

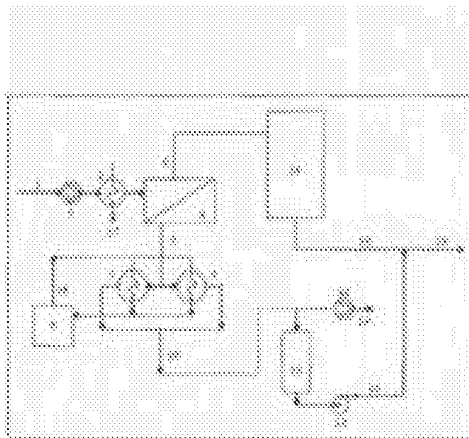
(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2007.02.12	(73) Titular(es): UNIVERSIDADE DO PORTO
(30) Prioridade(s):	PRAÇA GOMES TEIXEIRA, S/N, 4º, S.419 4099-002 PORTO PT
(43) Data de publicação do pedido: 2008.08.29	(72) Inventor(es):
(45) Data e BPI da concessão: 2009.08.20 164/2009	ADELIO MIGUEL MAGALHÃES MENDES PT LUÍS MIGUEL PALMA MADEIRA PT MARGARIDA DIAS CATARINO PT
	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO DE ENRIQUECIMENTO AROMÁTICO DE UMA BEBIDA OBTIDA POR DESALCOOLIZAÇÃO**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO DIZ RESPEITO A UM PROCESSO DE ENRIQUECIMENTO DO PERFIL AROMÁTICO DE BEBIDAS, PARTICULARMENTE CERVEJA E VINHO, ATRAVÉS DA EXTRACÇÃO POR PERVAPORAÇÃO DE AROMAS DA BEBIDA ORIGINAL E POSTERIOR ADIÇÃO À BEBIDA, TOTAL OU PARCIALMENTE DESALCOOLIZADA. A BEBIDA ALCOÓLICA ORIGINAL (1) É CONDUZIDA A UM MÓDULO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (4) CUJO PERMEADO (5) ESTÁ SOB VÁCUO, GERADO POR UMA BOMBA DE VÁCUO (12). A ALIMENTAÇÃO CONTACTA COM A SUPERFÍCIE DA MEMBRANA E OS AROMAS PERMEIAM SELECTIVAMENTE PARA O LADO DO PERMEADO, SOFRENDO AÍ EVAPORAÇÃO. O PERMEADO NO ESTADO DE VAPOR (5) É CONDENSADO (10) A UMA TEMPERATURA APROPRIADA, QUE PODERÁ SER CRIOGÉNICA. APÓS A EXTRACÇÃO DOS AROMAS, A BEBIDA (6) É ENVIADA PARA A UNIDADE DE DESALCOOLIZAÇÃO (14), OBTENDO-SE ASSIM UMA BEBIDA SEM ÁLCOOL (15) MAS POBRE EM AROMAS. FINALMENTE, O EXTRACTO AROMÁTICO (10) É DOSEADO NA BEBIDA DESALCOOLIZADA ORIGINANDO UM PRODUTO RICO EM AROMAS (16) E SEM ALTERAR SIGNIFICATIVAMENTE O SEU TEOR ALCOÓLICO.



RESUMO

"PROCESSO DE EXTRACÇÃO DE AROMAS DE BEBIDAS ALCOÓLICAS, OU PARCIALMENTE DESALCOOLIZADAS, POR PERVAPORAÇÃO, EXTRACTOS AROMÁTICOS CONCENTRADOS E SUA RESPECTIVA UTILIZAÇÃO NO ENRIQUECIMENTOS DAS REFERIDAS BEBIDAS."

A presente invenção diz respeito a um processo de enriquecimento do perfil aromático de bebidas, particularmente cerveja e vinho, através da extracção por pervaporação de aromas da bebida original e posterior adição à bebida, total ou parcialmente desalcoolizada.

A bebida alcoólica original (1) é conduzida a um módulo de separação por membranas (4) cujo permeado (5) está sob vácuo, gerado por uma bomba de vácuo (12). A alimentação contacta com a superfície da membrana e os aromas permeiam selectivamente para o lado do permeado, sofrendo aí evaporação. O permeado no estado de vapor (5) é condensado (10) a uma temperatura apropriada, que poderá ser criogénica.

Após a extracção dos aromas, a bebida (6) é enviada para a unidade de desalcoolização (14), obtendo-se assim uma bebida sem álcool (15) mas pobre em aromas. Finalmente, o extracto aromático (10) é doseado na bebida desalcoolizada originando um produto rico em aromas (16) e sem alterar significativamente o seu teor alcoólico.

RESUMO

"PROCESSO DE ENRIQUECIMENTO AROMÁTICO DE UMA BEBIDA OBTIDA POR DESALCOOLIZAÇÃO"

A presente invenção diz respeito a um processo de enriquecimento do perfil aromático de bebidas, particularmente cerveja e vinho, através da extracção por pervaporação de aromas da bebida original e posterior adição à bebida, total ou parcialmente desalcoolizada.

A bebida alcoólica original (1) é conduzida a um módulo de separação por membranas (4) cujo permeado (5) está sob vácuo, gerado por uma bomba de vácuo (12). A alimentação contacta com a superfície da membrana e os aromas permeiam selectivamente para o lado do permeado, sofrendo aí evaporação. O permeado no estado de vapor (5) é condensado (10) a uma temperatura apropriada, que poderá ser criogénica.

Após a extracção dos aromas, a bebida (6) é enviada para a unidade de desalcoolização (14), obtendo-se assim uma bebida sem álcool (15) mas pobre em aromas. Finalmente, o extracto aromático (10) é doseado na bebida desalcoolizada originando um produto rico em aromas (16) e sem alterar significativamente o seu teor alcoólico.

DESCRIÇÃO

"PROCESSO DE EXTRACÇÃO DE AROMAS DE BEBIDAS ALCOÓLICAS, OU PARCIALMENTE DESALCOOLIZADAS, POR PERVAPORAÇÃO, EXTRACTOS AROMÁTICOS CONCENTRADOS E SUA RESPECTIVA UTILIZAÇÃO NO ENRIQUECIMENTOS DAS REFERIDAS BEBIDAS."

Domínio técnico:

O presente invento diz respeito à extracção/recuperação de compostos aromáticos de uma bebida alcoólica, tal como cerveja ou vinho, para posterior incorporação numa bebida empobrecida nesses compostos, e faz uso da tecnologia de pervaporação. Actualmente esta tecnologia tem-se revelado bastante promissora na indústria alimentar para a separação de compostos aromáticos. Trata-se de um processo de separação por membranas bastante selectivo^[1]. Além disso a pervaporação é uma tecnologia que permite operar a baixas temperaturas, ao contrário de outros processos como a destilação. Esta característica torna-se numa vantagem quando o objectivo consiste em separar compostos termosensíveis^[1-4], como é o caso de alguns compostos aromáticos das bebidas alcoólicas obtidas por fermentação.

Antecedentes da Invenção

A recuperação de compostos aromáticos de sumos de fruta ou de bebidas fermentadas, tais como o vinho e a cerveja, é cada vez mais uma operação importante no processamento alimentar. O aroma dos sumos de fruta, da cerveja ou do vinho consiste num conjunto de compostos orgânicos voláteis (VOCs), responsáveis pelo odor e sabor da bebida, e cujos níveis de concentração são baixos, geralmente na ordem dos ppm^[1-4]. Estes compostos aromáticos podem pertencer a vários grupos funcionais tais como álcoois, ésteres,

por um sabor típico. Os ésteres, por exemplo, conferem um aroma suave e frutado, enquanto os aldeídos estão associados à frescura (imaturidade) das bebidas. Por outro lado, os álcoois são geralmente o grupo com maior presença nas bebidas fermentadas, tais como cerveja e vinho, entre os quais o etanol é o dominante, e contribuem com um aroma alcoólico, frutado e imaturo^[5].

Durante os últimos anos tem-se verificado um aumento significativo da oferta no mercado das bebidas de baixo teor alcoólico. Esta tendência deve-se sobretudo a razões de saúde e de responsabilidade civil. Contudo, algumas bebidas de baixo teor alcoólico disponíveis no mercado não têm grande aceitabilidade devido à sua deficiência em compostos aromáticos. De facto, produtos obtidos por fermentação interrompida não apresentam um perfil aromático típico das bebidas alcoólicas. Por outro lado, em alguns processos de desalcoolização o produto é submetido a condições que podem levar a perdas do seu aroma original, que é a maior contribuição para a sua qualidade, e consequentemente para a sua aceitabilidade por parte dos consumidores^[4]. O processamento das bebidas, especialmente se realizado a temperaturas elevadas, pode alterar significativamente a composição aromática das mesmas. Esta variação pode ser devida a perdas físicas e/ou a reacções químicas que modificam os compostos aromáticos originais^[1,2,6,7]. Como consequência, a qualidade sensorial da bebida produzida pode ser drasticamente diferente da qualidade da bebida original. Em suma, o sucesso das bebidas sem álcool reside no facto do seu perfil aromático poder ser semelhante ao perfil das bebidas originais.

Para contornar o problema da alteração do perfil sensorial das bebidas podem considerar-se as hipóteses de recuperar os compostos aromáticos perdidos durante o seu processamento para abaixamento do teor alcoólico, ou extrair estes mesmos compostos aromáticos antes da bebida ser submetida ao tratamento térmico, adicionando-os posteriormente ao produto final. Actualmente existem vários processos capazes desta última funcionalidade, sendo os mais atractivos os processos membranares, tais como a pervaporação. Além da elevada selectividade do processo de pervaporação, esta permite operar a baixas temperaturas, sendo, por esta razão, adequada ao tratamento de compostos aromáticos termosensíveis^[1-4]. Por outro lado, a pervaporação é um processo de separação física, sendo por isso favorecido pela legislação alimentar internacional, tendo ainda um baixo consumo energético e não necessitando da adição de químicos, tal como acontece na extracção por solventes^[3,4,8,9]. Além destas vantagens, é um processo que permite a extracção/recuperação dos aromas originais, tendo este facto um valor comercial importante devido a serem compostos aromáticos naturais, não sintéticos.

A pervaporação é uma tecnologia que tem sofrido um grande desenvolvimento na última década, especialmente em aplicações comerciais de desidratação, embora seja um processo que encontre também aplicação na separação de compostos termosensíveis, de misturas que formem azeótropos e de misturas de isómeros^[10,11]. Em suma, as aplicações do processo de pervaporação podem ser divididas em três grupos principais: a) desidratação de misturas aquosas - orgânicas; b) remoção de compostos orgânicos de soluções aquosas; c) separação de misturas de solventes orgânicos. A primeira grande aplicação industrial da pervaporação foi em

processos de desidratação de solventes, sendo ainda hoje a aplicação mais importante^[11]. Nestas aplicações são usadas membranas hidrófilas. O uso da pervaporação para remoção de compostos orgânicos de soluções aquosas é igualmente realizado a nível industrial, mas em menor escala^[10], uma vez que o seu desenvolvimento foi mais recente. Esta aplicação recorre ao uso de membranas hidrofóbicas. Recentemente o uso da tecnologia de pervaporação tem ganho particular interesse na indústria química e petroquímica para a separação de misturas orgânicas^[11].

Hoje em dia pode observar-se uma tendência crescente do uso da pervaporação na recuperação dos compostos aromáticos em aplicações alimentares, especialmente na recuperação e enriquecimento de aromas tais como sumos de frutas. Os processos de tratamento térmico dos sumos, tais como pasteurização e particularmente os processos convencionais de concentração de sumos, tal como a evaporação, levam à perda dos aromas originais e consequentemente conduzem à perda da sua qualidade^[1,6,7]. Além da aplicação em sumos de frutas tem-se verificado igualmente a aplicação da pervaporação na recuperação de aromas de bebidas fermentadas, tais como cerveja e vinho^[4,12], devido às perdas verificadas nos tratamentos térmicos e ainda nos tratamentos de desalcoolização.

Embora tenham sido encontradas várias publicações referindo o uso da pervaporação na recuperação de compostos aromáticos de bebidas alcoólicas, nenhuma refere o processo da pervaporação com a aplicação a que o presente invento se destina. A principal característica inovadora deste processo é a obtenção de um concentrado de aromas para ser adicionado a uma bebida empobrecida a nível aromático, como

por exemplo uma cerveja total ou parcialmente desalcoolizada, de modo a obter-se uma cerveja com um perfil aromático enriquecido e por exemplo semelhante ao da bebida alcoólica de origem. Este modo de operação distingue-se dos modos de operação descritos nas patentes publicadas.

Em Dezembro de 1988 foi divulgado um processo de concentração de bebidas alcoólicas, através da desidratação por osmose inversa (US 4,792,402), de modo a reduzir os custos de transporte devidos à grande quantidade de água presente nas bebidas. Este documento corresponde à EP 0116462, de Agosto de 1984, e foi igualmente divulgado, a nível mundial, em Agosto de 1984 - WO 84/03102. No referido processo, a bebida original é submetida a uma unidade de osmose inversa, cuja membrana é permeável à água e pode ser parcialmente ou totalmente permeável ao álcool e aos compostos aromáticos. O retido da unidade de osmose inversa - a bebida concentrada - pode ser ou não reciclada ao tanque de alimentação, conforme o processo seja operado em contínuo ou descontínuo. De modo a não se alterar significativamente o perfil aromático da bebida, o permeado proveniente da unidade de osmose inversa, constituído maioritariamente por água, é conduzido a uma unidade de destilação (que opera sob vácuo) para que o álcool e os aromas sejam separados. A coluna de destilação pode consistir numa coluna típica ou numa coluna de enchimento, constituída por uma secção inferior de absorção por vapor e uma secção superior de rectificação, em que a alimentação do permeado se processa na divisão das duas. O permeado desce pela primeira secção e é aquecido para formar vapor, o qual sobe e absorve o álcool e os aromas do permeado descendente. De seguida, o vapor, contendo álcool e aromas,

é conduzido à secção superior para ser destilado fraccionadamente. Este sai da coluna com uma pequena percentagem de água e, depois de condensado, é adicionado à bebida concentrada. Esta pode ser finalmente reconstituída com água desarejada até ao grau de concentração (de álcool e densidade) desejado. Este processo difere do divulgado na presente invenção essencialmente porque naquele (US 4,792,402) é usado um processo de destilação e não de pervaporação na recuperação dos aromas. Tem também como objectivo principal não o enriquecimento aromático após desalcoholização duma bebida alcoólica, mas a sua concentração por remoção de água de forma a facilitar o seu transporte.

Em Julho de 1991 foi divulgado um processo de recuperação de compostos orgânicos de correntes líquidas - US 5,030,356. Este método faz uso de uma combinação de dois processos de separação: a pervaporação e a decantação. Em Dezembro de 1992 foi pedida a continuação dessa patente - US 5,169,533 - e mais tarde, em Novembro de 1993, foi pedida nova patente - US 5,266,206 - como continuação da anterior. O processo divulgado consiste na separação e recuperação de compostos orgânicos de correntes líquidas obtidas em processos industriais. A escolha do modo de operação depende da natureza da corrente de alimentação. Se esta consistir numa solução aquosa com quantidades pequenas de compostos orgânicos, ou seja, se tiver uma só fase, é vantajoso usar a pervaporação como primeiro processo. Neste caso, o permeado proveniente da unidade de pervaporação, que contém concentrações do(s) composto(s) orgânico(s) superiores à solubilidade em água, forma duas fases e é alimentado (depois de condensado) à unidade de decantação onde as duas fases são separadas. A fase aquosa,

tipicamente saturada no(s) composto(s) orgânico(s), é reciclada à alimentação da unidade de pervaporação. No caso da corrente a tratar consistir em duas fases, será alimentada previamente à unidade de decantação para separação das mesmas, sendo a fase aquosa seguidamente alimentada à unidade de pervaporação. O permeado resultante desta unidade é igualmente formado por duas fases e reciclado à alimentação do decantador. Em ambas as configurações são formadas duas correntes, uma aquosa com concentrações residuais de compostos orgânicos e uma corrente orgânica de elevada pureza que pode ser recuperada e reutilizada. As correntes a serem tratadas neste processo podem ser efluentes industriais ou águas residuais do processamento alimentar ou de bebidas, contendo aromas, essências ou outros compostos orgânicos. Este processo tem especial aplicação para tratar as correntes provenientes dos evaporadores usados para concentrar sumos (tal como o de maçã), as quais têm compostos que contribuem para o aroma e sabor dos mesmos. Após tratamento, a fase orgânica, com uma concentração bastante elevada nos compostos aromáticos, pode ser adicionada ao sumo ou usada nas indústrias de aromas e fragrâncias. Este processo difere do divulgado na presente invenção essencialmente porque naquele (US 5,266,206) o objectivo é a recuperação de compostos orgânicos (e.x. aromas) de um efluente aquoso dum processo industrial, enquanto a presente invenção considera a extracção de aromas de uma corrente principal com o objectivo de os adicionar, após processamento para desalcoolização, a essa mesma corrente principal. Por outro lado, no caso desta patente (US 5,266,206), existe sempre a formação de duas correntes, uma orgânica e outra aquosa, o que não é o caso da presente invenção.

O documento US 5,263,409, de Novembro de 1993, divulga um processo de separação por membranas para remoção de compostos que conferem amargor ao sumo de citrinos, sem alteração significativa do teor em compostos nutricionais importantes. O método consiste na separação através de dois módulos de membranas, em que os compostos são transferidos de uma corrente para outra através de membranas selectivas. No primeiro módulo, os compostos (agentes do amargor) passam do sumo, através de uma membrana semipermeável, para um líquido extractor (por exemplo, orgânico). Este é alimentado ao segundo módulo, em que os agentes passam através da segunda membrana e são hidrolisados (de ácidos carboxílicos a ésteres) por um segundo fluido que circula do lado oposto da membrana. Esta corrente fica empobrecida nos compostos e é reciclada ao primeiro módulo para circular do lado do permeado. A remoção dos compostos é feita até ao nível desejado, sem que o sumo fique alterado no teor de elementos nutricionais importantes (por exemplo, o ácido ascórbico), uma vez que a primeira membrana é impermeável a estes compostos. Este processo (US 5,263,409) difere do divulgado na presente invenção essencialmente porque é usado um conjunto de dois contactores de membranas na extracção e eliminação de compostos indesejáveis (amargor).

Em Maio de 1994 foi divulgado um processo para produzir cerveja sem álcool e concentrado de aromas de cerveja por adsorção em adsorventes hidrofóbicos com posterior destilação da fase extraída - US 5,308,631. Este documento corresponde à EP 0486345, de Outubro de 1991. O processo tem como princípio a co-adsorção do álcool e dos compostos aromáticos em adsorventes hidrofóbicos, tais como zeólitos. Como resultado forma-se um eluente aquoso e uma fase

adsorvida. A segunda fase do processo consiste em separar a fase aquosa do adsorvente saturado com álcool e aromas. Para se fazer a recuperação destes é necessário proceder à dessorção da fase adsorvida. Depois disso, esta fase é enviada para uma unidade de destilação onde é fraccionada numa solução muito alcoólica e num extracto aromático. Finalmente, a reconstituição da cerveja sem álcool é feita através da mistura do eluente desalcoolizado com o extracto aromático e pressurização final com dióxido de carbono. Este processo (US 5,308,631) difere do divulgado na presente invenção essencialmente porque usa um processo de adsorção na extracção de aromas com posterior destilação para produção duma corrente com baixo teor alcoólico e concentrado em aromas para adicionar à cerveja desalcoolizada.

O documento US 5,385,647 de Janeiro de 1995 é referente à produção de uma cerveja sem álcool através da desalcoolização por pervaporação de uma cerveja de teor alcoólico regular. Neste processo, a pressão aplicada do lado do vácuo e a temperatura do condensador favorecem a passagem de etanol face aos outros compostos aromáticos. Por outro lado, quando é pretendida a recuperação dos compostos aromáticos, um segundo condensador a operar sob condições mais extremas (temperaturas de condensação mais baixas) é aplicado em série. Neste caso adiciona-se o permeado proveniente do segundo condensador ao retido da alimentação para compensar a perda de compostos aromáticos através da desalcoolização. Este processo (US 5,385,647) difere do divulgado na presente invenção essencialmente porque visa a desalcoolização duma cerveja e não a extracção dos aromas para sua reincorporação após desalcoolização.

O documento US 5,817,359, de Outubro de 1998, divulga um processo de separação por membranas ("perextracção" com absorção controlada) para remover o álcool de bebidas fermentadas. Neste processo, a bebida alcoólica contacta com a face superior de uma membrana hidrofóbica. No outro lado da membrana, circula a solução de absorção para extrair o álcool (e alguns compostos aromáticos) da alimentação, resultando numa solução de absorção alcoolizada e num produto sem álcool. De um modo geral, a solução de absorção consiste em água desarejada e preferencialmente saturada em dióxido de carbono para evitar a transferência deste através da membrana e a consequente descarbonatação da bebida. Em desalcoolizações seguintes, pelo menos uma parte da bebida desalcoolizada e/ou uma fracção da solução de absorção obtida na desalcoolização anterior (uma vez que ambas contêm compostos aromáticos) podem ser usadas como solução de absorção. Desta forma a concentração de compostos aromáticos (excepto o álcool) na solução de absorção é elevada, e o fluxo dos mesmos através da membrana é reduzido devido à diminuição da sua força directriz. Consequentemente a perda de compostos aromáticos é minimizada. Este processo (US 5,817,359) difere do divulgado na presente invenção essencialmente porque emprega um contactor de membranas (diálise) com o objectivo de desalcoolizar bebidas, enquanto na presente invenção é proposto um processo de pervaporação para extrair aromas para a sua posterior reincorporação.

O documento US 6,162,360 de Dezembro de 2000 divulga um processo de separação por membranas que faz uso da diálise para transferir os compostos aromáticos de uma cerveja alcoólica regular para uma cerveja comercial sem álcool. Em

Julho de 2002 foi pedida uma nova patente (US 6,419,829) como continuação daquela. Neste processo a membrana hidrofóbica, que pode ser sólida ou líquida, é colocada entre a alimentação e o fluido que se pretende enriquecer. Neste caso a alimentação consiste na solução da qual se pretende extrair os compostos aromáticos, tal como uma cerveja de teor alcoólico regular disponível no mercado. O fluido colocado do lado do permeado consiste numa cerveja sem álcool comercializada (produzida por destilação ou diálise, por exemplo) e com baixa concentração ou nenhuma em compostos aromáticos. Desta forma os compostos aromáticos passam selectivamente através da membrana para o lado da bebida que se pretende enriquecer, de acordo com o perfil de concentrações. O processo de separação decorre até que o equilíbrio entre a concentração dos compostos desejáveis é estabelecido entre ambos os lados da membrana. No final, ambas as bebidas apresentam o mesmo perfil de aromas, excepto no etanol cuja permeabilidade é inferior à dos outros compostos, embora esse perfil seja um pouco menos concentrado que o da bebida da alimentação original. De acordo com este invento, a solução de alimentação pode ser ainda uma cerveja que apresente aromas indesejáveis (etanol, por exemplo), que se pretende extrair para um permeado que seja, por exemplo, água ou dióxido de carbono, no qual os aromas sejam absorvidos ou solubilizados, obtendo-se assim uma bebida com os aromas desejáveis e empobrecida ou sem aromas indesejáveis. Desta forma, podem-se obter bebidas enriquecidas quer aumentando o seu teor em compostos aromáticos desejados, quer diminuindo o teor em compostos indesejáveis, por selecção apropriada da corrente de alimentação e do permeado. Este processo (US 6,419,829) difere do divulgado na presente invenção essencialmente porque emprega um contactor de membranas para fazer a

diálise de compostos aromáticos duma cerveja com álcool (e com aromas) para uma cerveja sem álcool e empobrecida a nível aromático, enquanto na presente invenção é proposto um processo de pervaporação para extrair aromas da cerveja original com álcool para a sua posterior reincorporação na mesma cerveja após o processo de desalcoholização.

O documento US 6,287,618, de Setembro de 2001, divulga um processo para a produção de concentrado de aroma de citrinos e produção de aromas e fragrâncias de citrinos, usando para essa finalidade uma unidade de evaporação sob vácuo e uma unidade de destilação por cones rotativos, tendo sido a última da responsabilidade da Flavourtech (US 4,995,945). Esta unidade destina-se essencialmente à desalcoholização de bebidas e à extracção de aromas. O processo aqui descrito destina-se à produção de um concentrado de aromas de citrinos cuja composição seja adequada para ser usado como matéria-prima na obtenção de aromas e fragrâncias. O método para produzir o concentrado de aromas consiste em concentrar o sumo original por evaporação contínua, sob pressão reduzida, até cerca de 100 a 150 vezes. Seguidamente é promovida uma filtração para separar o óleo essencial contendo os aromas (que se encontra à superfície) da solução de recuperação. A fracção remanescente desta solução é enviada à unidade de rectificação (coluna de destilação por cones rotativos) para separar os compostos aromáticos ou *flavours*. Finalmente estes podem ser adicionados a sumos ou sobremesas. Este processo (US 6,287,618) difere do divulgado na presente invenção essencialmente porque visa a concentração de aromas de sumos de frutos por evaporação sob vácuo, usando-se uma unidade de destilação por cones rotativos.

O documento US 6,518,050, de Fevereiro de 2003, divulga um processo de produção de compostos aromáticos a partir de produtos residuais da destilação de bebidas fermentadas, como por exemplo o vinho, e respectiva extracção por pervaporação, sendo o correspondente pedido PCT datado de Outubro de 1999 - WO 99/54432. A destilação do vinho forma resíduos contendo vários elementos essenciais ao desenvolvimento de organismos, tais como leveduras, sem conter etanol ou compostos aromáticos, uma vez que estes são removidos através do destilado. Usando estes resíduos como substrato e optimizando as condições de crescimento, os organismos podem produzir compostos como fragrâncias ou aromas. A extracção destes compostos do meio de cultura pode ser feita por vários processos disponíveis, tais como a pervaporação. Este processo (US 6,518,050) difere do divulgado na presente invenção essencialmente porque emprega o processo de pervaporação num contexto totalmente distinto, o de extrair aromas a partir dum dado substrato sem ter como objectivo o reestabelecer do equilíbrio desse substrato após desalcoolização. Na presente invenção, o processo de pervaporação é usado na extracção de aromas duma corrente principal que deverá sofrer um processo de desalcoolização (e.g. cerveja), e assim de perda do seu perfil aromático, e após a desalcoolização os aromas extraídos são reincorporados na bebida desalcoolizada.

O documento US 6,755,975 de Junho de 2004 divulga um processo para separar misturas contendo água e compostos orgânicos, em que faz uso da pervaporação e condensação parcial (por refluxo) do permeado da pervaporação para aumentar a selectividade aos compostos mais desejáveis. Neste invento, a solução de alimentação (que contém o composto que se pretende extrair) é conduzida ao módulo de

pervaporação. Neste caso podem ser usadas membranas hidrofílicas ou hidrofóbicas, de acordo com a natureza dos compostos a serem removidos. O permeado proveniente da etapa de pervaporação é introduzido, na fase de vapor, como alimentação do condensador parcial. Esta unidade tem que ter uma estrutura (tais como colunas de enchimento) que promova transferência de calor e massa entre o vapor ascendente e o condensado descendente. Deste modo, o produto de topo será enriquecido no composto mais volátil e o produto de cauda no composto menos volátil, dependendo da separação pretendida. Este método de condensação parcial do permeado aumenta a separação dos compostos mais desejados. Este processo pode ser aplicado na indústria alimentar, durante a preparação de bebidas, tais como sumos, vinho ou cerveja; ou quando se extraem aromas; ou ainda na remoção contínua do etanol dos fermentadores, para evitar a inibição das leveduras pela presença de grandes quantidades de álcool no meio de cultura. Este processo (US 6,755,975) difere do divulgado na presente invenção essencialmente porque emprega o processo de pervaporação acoplado a um processo de destilação com condensação parcial do permeado, enquanto na presente invenção é proposto o uso duma unidade de pervaporação na extracção de aromas duma corrente principal que deverá sofrer um processo de desalcoolização, e assim de perda do seu perfil aromático. Por outro lado, na presente invenção, os aromas extraídos são reincorporados na bebida desalcoolizada.

O documento PT 102976, de Junho de 2004, divulga, um processo para redução do teor alcoólico de bebidas por nanofiltração, com posterior remoção do álcool do permeado por destilação e adição deste à bebida a tratar, sendo o correspondente pedido PCT de Dezembro de 2004 - WO

2004/113489. Neste processo são usadas membranas de nanofiltração para remoção total ou parcial do álcool de bebidas. O permeado obtido (constituído essencialmente por água, etanol e alguns sais) é enviado para uma unidade de destilação para extracção do etanol. O produto de base da unidade de destilação (sem etanol) é adicionado à bebida a tratar de modo a preservar as suas características organolépticas. Este processo (PT 102976) difere do divulgado na presente invenção essencialmente porque emprega o processo de nanofiltração para a desalcoolização de vinho e da destilação para recuperação dos aromas do permeado da operação de nanofiltração. Ao contrário, na presente invenção é proposto um processo de pervaporação para extracção de aromas e respectiva reincorporação após desalcoolização da bebida.

Descrição Geral da Invenção

A presente invenção descreve um processo de recuperação integral ou parcial do perfil aromático original de uma bebida que foi submetida à remoção total ou parcial do seu conteúdo em etanol. Este processo implementa a tecnologia de pervaporação para extrair os compostos aromáticos desejáveis da bebida de origem, os quais são incorporados na bebida obtida após desalcoolização, e portanto empobrecida ao nível do seu perfil aromático.

No referido processo, a bebida alcoólica original (por exemplo cerveja ou vinho), cujos compostos aromáticos se pretende extrair, é conduzida ao módulo de separação por membranas da unidade de pervaporação. No módulo de membranas, uma fracção da alimentação permeia selectivamente (aromas), sofrendo evaporação ao deixar a membrana do lado do permeado, o qual é mantido sob vácuo.

Os aromas permeados são recolhidos após condensação num permutador de calor. A temperatura de condensação deverá ser suficientemente baixa para evitar a perda dos aromas mais voláteis, pelo que deverá ser inferior a -80°C , podendo ser criogénica (-196°C). Por outro lado, a pressão do permeado deverá também ser suficientemente baixa para permitir um fluxo de permeado elevado e uma permeação selectiva dos aromas mais pesados. A pressão do permeado deverá estar compreendida entre 100 Pa e 10 kPa, dependendo da aplicação. A fracção da alimentação não permeada (retido) abandona o módulo e consiste numa solução ligeiramente empobrecida nos respectivos compostos aromáticos. A corrente de retido proveniente da unidade de pervaporação pode constituir uma segunda alimentação para dela se extraírem os compostos aromáticos remanescentes, ou pode ser conduzida a uma unidade de desalcoolização de modo a obter-se, a partir dela, a respectiva bebida desalcoolizada e à qual se pretende adicionar posteriormente o concentrado de aromas.

O perfil dos compostos aromáticos extraídos pode ser ajustado através da manipulação das variáveis operatórias e de projecto do processo. Estas variáveis são a natureza e espessura da membrana, que determinam, essencialmente, a permselectividade dos compostos permeados e o fluxo de permeado, respectivamente; a temperatura da alimentação, uma vez que influencia a permeabilidade das membranas aos diferentes compostos aromáticos e a força directriz da espécie química através da membrana, consequência da mais rápida ou lenta evaporação desta após permeação (pois a pressão de vapor do lado do permeado é afectada); o caudal de alimentação, que deverá ser suficientemente elevado para que a polarização da concentração seja desprezável; e a

pressão de vácuo aplicada no lado do permeado, que influencia a selectividade e o fluxo de permeado, sendo que a dependência da selectividade com a pressão do permeado assume comportamentos diferentes de acordo com a volatilidade dos compostos - a selectividade aos compostos mais voláteis aumenta com o aumento da pressão do permeado (diminuição do vácuo), enquanto relativamente aos compostos mais pesados diminui. Relativamente ao fluxo transmembranar e na ausência de gases permanentes dissolvidos, o caudal de permeado depende essencialmente da temperatura de alimentação e da pressão do permeado, aumentando normalmente com estes parâmetros. Por outro lado, a pressão do retido exerce uma influência pouco significativa no fluxo transmembranar e na selectividade. Na presença de gases permanentes dissolvidos, como por exemplo dióxido de carbono, a subida da temperatura leva à dessorção de um caudal mais elevado de gás e a consequente possibilidade de subida da pressão no lado do permeado com origem em perdas de carga e/ou limitações da bomba de vácuo. A temperatura de condensação é igualmente uma das variáveis críticas no processo e deve ser cuidadosamente seleccionada, uma vez que deve assegurar a condensação total ou parcial dos compostos aromáticos mais desejáveis.

Genericamente podemos dizer que:

- a) a membrana deverá ser a mais fina possível para que a produtividade seja elevada, mas não demasiado fina de forma a que as propriedades de selectividade da membrana não sejam degradadas por motivo do seu inchamento e para que tenha resistência mecânica suficiente.
- b) a temperatura da alimentação deverá ser a mais elevada possível permitida pela sensibilidade da bebida, pois este facto leva ao aumento da produtividade devido ao aumento

exponencial do fluxo transmembranar com a temperatura; por outro lado, deve ser a mais baixa possível de modo a equilibrar a selectividade aos compostos mais desejáveis, álcoois superiores e ésteres, face ao etanol, uma vez que para as membranas típicas usadas para esta finalidade - membranas de POMS (polioctilmetilsiloxano) suportadas em PEI (polieterimida) - um aumento da temperatura conduz a um aumento na concentração de álcoois superiores no permeado face à concentração de etanol, e consequentemente a selectividade aos álcoois aumenta com a temperatura; por outro lado, para os ésteres verifica-se uma diminuição da concentração no permeado, e portanto da selectividade, com o aumento da temperatura.

- c) o caudal de alimentação deverá suficientemente elevado de forma a garantir um regime turbulento de escoamento sobre a superfície da membrana para minimizar a polarização da concentração;
- d) a pressão do permeado deverá ser a menor possível de forma a aumentar a produtividade, mas não demasiado baixa, de forma a diminuir os custos em vácuo; por outro lado, quanto mais baixa for a pressão, maiores quantidades de aromas pesados serão recuperadas (por exemplo álcoois amílicos). Desta forma, os condensadores deverão ter uma pequena perda de carga, de forma a permitir que o lado do permeado dos módulos de membranas esteja sujeito a uma pressão suficientemente baixa, com origem na bomba de vácuo. As condutas de vácuo, principalmente até aos condensadores onde o caudal volumétrico é muito elevado, deverão também ser dimensionadas de forma a haver uma pequena perda de carga.
- e) a temperatura de condensação deverá ser a mais baixa possível de forma a condensar o máximo de aromas e baixar os custos de vácuo, mas não demasiado baixa, de forma a

baixar os custos de frio; por outro lado, quanto mais baixa for a temperatura de condensação, maior é a quantidade de aromas leves obtida no aroma final.

Finalmente, verificou-se que as membranas compósitas de POMS (POMS - polioctilmetilsiloxano) suportadas em PEI (PEI - polieterimida), apresentavam uma boa selectividade e permeabilidade aos aromas chave da cerveja.

Assim, de acordo com o processo objecto do presente invento, os compostos aromáticos, tais como álcoois superiores e ésteres, que têm uma contribuição mais importante para o perfil aromático das bebidas alcoólicas obtidas por fermentação, podem ser permeados selectivamente através de uma membrana hidrofóbica recorrendo a um processo de pervaporação. Consequentemente, é obtido um permeado com concentrações elevadas de compostos aromáticos, cuja razão em relação à bebida de origem pode ser da ordem das dezenas, no caso dos álcoois superiores, ou centenas, no caso dos ésteres. Tal permeado poderá ser então adicionado à bebida desalcoholizada, e portanto empobrecida ao nível do seu perfil aromático, de forma a aumentar a sua qualidade sensorial, sem no entanto aumentar significativamente o teor alcoólico. O volume de concentrado aromático necessário para adicionar à bebida representa uma percentagem baixa do volume total.

Breve Descrição das Figuras

A invenção aqui descrita diz respeito ao processo de obtenção de um concentrado de aromas através da pervaporação de uma bebida de teor alcoólico regular. Este concentrado destina-se a ser adicionado à bebida com um perfil aromático empobrecido, como por exemplo uma cerveja

desalcoolizada, de modo a obter-se uma cerveja sem álcool (inferior a 0,5% v/v) com boas características organolépticas.

- A Figura 1 representa um diagrama de fluxo de uma unidade industrial de extracção dos compostos aromáticos de cerveja por pervaporação e de uma unidade de desalcoolização, que pode ainda considerar um sistema para tratamento da bebida, cujo perfil aromático é corrigido com a corrente de permeado proveniente da pervaporação. Esta unidade compreende uma ligação da corrente de alimentação ou bebida original (1); uma bomba de alimentação (2); um permutador de calor da alimentação (3); um conjunto de módulos de membranas de pervaporação (4); uma ligação da corrente de permeado proveniente do módulo de separação no estado de vapor (5); uma ligação da fracção da bebida original não permeada pelas membranas - o retido (6); dois sistemas de condensadores (7 e 8); um circulador (9); uma ligação da corrente de permeado condensado (10); um tanque do permeado no estado líquido (11); uma bomba de vácuo (12); uma bomba doseadora (13); um sistema de desalcoolização (14), podendo ainda considerar um sistema para tratamento final da bebida; uma ligação da corrente de bebida desalcoolizada (15); uma ligação da corrente de bebida desalcoolizada final (16); uma ligação da corrente de água de aquecimento (17); uma ligação do fluido refrigerante (18) e uma exaustão da bomba de vácuo (19) através da qual os compostos não condensáveis são expelidos.

Descrição Detalhada da invenção:

O processo descrito na presente invenção destina-se à produção de bebidas sem álcool, ou com baixo teor

alcoólico, tais como cerveja ou vinho, com um perfil aromático enriquecido, similar ou não ao da bebida alcoólica de origem.

Desta forma, assume-se que existe uma bebida original com um teor alcoólico acima do pretendido e à qual é aplicado um processo de remoção total ou parcial do conteúdo em etanol. Este processo de remoção do etanol da bebida original leva a que uma parte mais ou menos importante de aromas seja perdida.

A presente invenção descreve ainda um processo de recuperação parcial ou total do perfil aromático da bebida original.

Este processo baseia-se na pervaporação da bebida original para a extracção dos aromas críticos e a sua adição à bebida desalcoolizada.

1. Extracção dos compostos aromáticos

A bebida alcoólica original é conduzida ao módulo de separação por membranas da unidade de pervaporação contactando tangencialmente com a superfície da membrana selectiva.

As membranas usadas são membranas compósitas, com espessura do filme selectivo entre 0,1 e 2 μm , cuja camada selectiva pode ser de polidimetilsiloxano (PDMS) ou de polioctilmetilsiloxano/polieterimida (POMS/PEI).

De acordo com o perfil aromático que se pretende obter no permeado, a bebida de origem pode ser aquecida entre 5 e 40°C antes de ser enviada para o módulo de separação por pervaporação. O lado do permeado é mantido sob vácuo, sendo

a pressão deste lado ajustada de preferência no intervalo entre 100 Pa e 10 kPa.

No processo de pervaporação descrito no presente invento, a bebida original é normalmente alimentada ao módulo à pressão atmosférica ou a uma pressão ligeiramente superior, como por exemplo 0,4 MPa absoluto.

2. Recolha do permeado

Os aromas permeados deixam a membrana sob o estado de vapor e são recolhidos, após condensação, num sistema de permutadores de calor colocados em paralelo e que operam alternadamente para permitir a recolha semi-contínua dos compostos aromáticos permeados.

É usado um número par de condensadores funcionando alternadamente; um conjunto de condensadores é usado para condensar os voláteis da corrente de permeado durante metade do ciclo, enquanto o outro conjunto é desligado do vácuo e aquecido a uma temperatura suficiente para descongelamento e recolha dos voláteis condensados.

A temperatura de condensação deverá ser inferior a -80°C , podendo ser criogénica (-196°C). Neste caso, um sistema de dois permutadores a operar em condições mais extremas deverá ser acoplado em série ao sistema anterior, de modo a possibilitar a condensação da fracção mais volátil do perfil aromático da bebida de origem.

3. Recuperação da fracção não permeada

A fracção da alimentação não permeada (retido) abandona o módulo de membranas e consiste numa solução ligeiramente empobrecida nos respectivos compostos aromáticos.

A reciclagem de parte da corrente de retido pode ser importante de forma a aumentar a velocidade superficial da corrente líquida sobre a superfície das membranas,

garantindo assim uma polarização da concentração desprezável. Nestas condições, a corrente de retido proveniente da unidade de pervaporação pode constituir uma segunda alimentação para dela se extraírem os compostos aromáticos remanescentes.

Por outro lado, a corrente de retido que deixa a unidade de pervaporação é conduzida à unidade de desalcoolização de modo a obter-se a respectiva bebida desalcoolizada e à qual se pretende adicionar posteriormente o concentrado de aromas.

4. Desalcoolização da bebida

Dependendo da aplicação, a bebida da qual foram extraídos os aromas na unidade de pervaporação pode ser conduzida a uma unidade de desalcoolização.

O processo de remoção do álcool pode ser promovido, através do contacto da bebida, em contra-corrente, com vapor de água sob vácuo ou por osmose inversa. Durante o processamento da bebida, o álcool é removido continuamente pela fase de vapor, obtendo-se uma bebida sem álcool ou com baixo teor alcoólico, dependendo das especificações que se pretende para o produto final.

Normalmente, durante o processo de desalcoolização os compostos aromáticos essenciais ao equilíbrio duma bebida são perdidos. Nestas condições a adição de aromas é desejável.

5. Enriquecimento aromático da bebida

O permeado obtido na unidade de pervaporação consiste numa solução aquosa enriquecida nos compostos aromáticos da bebida alcoólica de origem. Após ter sofrido condensação e descongelação no sistema de condensadores a operar alternadamente, o permeado é recolhido num tanque

intermédio antes de ser adicionado à bebida desalcoolizada, no final do processo. A adição do extracto aromático é realizada directamente à corrente da bebida desalcoolizada através de uma bomba doseadora que adiciona a quantidade necessária de aroma para o enriquecimento da bebida.

Esta quantidade representa uma pequena fracção do volume total da bebida e é escolhida de acordo com o perfil aromático pretendido e tendo em atenção as especificações do teor alcoólico máximo permitido pela legislação para a bebida produzida.

Exemplo 1

Extracção laboratorial, por pervaporação, de compostos aromáticos de cerveja com teor alcoólico regular

A cerveja (com 5,5% v/v em álcool) armazenada no tanque de alimentação é conduzida a um módulo de membranas, cuja área útil da membrana é de 107,46 cm². As membranas usadas são planas, compósitas de POMS com cerca de 1,5 µm de espessura e suportadas numa membrana porosa de PEI. A corrente de alimentação é bombeada através de uma bomba centrífuga. Antes da entrada no módulo de membranas, a corrente de alimentação é fraccionada e uma parte é reciclada ao tanque de alimentação após passar através de um permutador de calor de placas com uma área efectiva de 2 dm². A outra fracção da alimentação entra no módulo de membranas e os compostos aromáticos permeiam selectivamente através da membrana, sendo a força directriz resultante da pressão subatmosférica estabelecida por meio de uma bomba de vácuo rotativa cuja pressão absoluta mínima é de 0,2 Pa e o caudal de vapor de água máximo é de 0,22 kg.h⁻¹.

O permeado deixa a membrana sob a forma de vapor e é condensado num reservatório com isolamento térmico cheio

com azoto líquido. Este sistema de condensação consiste num conjunto de dois tubos concêntricos em aço inoxidável, desenhado especificamente para esta aplicação, o qual está imerso em azoto líquido a -196°C (de forma a permitir a condensação total dos compostos aromáticos, mesmo os mais voláteis). O tubo de condensação está ligado ao módulo de membranas, a montante, e à bomba de vácuo, a jusante, por meio de tubos flexíveis de aço inoxidável. A ligação dos diferentes tubos é feita por meio de braçadeiras de fácil desmontagem para recolha do permeado. Os aromas são retirados do sistema de condensação após descongelamento, o qual deverá ocorrer por introdução do sistema de condensação num vaso contendo água glicolada a cerca de 0°C , de forma a que não se dê a perda dos aromas mais voláteis. Após descongelamento os aromas são recolhidos em frascos de vidro.

A fracção da cerveja alimentada ao módulo que não permeia abandona o mesmo através do canal do retido e é igualmente reciclada ao tanque de alimentação através do permutador de calor de placas. O caudal desta corrente é avaliado através de um rotâmetro e controlado através de válvulas de agulha.

A pressão da corrente de alimentação é monitorizada por um manómetro colocado à entrada do módulo e é regulada por válvulas de agulha. Esta configuração da corrente de alimentação permite ajustar independentemente o caudal de alimentação/retido e a pressão da primeira corrente.

O caudal do permeado é medido gravimetricamente após terminado o tempo estipulado de permeação. A pressão de vácuo do permeado é monitorizada através de um

sensor/transmissor de pressão e é ajustada através de uma válvula de diafragma.

A temperatura da alimentação foi mantida a cerca de 5°C e a pressão a cerca de 0,4 MPa absoluto. A pressão do permeado foi mantida a cerca de 100 Pa. Esta unidade permite obter um concentrado aromático tal que, quando adicionado a uma cerveja desalcoolizada (com 0,0% em etanol), obtida através de uma coluna de rectificação de cones rotativos, permite obter uma cerveja final com menos do que 0,05% (v/v) de álcool (legalmente designada de cerveja com 0,0% de álcool) e com perfil aromático corrigido. O volume de concentrado de aromas adicionado foi de 0,4% e a cerveja final apresentava uma composição aromática semelhante à da cerveja original, especialmente na composição dos ésteres, cujo perfil é totalmente recuperado. Além disso, uma análise sensorial ao produto, realizada por um grupo de provadores, reconheceu na cerveja produzida um bom perfil aromático e de sabor, semelhante ao da cerveja de origem.

Exemplo 2

Produção industrial de cerveja sem álcool a partir de uma cerveja alcoólica com reincorporação dos compostos aromáticos originais.

A cerveja original (1), da qual se pretende extrair os compostos aromáticos, consiste numa cerveja concentrada com teor alcoólico de cerca de 6% v/v e com um teor de dióxido de carbono residual (cerca de 3,8 g.l⁻¹). Esta cerveja é conduzida ao módulo de membranas (4), cuja área efectiva é de 40 m² e cuja membrana é uma membrana compósita de POMS suportada em PEI. A alimentação da cerveja ao módulo é feita por meio de uma bomba centrífuga (2) a uma pressão absoluta de 0,25 MPa, para manter uma queda de pressão

máxima de 0,2 MPa entre o lado da alimentação e do retido do módulo. O caudal de alimentação é de 20 hl.h⁻¹. Antes de entrar no módulo de separação, a cerveja de alimentação pode ser aquecida entre 5 a 40 °C de modo a aumentar-se a produtividade da membrana e melhorar-se a selectividade aos compostos mais desejáveis. Para aquecer a cerveja de alimentação e manter a temperatura da mesma, pode ser usada água (17) a circular no permutador de calor (3) (Figura 1).

Do lado do permeado do módulo de membranas a pressão é mantida abaixo da pressão atmosférica (100 Pa a 10 kPa) através de uma bomba de vácuo (12). O vácuo estabelecido permite a transferência dos compostos aromáticos da alimentação para o permeado e evaporação dos mesmos neste lado da membrana. A corrente de permeado (5), contendo concentrações elevadas de compostos aromáticos, é conduzida sob o estado de vapor ao primeiro sistema de condensadores (7). Para condensar o permeado, é usado um fluido refrigerante (18) a -80 °C, cuja alimentação e temperatura são asseguradas por um circulador (9). O sistema de condensadores referido (7) opera alternadamente com o segundo sistema de condensadores (8), de modo a possibilitar a recolha semi-contínua dos aromas. Na linha do permeado pode ser integrado, em série, um segundo condensador, a operar em condições mais extremas, de modo a assegurar-se a condensação dos compostos que não condensaram nos condensadores anteriores (7 e 8). Nesse último condensador em série pode ser usado um fluido criogénico tal como o azoto líquido a -196 °C. Os compostos não condensados, tais como dióxido de carbono, são expelidos pela descarga da bomba de vácuo (19).

Uma vez condensada, a corrente de permeado (10) é armazenada num tanque (11). A descarga do permeado é feita por meio de uma bomba doseadora (13) que assegura o caudal (cerca de 8 l.h^{-1}) dos compostos aromáticos incorporados na cerveja final.

A fracção de alimentação (6) - retido - que não atravessa a membrana constitui uma cerveja ligeiramente empobrecida ao nível dos compostos aromáticos. Esta corrente segue para a unidade de desalcoolização (14), obtendo-se deste modo uma cerveja com teor alcoólico inferior a 0,5% em volume ou mesmo inferior a 0,05%.

No final do processo o permeado obtido na unidade de pervaporação é adicionado, após condensação (10), à cerveja desalcoolizada (15), uma vez que durante o processo de remoção do etanol os compostos aromáticos voláteis são igualmente perdidos com o etanol. Desta forma é produzida uma cerveja sem álcool (16) com preservação do perfil aromático e sensorial da cerveja de origem.

Bibliografia

EP 0116462 - "Concentration of alcoholic beverages", Agosto 1984

WO 8403102 - "Concentration of alcoholic beverages", Agosto 1984

US 4792402 - "Concentration of alcoholic beverages", Dezembro 1988

US 4995945 - "Counter-current gas-liquid contacting device", Fevereiro 1991

US 5030356 - "Process for recovering organic components from liquid streams", Julho 1991

- EP 0486345** - "Process of making alcohol-free beer and beer aroma concentrates", Outubro 1991
- US 5169533** - "Process for recovering organic components from liquid streams", Dezembro 1992
- US 5263409** - "Membrane extraction of citrus bittering agents", Novembro 1993
- US 5266206** - "Process for recovering organic components from liquid streams", Novembro 1993
- US 5308631** - "Process of making alcohol-free beer and beer aroma concentrates", Maio 1994
- US 5385647** - "Process for the reduction of the alcohol content of alcoholic beverages", Janeiro 1995
- US 5817359** - "Methods for dealcoholization employing perstration", Outubro 1998
- WO 9954432** - "Process for producing and extracting aromatic compounds", Outubro 1999
- US 6162360** - "Membrane process for making enhanced flavor fluids", Dezembro 2000
- US 6287618** - "Method of production of citrus concentrated aroma and method of preparation of flavorful composition or drink using the resulting flavorful component", Setembro 2001
- US 6419829** - "Membrane process for making enhanced flavor fluids", Julho 2002
- US 6518050** - "Process for producing and extracting aromatic compounds", Fevereiro 2003
- US 6755975** - "Separation process using pervaporation and dephlegmation", Junho 2004
- PT 102976** - "Processo integrado de nanofiltração para redução do teor alcoólico de bebidas", Junho 2004
- WO 2004/113489** - "Integrated nanofiltration to reduce the alcohol content of alcoholic beverages", Dezembro 2004

Outras Referências

- [1] - Pereira, C.C., Rufino, J.R.M., Habert. A.C., Nobrega, R., Cabral, L.M.C., Borges, C.P., "Aroma compounds recovery of tropical fruit juice by pervaporation: membrane material selection and process evaluation", Journal of Food Engineering, 66, 77-87, 2005
- [2] - Karlsson, H.O.E., Trägårdh, G., "Aroma recovery during beverage processing", Journal of Food Engineering, 34, 159-178, 1997
- [3] - Trifunovic, O., Trägårdh, G., "Transport of dilute volatile organic compounds through pervaporation membranes", Desalination, 149, 1-2, 2002
- [4] - Tan, S., Li, L., Xiao, Z., Wu, Y., Zhang, Z., "Pervaporation of alcoholic beverages - the coupling effects between ethanol and aroma compounds", Journal of Membrane Science, 264, 129-136, 2005
- [5] - Sampranpiboon, P., Jiraratananon, R., Uttapap, D., Feng, X., Huang, R.Y.M., "Pervaporation separation of ethyl butyrate and isopropanol with polyether block amide (PEBA) membranes", Journal of Membrane Science, 173, 53-59, 2000
- [6] - Boerjesson, J., Karlsson, H.O.E., Trägårdh, G., "Pervaporation of a model apple juice aroma solution: comparison of membrane performance", Journal of Membrane Science, 119, 229-239, 1996
- [7] - Pereira, C.C., Rufino, J.R.M., Habert. A.C., Nobrega, R., Cabral, L.M.C., Borges, C.P., "Membrane for processing tropical fruit juice", Desalination 148, 57-60, 2002
- [8] - Lipnizki, F., Olsson, J., Trägårdh G., "Scale-up of pervaporation for the recovery of natural aroma compounds in the food industry. Part 1: Simulation and performance." Journal of Food Engineering, 54, 183-195, 2002

- [9] - Shepherd, A., Habert, A.C., Borges, C.P., "Hollow fibre modules for orange juice aroma recovery using pervaporation", *Desalination*, 148, 111-114, 2002
- [10] - Jiraratananon, R., Sampranpiboon, P., Uttapap, D., Huang, R.Y.M., "Pervaporation separation and mass transport of ethylbutanoate solution by polyether block amide (PEBA) membranes", *Journal of Membrane Science*, 210, 389-409, 2002
- [11] - Smitha, B., Suhanya, D., Sridhar, S., Ramakrishna, M., "Separation of organic-organic mixtures by pervaporation - a review", *Journal of Membrane Science*, 241, 1-21, 2004
- [12] - Karlsson, H.O.E., Loureiro, S., Trägårdh, G., "Aroma compound recovery with pervaporation - temperature effects during pervaporation of a muscat wine", *Journal of Food Engineering*, 26, 177-19, 1995

Lisboa, 12 de Fevereiro de 2007

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de extração de aromas de bebidas alcoólicas através de um método de extração por pervaporação e de posterior adição desses mesmos aromas em bebidas com álcool, totalmente desalcooolizadas, parcialmente desalcooolizadas ou sem álcool, **caracterizado por:**
 - (i) a temperatura da corrente de alimentação inicial se situar no intervalo de 5 °C a 40 °C;
 - (ii) o caudal de alimentação criar um regime turbulento de escoamento sobre a superfície da membrana;
 - (iii) se utilizarem membranas compósitas de polioctilmetilsiloxano (POMS) ou membranas de polidimetilsiloxano (PLMS) ou membranas compósitas de POMS suportadas em polietereimida (PEI);
 - (iv) a condensação se realizar a uma temperatura compreendida no intervalo de -197 °C a -80 °C;
 - (v) a pressão, do lado do permeado, estar compreendida no intervalo entre 100 Pa a 10 kPa;
 - (vi) o volume do extracto aromático concentrado extraído e posteriormente adicionado à bebida representar uma fracção muito baixa, entre 0,1 a 1%, do volume total da bebida a adicionar;
 - (vii) a concentração final dos aromas na corrente de permeado (extracto aromático) ser mais elevada do que a concentração na corrente de alimentação inicial (bebida original).
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** consistir nos seguintes passos:

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de extracção de aromas de bebidas alcoólicas através de um método de extracção por pervaporação e de posterior adição desses mesmos aromas em bebidas com álcool, totalmente desalcooolizadas, parcialmente desalcooolizadas ou sem álcool, caracterizado por:
 - (i) a temperatura da corrente de alimentação inicial se situar no intervalo de 5 °C a 40 °C;
 - (ii) o caudal de alimentação criar um regime turbulento de escoamento sobre a superfície da membrana;
 - (iii) se utilizarem membranas compósitas de polioctilmetilsiloxano (POMS) ou membranas de polidimetilsiloxano (PDMS) ou membranas compósitas de POMS suportadas em polieterimida (PEI);
 - (iv) a condensação se realizar a uma temperatura compreendida no intervalo de -197 °C a -80 °C;
 - (v) a pressão, do lado do permeado, estar compreendida no intervalo entre 100 Pa a 10 kPa;
 - (vi) o volume do extracto aromático concentrado extraído e posteriormente adicionado à bebida representar uma fracção muito baixa, entre 0,1 a 1%, do volume total da bebida a adicionar;
 - (vii) a concentração final dos aromas na corrente de permeado (extracto aromático) ser mais elevada do que a concentração na corrente de alimentação inicial (bebida original).
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por consistir nos seguintes passos:

apresentar um perfil aromático melhorado ou enriquecido em termos organolépticos.

Lisboa, 27 de Julho de 2009

sem álcool, totalmente desalcooolizadas ou parcialmente desalcooolizadas.

15. Utilização do extracto aromático concentrado, de acordo com as reivindicações 13 e 14, e obtido pelo processo descrito nas reivindicações 1 a 10, caracterizado por a adição, quer por reincorporação (restabelecimento) quer por rectificação, do extracto aromático permitir restabelecer ou rectificar o mais fielmente possível o perfil aromático quer do produto original, quer de um produto desequilibrado em termos organolépticos.
16. Produto alimentar reincorporado ou rectificado com um extracto aromático concentrado, como o descrito nas reivindicações 11 a 12, e obtido pelo processo descrito nas reivindicações 1 a 10 caracterizado por apresentar uma recuperação integral ou parcial do seu perfil aromático original ou um perfil organoléptico melhorado.
17. Bebida com álcool, totalmente desalcooolizada, parcialmente desalcooolizada ou sem álcool de acordo com a reivindicação anterior, caracterizada por ser reincorporada com um extracto aromático concentrado e apresentar uma recuperação integral ou parcial do seu perfil aromático original.
18. Bebida com álcool, totalmente desalcooolizada, parcialmente desalcooolizada ou sem álcool de acordo com a reivindicação 16, caracterizada por ser rectificada com um extracto aromático concentrado e

rectificado, pela adição do extracto aromático concentrado.

10. Processo, de acordo com as reivindicações anteriores, **caracterizado** por o produto alimentar a ser restabelecido ou rectificado poder ser uma bebida não alcoólica ou uma bebida alcoólica e, neste caso, ser preferencialmente, mas não exclusivamente, cerveja ou vinho.
11. Extracto aromático concentrado, obtido pelo processo descrito nas reivindicações 1 a 10, **caracterizado** por o volume do extracto aromático concentrado obtido, e posteriormente adicionado à bebida, representar uma fracção muito baixa, entre 0,1 a 1% do volume total da bebida.
12. Extracto aromático concentrado, de acordo com a reivindicação anterior, **caracterizado** por consistir numa solução aquosa enriquecida nos compostos aromáticos da bebida alcoólica original pelo que, o perfil aromático que se pode obter a partir do mesmo é similar ao da bebida original ou melhorado em termos organolépticos.
13. Utilização do extracto aromático concentrado, das reivindicações 11 a 12, **caracterizada** pelo facto de esta se concretizar na indústria alimentar.
14. Utilização do extracto aromático concentrado, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pela sua posterior utilização na adição a bebidas com álcool,

temperatura compreendida entre -197°C e -20°C , e a uma pressão, do lado do permeado, compreendida entre 100 Pa e 10 kPa, sendo que a temperatura de operação do módulo de membranas pode variar entre 5°C a 40°C .

8. Processo de acordo com as reivindicações anteriores caracterizado por a adição dos aromas extraídos à bebida com álcool, desalcooolizada, parcialmente desalcooolizada ou sem álcool, ser realizada directamente de acordo com os seguintes passos:

- i) condção do extracto aromático para um tanque intermédio, antes da sua adição à bebida;
- ii) o extracto aromático é adicionado directamente através de uma bomba doseadora, sendo que o caudal adicionado deverá estar de acordo com o perfil aromático pretendido e/ou com o teor de álcool máximo permitido para a bebida sem álcool, totalmente desalcooolizada ou parcialmente desalcooolizada;
- iii) o volume do extracto aromático concentrado obtido e posteriormente adicionado à bebida representar uma fracção muito baixa, entre 0,1 a 1% do volume total da bebida com álcool, totalmente desalcooolizada, parcialmente desalcooolizada ou sem álcool e com perfil aromático equilibrado ou desequilibrado.

9. Processo, de acordo com as reivindicações anteriores, caracterizado por o perfil aromático da bebida com álcool, totalmente desalcooolizada, parcialmente desalcooolizada ou sem álcool ser restabelecido, ou

- d) Condutção integral da corrente de retido à unidade de desalcooolização, sem haver reciclagem da corrente de retido que deixa os módulos de membranas da unidade de pervaporação;
 - e) Condensação do permeado, saído do módulo de membranas sob a forma de vapor;
 - f) Adição do extracto aromático à bebida com álcool, totalmente desalcooolizada, parcialmente desalcooolizada ou sem álcool e com perfil aromático empobrecido ou desequilibrado.
4. Processo de acordo com as reivindicações anteriores **caracterizado** por se utilizarem membranas de polioctilmetilsiloxano (POMS), um polímero com elevada hidrofobicidade e consequentemente grande afinidade para os compostos aromáticos da bebida, permitindo a sua concentração selectiva no lado do permeado.
5. Processo, de acordo com as reivindicações anteriores **caracterizado** por a permeação ser realizada através de membranas de polidimetilsiloxano (PDMS) com espessura do filme selectivo entre 0,1 e 2 µm ou por membranas de polioctilmetilsiloxano (POMS) com espessura do filme selectivo entre 0,1 e 2 µm.
6. Processo, de acordo com as reivindicações anteriores **caracterizado** por a permeação ser realizada através de membranas compostas de polioctilmetilsiloxano/polieterimida (POMS/PEI) com espessura do filme selectivo entre 0,1 e 2 µm.
7. Processo, de acordo com as reivindicações anteriores, **caracterizado** por a condensação se realizar a uma

- a) Estabelecimento de uma corrente de alimentação desde o tanque de armazenamento, onde se encontra a bebida original, à unidade de pervaporação;
- b) Estabelecimento da temperatura de alimentação aos módulos de membrana da unidade de pervaporação, através dum permutador de calor;
- c) Fraccionamento da corrente de alimentação nos módulos de membrana da unidade de pervaporação;
- d) Reciclagem de parte da corrente de alimentação fraccionada (retido), para o tanque de armazenagem, onde se encontra ainda parte da bebida original;
- e) Condução da parte restante do fraccionamento, e que não foi reciclada para o tanque de armazenagem, para a unidade de desalcoólização;
- f) Condensação do permeado, saído do módulo de membranas sob a forma de vapor;
- g) Adição do extracto aromático à bebida com álcool, totalmente desalcoólizada, parcialmente desalcoólizada ou sem álcool e com perfil aromático empobrecido ou desequilibrado.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por consistir nos seguintes passos:

- a) Estabelecimento de uma corrente de alimentação desde o tanque de armazenamento, onde se encontra a bebida original, à unidade de pervaporação;
- b) Estabelecimento da temperatura de alimentação aos módulos de membrana da unidade de pervaporação, através dum permutador de calor;
- c) Fraccionamento da corrente de alimentação nos módulos de membrana da unidade de pervaporação;

apresentar um perfil aromático melhorado ou enriquecido em termos organolépticos.

Lisboa, 27 de Julho de 2009

- a) Estabelecimento de uma corrente de alimentação desde o tanque de armazenamento, onde se encontra a bebida original, à unidade de pervaporação;
- b) Estabelecimento da temperatura de alimentação aos módulos de membrana da unidade de pervaporação, através dum permutador de calor;
- c) Fraccionamento da corrente de alimentação nos módulos de membrana da unidade de pervaporação;
- d) Reciclagem de parte da corrente de alimentação fraccionada (retido), para o tanque de armazenagem, onde se encontra ainda parte da bebida original;
- e) Condução da parte restante do fraccionamento, e que não foi reciclada para o tanque de armazenagem, para a unidade de desalcooolização;
- f) Condensação do permeado, saído do módulo de membranas sob a forma de vapor;
- g) Adição do extracto aromático à bebida com álcool, totalmente desalcooolizada, parcialmente desalcooolizada ou sem álcool e com perfil aromático empobrecido ou desequilibrado.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por consistir nos seguintes passos:

- a) Estabelecimento de uma corrente de alimentação desde o tanque de armazenamento, onde se encontra a bebida original, à unidade de pervaporação;
- b) Estabelecimento da temperatura de alimentação aos módulos de membrana da unidade de pervaporação, através dum permutador de calor;
- c) Fraccionamento da corrente de alimentação nos módulos de membrana da unidade de pervaporação;

temperatura compreendida entre -197°C e -30°C , e a uma pressão, do lado do permeado, compreendida entre 100 Pa e 10 kPa, sendo que a temperatura de operação do módulo de membranas pode variar entre 5°C a 40°C .

8. Processo de acordo com as reivindicações anteriores **caracterizado** por a adição dos aromas extraídos à bebida com álcool, desalcooolizada, parcialmente desalcooolizada ou sem álcool, ser realizada directamente de acordo com os seguintes passos:

- i) condução do extracto aromático para um tanque intermédio, antes de sua adição à bebida;
- ii) o extracto aromático é adicionado directamente através de uma bomba doseadora, sendo que o caudal adicionado deverá estar de acordo com o perfil aromático pretendido e/ou com o teor de álcool máximo permitido para a bebida sem álcool, totalmente desalcooolizada ou parcialmente desalcooolizada;
- iii) o volume do extracto aromático concentrado obtido e posteriormente adicionado à bebida representar uma fracção muito baixa, entre 0,1 a 1% do volume total da bebida com álcool, totalmente desalcooolizada, parcialmente desalcooolizada ou sem álcool e com perfil aromático empobrecido ou desequilibrado.

9. Processo, de acordo com as reivindicações anteriores, **caracterizado** por o perfil aromático da bebida com álcool, totalmente desalcooolizada, parcialmente desalcooolizada ou sem álcool ser restabelecido, ou

rectificado, pela adição do extracto aromático concentrado.

10. Processo, de acordo com as reivindicações anteriores, **caracterizado por** o produto alimentar a ser restabelecido ou rectificado poder ser uma bebida não alcoólica ou uma bebida alcoólica e, neste caso, ser preferencialmente, mas não exclusivamente, cerveja ou vinho.
11. Extracto aromático concentrado, obtido pelo processo descrito nas reivindicações 1 a 10, **caracterizado por** o volume do extracto aromático concentrado obtido, e posteriormente adicionado à bebida, representar uma fracção muito baixa, entre 0,1 a 1% do volume total da bebida.
12. Extracto aromático concentrado, de acordo com a reivindicação anterior, **caracterizado por** consistir numa solução aquosa enriquecida nos compostos aromáticos da bebida alcoólica original pelo que, o perfil aromático que se pode obter a partir do mesmo é similar ao da bebida original ou melhorado em termos organolépticos.
13. Utilização do extracto aromático concentrado, das reivindicações 11 a 12, **caracterizada pelo facto de** esta se concretizar na indústria alimentar.
14. Utilização do extracto aromático concentrado, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado pela sua** posterior utilização na adição a bebidas com álcool,

sem álcool, totalmente desalcooolizadas ou parcialmente desalcooolizadas.

15. Utilização do extracto aromático concentrado, de acordo com as reivindicações 13 e 14, e obtido pelo processo descrito nas reivindicações 1 a 10, **caracterizado por** a adição, quer por reincorporação (restabelecimento) quer por rectificação, do extracto aromático permitir restabelecer ou rectificar o mais fielmente possível o perfil aromático quer do produto original, quer de um produto desequilibrado em termos organolépticos.
16. Produto alimentar reincorporado ou rectificado com um extracto aromático concentrado, como o descrito nas reivindicações 11 a 12, e obtido pelo processo descrito nas reivindicações 1 a 10 **caracterizado por** apresentar uma recuperação integral ou parcial do seu perfil aromático original ou um perfil organoléptico melhorado.
17. Bebida com álcool, totalmente desalcooolizada, parcialmente desalcooolizada ou sem álcool de acordo com a reivindicação anterior, **caracterizada por** ser reincorporada com um extracto aromático concentrado e apresentar uma recuperação integral ou parcial do seu perfil aromático original.
18. Bebida com álcool, totalmente desalcooolizada, parcialmente desalcooolizada ou sem álcool de acordo com a reivindicação 16, **caracterizada por** ser rectificada com um extracto aromático concentrado e

- d) Condução integral da corrente de retido a unidade de desalcooolização, sem haver reciclagem da corrente de retido que deixa os módulos de membrana da unidade de pervaporação;
 - e) Condensação do permeado, saído do módulo de membranas sob a forma de vapor;
 - f) Adição do extracto aromático à bebida com álcool, totalmente desalcooolizada, parcialmente desalcooolizada ou sem álcool e com perfil aromático empobrecido ou desequilibrado.
4. Processo de acordo com as reivindicações anteriores **caracterizado por** se utilizarem membranas de polioctilmetilsiloxano (POMS), um polímero com elevada hidrofobicidade e consequentemente grande afinidade para os compostos aromáticos da bebida, permitindo a sua concentração selectiva no lado do permeado.
5. Processo, de acordo com as reivindicações anteriores **caracterizado por** a permeação ser realizada através de membranas de polidimetilsiloxano (PDMS) com espessura do filme selectivo entre 0,1 e 2 μ m ou por membranas de polioctilmetilsiloxano (POMS) com espessura do filme selectivo entre 0,1 e 2 μ m.
6. Processo, de acordo com as reivindicações anteriores **caracterizado por** a permeação ser realizada através de membranas compóeitas de polioctilmetilsiloxano/polieterimida (POMS/PEI) com espessura do filme selectivo entre 0,1 e 2 μ m.
7. Processo, de acordo com as reivindicações anteriores, **caracterizado por** a condensação se realizar a uma

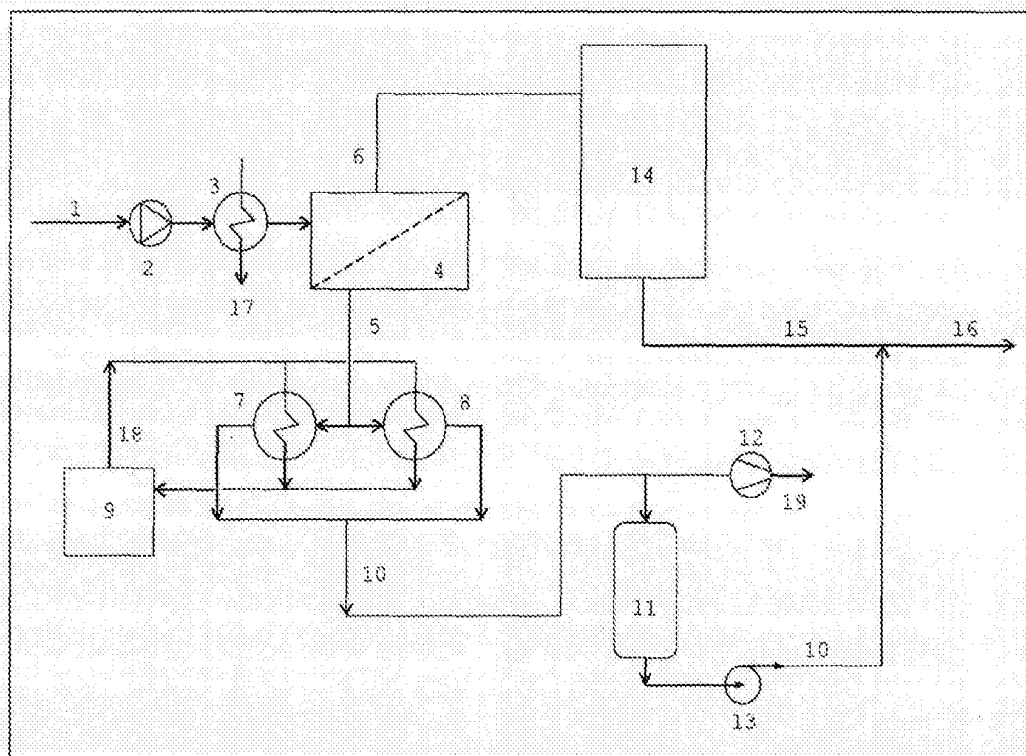


Figura 1