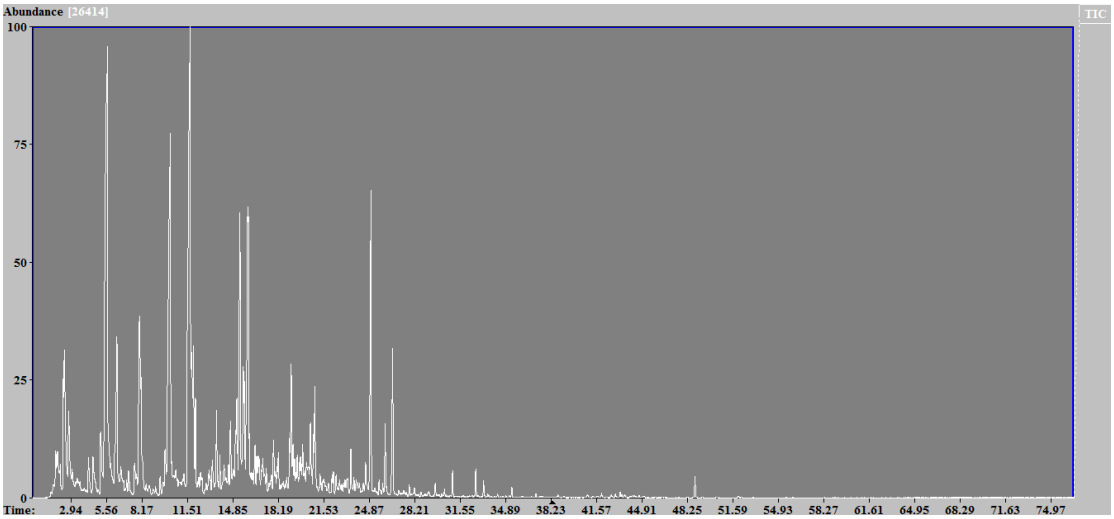
Encapsulado com Hicap® – t45



Encapsulado com Hicap® – t60

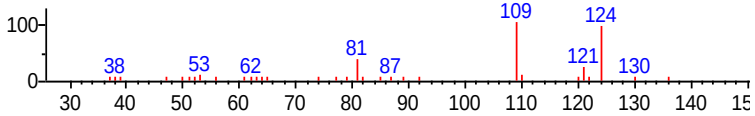
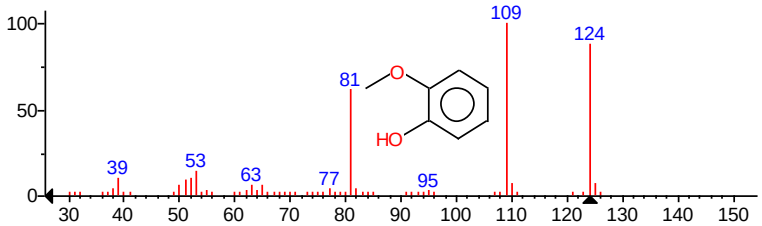
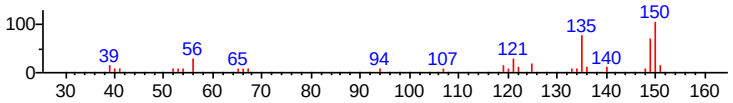
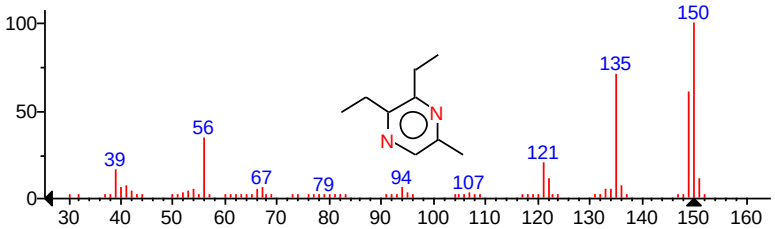


Encapsulado com Hicap® – t100

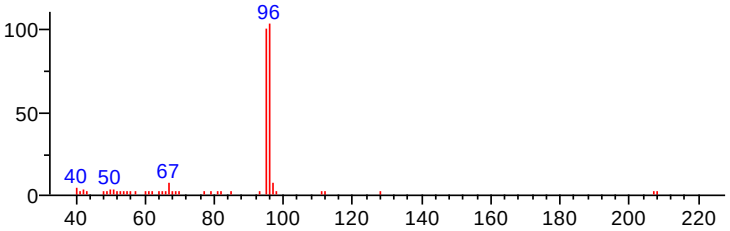


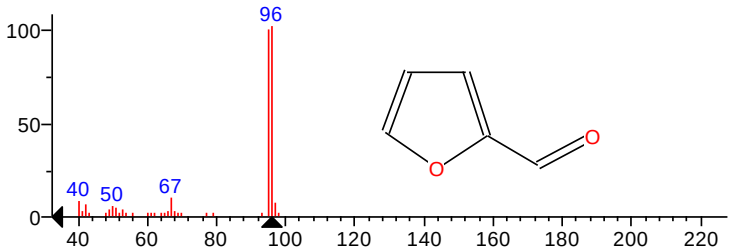
APÊNDICE C - APRESENTAÇÃO DE ESPECTROS DE MASSAS DE COMPOSTOS DE AROMA

Apresentação de espectros de massas de alguns componentes de aroma identificados nesta pesquisa, referentes ao obtido na amostra e em comparação com a base de dados Wiley (6th ed.) e NIST (versão 2.0).

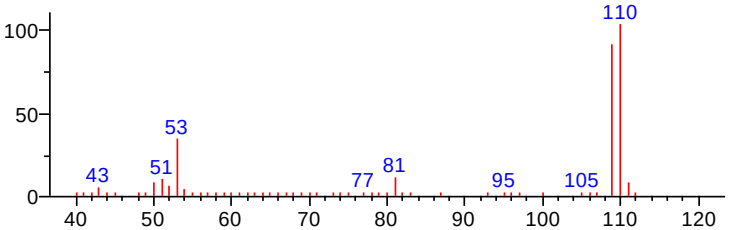
Substância identificada	Espectros de Massas	
	Amostra	Biblioteca
2-metoxifenol		
2,3-dietil-5-metilpirazina		

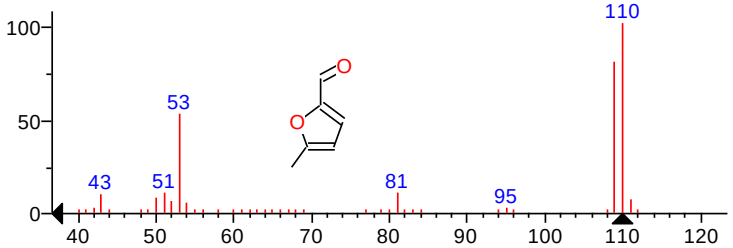
Furfural



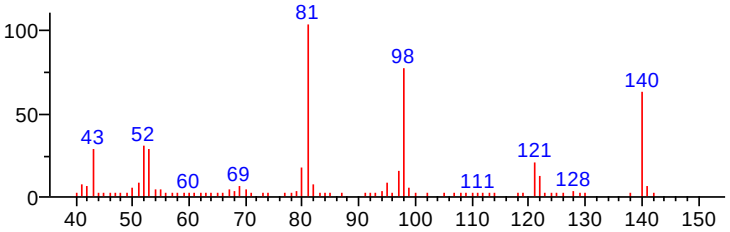


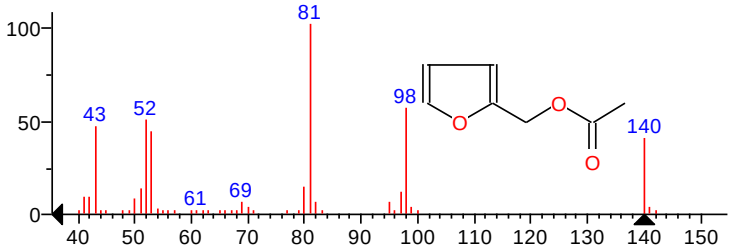
5-metil-furfural



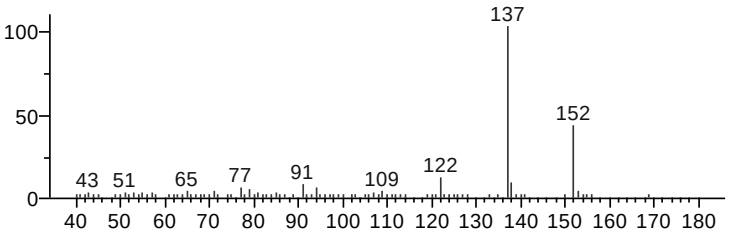


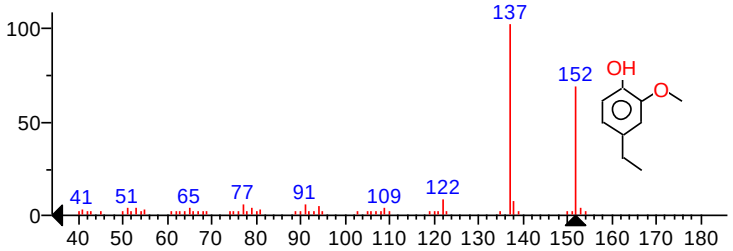
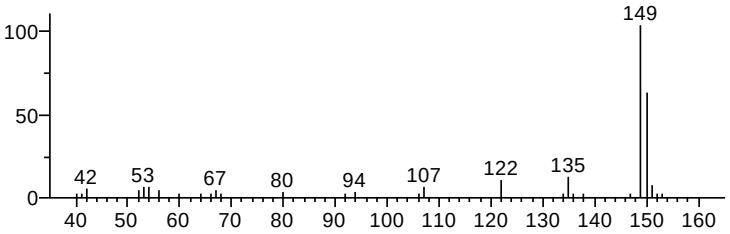
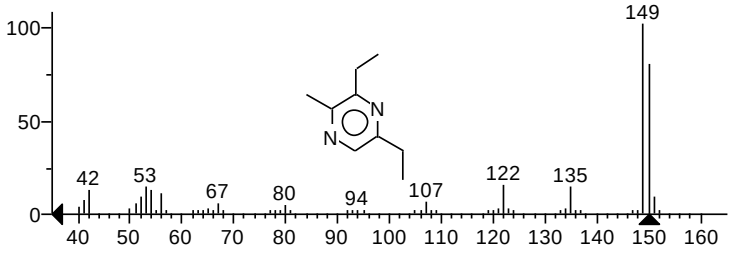
Furfuril acetato





4-Etilguaiacol





2,6-Dietil-3-metipirazina