

Víctor Justiniano Huamaní Meléndez

**Efeito do ultrassom de alta intensidade na extração e
difusão da cafeína nos grãos de café (*Coffea arabica*)**

**São José do Rio Preto
2012**

Víctor Justiniano Huamaní Meléndez

**Efeito do ultrassom de alta intensidade na extração e difusão da
cafeína nos grãos de café (*Coffea arabica*)**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Área de Concentração – Engenharia de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Róger Darros Barbosa

**São José do Rio Preto
2012**

Huamaní-Meléndez, Víctor Justiniano.

Efeito do ultrassom de alta intensidade na extração e difusão da cafeína nos grãos de café (*Coffea arabica*) / Víctor Justiniano Huamaní Meléndez. – São José do Rio Preto: [s.n.], 2012.

90 f.; 34 il.; 30 cm.

Orientador: Róger Darros Barbosa

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas.

1. Café. 2. Descafeinação. 3. Lei de Fick. 4. Geometria semiesférica. 5. Transferência de massa. I. Darros Barbosa, Róger. II. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 633.73

Víctor Justiniano Huamaní Meléndez

**Efeito do ultrassom de alta intensidade na extração e difusão da
cafeína nos grãos de café (*Coffea arabica*)**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Área de Concentração – Engenharia de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Róger Darros Barbosa
UNESP – São José do Rio Preto, SP
Orientador

Prof^ª. Dr^ª. Maria Aparecida Mauro
UNESP – São José do Rio Preto, SP

Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral
FEA – UNICAMP – Campinas, SP

São José do Rio Preto
21/setembro/2012

Dedico este trabalho a minha mãe
Catalina Meléndez Cereceda pelo amor
incondicional e a quem devo tudo o que sou.

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Róger Darros Barbosa pelo grande apoio que significou nesta etapa de mestrado.

Ao Prof. Dr. Maurício Boscolo pela generosidade em facilitar o uso do equipamento de HPLC, além de ser sempre um grande apoio.

Ao Prof. Dr. Javier Telis por permitir o uso do aparelho de ultrassom, concretizando-se desta maneira a pesquisa.

À COCAM – Companhia de Café Solúvel e Derivados de Catanduva, SP, por permitir conhecer as instalações de planta industrial de descafeinação de café como no auxílio na familiarização inicial com as técnicas analíticas laboratoriais.

Aos membros da banca examinadora, Prof.^a Dr.^a Maria Aparecida Mauro, Prof. Dr. José Francisco Lopes Filho e Prof. Dr. Fernando Antônio Cabral pelas correções e sugestões enriquecendo a pesquisa.

A todos os professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos do IBILCE/UNESP, por esta experiência enriquecedora tanto acadêmica como humana.

Aos colegas do GAE em especial a Lina, por constituir para mim uma família brindando um suporte emocional e apoio em todo momento.

Aos colegas do Programa de Pós-graduação, em especial a Poliana, Juliane, Larissa, Leandra, Augusto por serem parceiros neste trajeto da minha vida.

À Organização dos Estados Americanos (OEA) pela bolsa e suporte para o mestrado.

À Universidad Nacional Micaela Bastidas de Apurímac, pela oportunidade de exercer a docência.

À minha mãe Catalina e meu irmão Claudio por ser sempre um apoio em cada etapa da minha vida

Resumo

A presente pesquisa propõe como alternativa melhorar o processo de extração da cafeína dos grãos de café de variedade arábica utilizando água como solvente com auxílio de ultrassom de alta intensidade. Na primeira etapa da pesquisa foram avaliadas propriedades físicas do grão no processo de hidratação e a proposição da solução analítica para a semiesfera da equação de Fick. Na segunda etapa foi avaliado o coeficiente de difusão da cafeína no processo de extração com água em diferentes temperaturas (30, 40, 50 e 60 °C). Na terceira etapa foi empregado um delineamento composto central rotacional para avaliar a porcentagem de recuperação e o coeficiente de difusão de cafeína nos grãos de café, para os tempos de 15, 30 e 60 minutos sob a influência do ultrassom de alta intensidade (30, 45, 65, 85 e 100% da amplitude da potência) em diferentes ciclos de aplicação (30, 45, 65, 85 e 100%) e em função da temperatura de extração (30, 36, 45, 53 e 60 °C). O modelo matemático para geometria semiesférica apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, tanto para a difusão de água nos grãos de café no processo de hidratação, como para o processo de extração de cafeína em meio aquoso. O coeficiente de difusão de água no grão de café no processo de hidratação variou de $6,901 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a 30 °C até $3,119 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a 60 °C, com energia de ativação de 41,243 kJ mol⁻¹. Para a difusão da cafeína, o modelo matemático para semiesfera também resultou ser ligeiramente superior na maioria dos casos, onde o coeficiente de difusão variou de $1,026 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a 30 °C até $9,004 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a 60 °C com uma energia de ativação de 59,933 kJ mol⁻¹. Na aplicação de ultrassom de alta intensidade, os fatores de potência de ultrassom e a temperatura de extração resultaram ter influência significativa na porcentagem de recuperação e no coeficiente de difusão da cafeína no grão. Na condição de 55 °C, 81 W cm⁻² e 70% de ciclo de ultrassom, o coeficiente de difusão da cafeína foi cerca de 21% maior do que o coeficiente de difusão da cafeína a 55 °C no processo de extração sem auxílio de ultrassom.

Palavras-chave: Extração assistida por ultrassom, descafeinação, transferência de massa, geometria semiesférica, lei de Fick, propriedades físicas do café.

Abstract

This research proposes as an alternative to improve the process of extracting caffeine from coffee beans, arabica variety, using water as solvent, assisted by high-intensity ultrasound. In the first stage of the research, physical properties of the grain were evaluated in the hydration process and the proposition of an analytical solution for the semi-sphere of the Fick equation. In the second stage, it was determined the diffusion coefficient of caffeine in the extraction process with water at different temperatures (30, 40, 50 and 60 °C). In the third stage, a central composite rotational design was used to assess the percentage of recovery and the diffusion coefficient of caffeine in coffee beans, for caffeine extraction upon different treatment times (15, 30 and 60 minutes) under the influence of high-intensity ultrasound (30, 45, 65, 85 and 100% of the power amplitude), different application cycles (30, 45, 65, 85 and 100%), as a function of the temperature (30, 36, 45, 53 and 60 °C). The mathematical model presented by the semispherical geometry showed the best fit to the experimental data, in comparison to Fick's sphere geometry approach, both for the diffusion of water in the coffee beans in the hydration process, and for the extraction process of caffeine in aqueous media. The diffusion coefficient of water in the coffee bean in the hydration process ranged from $6.901 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at 30°C to $3.119 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at 60°C, with an activation energy of 41.243 kJ mol⁻¹. For the diffusion of caffeine in the grain, the semi-sphere mathematical model also resulted slightly better fitting in most cases, with a diffusion coefficient ranged from $1.026 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at 30°C to $9.004 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at 60°C, and an activation energy of 59.933 kJ mol⁻¹. In the high-intensity ultrasound assisted extraction process, the ultrasound power and the temperature factors showed a statistically significant influence in the percentage of caffeine recovery and in the diffusion coefficient of caffeine in the bean. For the condition of 55°C, 73.5 W cm⁻² ultrasound power and 70% cycle ultrasound resulted in a diffusion coefficient of caffeine about 21% higher than the diffusion coefficient of caffeine at the same temperature for the extraction process without ultrasound.

Key-words: Assisted ultrasound extraction, decaffeination, mass transfer, semi-sphere geometry, Fick's Law, physical properties of coffee beans.

Sumário

Resumo	vi
Abstract	vii
1 Introdução.....	1
1.1 Definição e declaração do problema objeto da pesquisa.....	1
1.2 Justificativa e importância da pesquisa.....	2
1.3 Bases teóricas.	2
1.3.1 Café.....	2
1.3.2 Cafeína.....	5
1.3.3 Café descafeinado.....	6
1.3.4 Descafeinação com solvente orgânico.....	7
1.3.5 Descafeinação com água.....	7
1.3.6 Descafeinação com fluidos supercríticos.....	9
1.3.7 Extração sólido-líquido.....	10
1.3.8 Fenômenos de Transporte Envolvidos nos Processo de Extração Sólido-Líquido.	11
1.3.9 Uso de Ultrassom em Processos de Extração.....	13
2 Objetivos e Hipóteses.....	16
2.1 Objetivo Geral.....	16
2.2 Objetivos Específicos.....	16
2.3 Hipótese Geral.....	16
2.4 Hipóteses Específicas.....	17
3 Materiais e Métodos.....	18
3.1 Matéria prima.....	18
3.2 Métodos.....	18
3.2.1 Tipo e nível da pesquisa.....	18
3.2.2 Planejamento experimental.....	18
3.2.3 Acondicionamento dos grãos de café.....	21
3.2.4 Quantificação da cafeína nos grãos de café e no extrato.....	22
3.2.5 Determinação do volume dos grãos de café em função da umidade e temperatura.....	22
3.2.6 Determinação da umidade dos grãos de café.....	23
3.2.7 Experimentos de extração de cafeína dos grãos de café e aplicação de ultrassom.	23

3.3	Modelamento matemático para a transferência de massa numa geometria semiesférica.	25
3.4	Determinação do coeficiente de difusão para a água e para a cafeína.....	33
3.5	Determinação da porcentagem de recuperação de cafeína no processo de extração....	33
4	Resultados e Discussão.....	34
4.1	Distribuição de tamanho dos grãos de café.	34
4.2	Aproximação da morfologia do café para uma geometria Euclidiana.....	35
4.3	Velocidade de difusão da água no grão de café no processo de hidratação.....	38
4.4	Velocidade de difusão de cafeína no grão de café no processo de extração com água.	47
4.5	Influência do ultrassom de alta intensidade no processo de extração de cafeína em meio aquoso.....	54
5	Conclusões.....	63
6	Sugestões para trabalhos futuros.	64
	Referências Bibliográficas.....	65
Apêndice A.	Volume e dimensões características de grão de café seco e úmido.....	71
Apêndice B.	Curva analítica da cafeína para determinação com HPLC.....	73
Apêndice C.	Difusão de água no processo de hidratação.....	74
Apêndice D.	Extração de cafeína dos grãos de café usando água como solvente.....	79
Apêndice E.	Concentração de cafeína no grão em função do tempo no processo de extração auxiliado por ultrassom.....	87

Lista de Tabelas

Tabela 1-1. Café beneficiado safra 2011 [tomado de CONAB (2012)].....	3
Tabela 1-2. Composição de café verde variedades arábica e robusta em porcentagem (p/p) [adaptado de Belitz, Grosch e Schieberle (2009)]......	4
Tabela 1-3. Difusividade da cafeína em água a 25°C [tomado de Niesner e Heintz (2000)]...	6
Tabela 3-1. Níveis e fatores para o delineamento composto central rotacional.....	20
Tabela 4-1. Porcentagem média em massa de grãos de café retidos nas peneiras.	34
Tabela 4-2. Propriedades morfológicas do grão de café verde.....	37
Tabela 4-3. Coeficiente de difusão médio da água no grão de café no processo de hidratação para a semiesfera e esfera para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C.	44
Tabela 4-4. Valores da constante k e o expoente difusional n nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C.....	46
Tabela 4-5. Concentrações mássicas e volumétricas de cafeína no grão e no extrato após 24 horas de extração.	48
Tabela 4-6. Coeficiente de difusão de cafeína no grão para a semiesfera e esfera nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C na extração com água.....	52
Tabela 4-7. Valores de coeficientes de difusão de cafeína no processo de extração relatados por outros autores.	53
Tabela 4-8. Recuperação de cafeína a partir dos grãos de café com auxílio de ultrassom de alta intensidade.	55
Tabela 4-9. Análise de variância para a recuperação de cafeína com auxílio de ultrassom de alta intensidade (nível de significância de 5%).....	56
Tabela 4-10. Análise de variância para a recuperação de cafeína com auxílio de ultrassom de alta intensidade (nível de significância de 5%) ignorando o efeito do ciclo.	57
Tabela 4-11. Coeficiente de difusão da cafeína nos grãos de café para o processo de extração com água com auxílio de ultrassom de alta intensidade.....	59

Tabela 4-12. Análise de variância para os efeitos da temperatura, potência e ciclo de ultrassom na difusividade da cafeína nos grãos de café (nível de significância de 5%).....	60
Tabela 4-13. Análise de variância para os efeitos da temperatura, potência e ciclo de ultrassom na difusividade da cafeína nos grãos de café (nível de significância de 5%).....	61
Tabela A-1. Esfericidade e aproximação à esfera e semiesfera de grãos de café umidificados com teor de umidade de $57,29 \pm 0,85\%$ (b.u.).....	71
Tabela A-2. Esfericidade e aproximação à semiesfera de grãos de café secos com média de teor de umidade de $11,02 \pm 0,23\%$	72
Tabela B-1. Correlação de área para padrões de cafeína em quatro concentrações.....	73
Tabela C-1. Processo de hidratação dos grãos de café a temperatura de 30 °C.....	74
Tabela C-2. Processo de hidratação dos grãos de café a temperatura de 40 °C.....	75
Tabela C-3. Processo de hidratação dos grãos de café a temperatura de 50 °C.....	76
Tabela C-4. Processo de hidratação dos grãos de café a temperatura de 60 °C.....	77
Tabela C-5. Dados de calibração do picnômetro a 23 °C.	78
Tabela D-1. Concentração de cafeína no grão em função do tempo de extração a 30 °C....	79
Tabela D-2. Concentração de cafeína no grão em função do tempo de extração a 40 °C....	81
Tabela D-3. Concentração de cafeína no grão em função do tempo de extração a 50 °C....	82
Tabela D-4. Concentração de cafeína no grão em função do tempo de extração a 60 °C....	84
Tabela E-1. Concentração de cafeína para tempos de 15, 30 e 60 minutos.....	87
Tabela E-2. Concentração inicial de cafeína no grão usado para o balanço de massa na Tabela E-1.	89
Tabela E-3. Variação da concentração de cafeína no grão para o processo de extração a 55 °C, 70% de ciclo e 85% de potência ultrassom.....	90

Lista de Figuras

Figura 1-1. Estrutura da Cafeína (1,3,7- trimetilxantina) [adaptado de Graham (1978)]. ...	5
Figura 1-2. Processo de descafeinização com água: processo de equilíbrio Secoffex [adaptado de Heilmann (1991)].....	8
Figura 1-3. Curvas de extração de cafeína (a) CO ₂ puro, (b) CO ₂ -etanol, (c) CO ₂ – álcool isopropílico [adaptado de Azevedo <i>et al.</i> (2008)]......	9
Figura 1-4. Esquema das principais etapas de extração sólido-líquido [adaptado de Aguilera (2003)]......	10
Figura 1-5. Faixa de frequências comuns para vários processos ultrassônicos.....	14
Figura 1-6. Emissor de ultrassom tipo placa [adaptado de Mason (2005)]......	14
Figura 3-1. Representação gráfica dos fatores e os níveis do planejamento experimental. .	21
Figura 3-2. Esquema do sistema de extração de cafeína com água.	24
Figura 3-3. Fotografia do equipamento usado para extração com ultrassom.	24
Figura 3-4. Esquema do sistema usado para extração de cafeína com ultrassom de alta intensidade.	25
Figura 3-5. Esquema para a transferência de massa para uma geometria semiesférica [adaptado de Özişik (1993)]......	26
Figura 3-6. Esquema para transferência de massa numa geometria semiesférica com substituição de variável.	28
Figura 3-7. Representação gráfica do comportamento dos polinômios de Legendre a) primeira classe b) segunda classe.	29
Figura 3-8. Representação gráfica do comportamento das funções de Bessel a) primeira espécie b) segunda espécie.	31
Figura 4-1. Distribuição de tamanho dos grãos de café variedade arábica.....	34
Figura 4-2. Esquema das dimensões principais do grão de café.....	35
Figura 4-3. Umidade em função do tempo de hidratação de grãos de café verde para as temperaturas de 30, 40 50 e 60 °C.....	39

Figura 4-4. Volume dos grãos de café verde em função do tempo de hidratação para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C.....	39
Figura 4-5. Concentração de água em função do tempo de hidratação de grãos de café verde para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C.....	40
Figura 4-6. Adimensional do volume em função da umidade adimensional para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C e o modelado pela Equação (4-7).	41
Figura 4-7. Concentração adimensional da água no processo de hidratação dos grãos de café em função do tempo e simulação para esfera e semiesfera (a) 30 °C, (b) 40 °C, (c) 50 °C e (d) 60 °C.	43
Figura 4-8. Concentração de água adimensionalizada (θ) em função do tempo de hidratação dos grãos de café verde para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C e o modelado pela Equação (3-26).....	44
Figura 4-9. Dependência do coeficiente de difusão em relação à temperatura (a) e relação entre $\ln(D)$ versus $1/T$ (b).	45
Figura 4-10. Linearização da Equação (4-9) para a determinação da constante de difusão. 46	
Figura 4-11. Concentração de equilíbrio de cafeína no grão (○) e no (■) extrato após 24 h de extração.....	48
Figura 4-12. Concentração de cafeína nos grãos de café em função do tempo no processo de extração com água.....	49
Figura 4-13. Concentração adimensional de cafeína no grão de café no processo de extração de cafeína em função do tempo e simulação para esfera e semiesfera (a) 30 °C, (b) 40 °C, (c) 50 °C e (d) 60 °C.....	50
Figura 4-14. Adimensional da concentração com respeito ao tempo no processo de descafeinação em meio aquoso.	51
Figura 4-15. $\ln(D)$ versus $1/T$, para o coeficiente de difusão da cafeína no grão na extração em água.....	54
Figura 4-16. Influência da potência e da temperatura na recuperação de cafeína no processo de extração com auxílio de ultrassom.	58
Figura 4-17. Influência da potência e a temperatura no coeficiente de difusão da cafeína nos grãos de café no processo de extração com auxílio de ultrassom.	60

Figura 4-18. Comparação dos adimensionais da concentração de cafeína nos processos de extração com ultrassom e sem ultrassom na condição de 55 °C, 85% de potência e 70% de ciclo de ultrassom.....	62
Figura B-1. Curva analítica para cafeína.	73
Figura D-1. Fotografia dos grãos em cada estágio do tratamento de extração (a) grão hidratado (b) grão secado em estufa após hidratação (c) grão seco em estufa após extração a 30 °C (d) grão seco em estufa após extração a 40 °C (e) grão seco em estufa após extração a 50 °C (f) grão seco em estufa após extração a 60 °C (em todos os tratamentos foi secado a 105 °C)	86

Nomenclatura

c_{eff}	Concentração efetiva de cafeína (mol L^{-1})
c	Concentração local [em g cm^{-3} ou mol L^{-1} nas Equações (1-3) e (1-4)]
V_I	Volume injetado (L)
l	Comprimento da tubulação (m)
r	Posição radial pontual (m)
t	Tempo (s)
D	Difusividade ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
J_A	Fluxo difusivo do componente ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
x, z	Dimensões características (m)
$v_{A,x}$	Velocidade linear do componente A relacionado à coordenada fixa x (m s^{-1})
V_x	Velocidade média (m s^{-1})
R_G	Constante dos gases ideais ($8,3145 \text{ W s mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
T	Temperatura (K)
J_0, J_1	Funções de Bessel de primeira espécie e ordem zero e um
R	Raio da esfera ou cilindro
$J_{2n+\frac{3}{2}}, J_{2n+\frac{5}{2}}$	Funções de Bessel de primeira espécie e ordem $2n + \frac{3}{2}$ e $2n + \frac{5}{2}$
$b_n R$	Raízes da função Bessel de primeira espécie e ordem zero
a	Superfície específica para a transferência de massa ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$)
P_{2n+1}	Polinômio de Legendre de ordem $2n + 1$
r_1, r_2, r_3	Eixos do elipsoide: maior, segundo maior e menor respectivamente (m)
S	Superfície (m^2)
r_S	Raio equivalente à semiesfera no volume do grão (m)
E_a	Energia de ativação (kJ mol^{-1})
D_0	Parâmetro de ajuste da Equação (4-8)
M_t	Quantidade de solvente absorvido por unidade de área ($\text{g}_{\text{água}} \text{cm}^{-2}$)
k	Constante de proporcionalidade da Equação (4-9) ($\text{g}_{\text{água}} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-n}$)
$E(\gamma, K)$	Integral elíptica de primeira espécie

$F(\gamma, K)$	Integral elíptica de segunda espécie
k'	Constante cinética usada na Equação (4-10)
<i>Letras gregas</i>	
μ_c	Potencial químico (W s m^{-1})
δ	Espessura do sólido (m)
ε	Fração volumétrica de solvente
α	Direção angular
ϕ	Esfericidade (adimensional)
ψ_s	Aproximação à semiesfera (adimensional)
$\lambda_{nm}R$	Raízes da função Bessel de primeira espécie e ordem $2n + \frac{3}{2}$
<i>Grupos adimensionais</i>	
θ	Adimensional de concentrações definido na Equação (3-3)
n	Parâmetro relacionado com o mecanismo de difusão ou constante de difusão [Equação (4-9)]
γ	Associação de parâmetros $\cos^{-1}\left(\frac{r_3}{r_1}\right)$
K	Associação de parâmetros $\frac{r_1}{r_2} \sqrt{\frac{r_2^2 - r_3^2}{r_1^2 - r_3^2}}$
p	Associação de parâmetros $\frac{r_3}{r_2}$
q	Associação de parâmetros $\frac{r_2}{r_1}$
<i>Subíndices</i>	
ic	Interior do cilindro
A	Concernente ao componente A
AB	Componente A em componente B
0	Na condição inicial, de referência ou ordem da função de Bessel
∞	De interfase ou do meio
E	Concernente à elipsoide
S	Concernente à semi-elipsoide
ms	Matéria seca

1 Introdução.

1.1 Definição e declaração do problema objeto da pesquisa.

Os processos de extração de cafeína dos grãos de café têm sido muito estudados, existindo atualmente tecnologias baseadas no uso de solventes do tipo diclorometano, geralmente usadas em grande parte das indústrias de processamento de café descafeinado. Outra tecnologia empregada é a extração com água equilibrando as concentrações de sólidos solúveis para extração unicamente da cafeína (HEILMANN, 1991), porém, esta tecnologia consome muito tempo em detrimento da eficácia do processo.

Neste sentido coloca-se a possibilidade de melhorar o processo aproveitando as vantagens que oferece a tecnologia de ultrassom. No entanto, são desconhecidos seus efeitos na difusividade efetiva da cafeína nos grãos de café, no processo de extração.

Levando em consideração estes aspectos, surgem algumas questões a serem respondidas como objeto da pesquisa:

Quais são as mudanças nas propriedades físicas sofridas pelo grão no processo de hidratação?

A solução da equação de Fick para a semiesfera é o modelo que correlaciona melhor a difusão de água e cafeína nos processos de hidratação e extração com água?

A intensidade do ultrassom e o ciclo de aplicação têm influência significativa no processo de extração com água?

A temperatura interage com a intensidade de ultrassom e o ciclo de aplicação no processo de extração de cafeína em meio aquoso?

1.2 Justificativa e importância da pesquisa.

As tendências e os hábitos dos consumidores vêm mudando, com uma marcada preferência no consumo de produtos que não tenham tido contato com produtos químicos principalmente os solventes químicos. Durante o processo de extração de cafeína dos grãos de café, a maioria das empresas utiliza solvente a base de diclorometano, ainda que permitido pela maioria das legislações de alimentos dos países (MERCOSUR/GMC/RES Nº 46/93, 1993), porém, a preocupação sobre seu uso e a presença do solvente residual no grão, faz com que o consumidor busque produtos obtidos sem o uso de agentes químicos.

Outra metodologia para a extração de cafeína é o uso de fluidos supercríticos (CO₂), que apesar de ser uma tecnologia limpa, que não deixa resíduos no produto final, e que tem uma eficiência comprovada, a indústria brasileira ainda não adota, provavelmente devido ao alto custo inicial (equipamento) e às pequenas capacidades com que esta tecnologia opera.

Justifica-se, portanto aperfeiçoar a tecnologia de extração com água, que na atualidade é empregada por quase 25% da indústria dedicada a este ramo (HEILMANN, 2004).

A alternativa proposta na presente pesquisa é o uso de ultrassom para melhorar as velocidades de extração, no entanto, devido a que seus efeitos na difusividade não são conhecidos, a pesquisa propõe determinar a ação exercida no processo de extração aquosa, determinando a relação que melhor se ajusta ao fenômeno de transferência de massa.

1.3 Bases teóricas.

1.3.1 Café.

Com o nome de café designam-se as sementes das plantas do gênero *coffea* desprovidos por completo de suas bainhas e, quanto possível, de seus tegumentos. Segundo Wintgens (2004), as duas principais espécies de cafeeiro cultivadas em escala mundial são: *Coffea arabica* e *C. canephora* var. *robusta*. As espécies menos cultivadas incluem *C. liberica*

e *C. excelsa*, que são principalmente restritas à África Ocidental e à Ásia. Conforme demonstrado na Tabela 1-1., a maior produção de café no Brasil é da variedade arábica (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMIENTO, 2012). A composição do café verde dependente da variedade, tratos culturais, etapas de pré-processamento, origem e clima. Uma análise das diferenças entre Arábica e Robusta é fornecida na Tabela 1-2.

Tabela 1-1. Café beneficiado safra 2011 [tomado de CONAB (2012)].

UNIDADE DA FEDERAÇÃO REGIÃO	PRODUÇÃO (Em mil sacas de 60 kg beneficiadas)		
	Arábica	Robusta	Total
Minas Gerais	21 882,0	299,0	22 181,0
- Sul e Centro-Oeste	10 442,0	-	10 442,0
- Cerrado - Triângulo, Alto Paranaíba e Noroeste	4 001,0	-	4 001,0
- Zona da Mata - Jequitinhonha, Mucuri, Rio Doce, Central e Norte	7 439,0	299,0	7 738,0
Espírito Santo	3 079,0	8 494,0	11 573,0
São Paulo	3 111,5	-	3 111,5
Paraná	1 842,0	-	1 842,0
Bahia	1 548,9	741,1	2 290,0
- Cerrado	429,0	-	429,0
- Planalto	1 119,9	-	1 119,9
- Atlântico	-	741,1	741,1
Rondônia	-	1 428,3	1 428,3
Mato Grosso	11,0	126,8	137,8
Pará	-	184,0	184,0
Rio de Janeiro	247,0	13,0	260,0
Outros	467,1	9,5	476,6
BRASIL	32 188,5	11 295,7	43 484,2

Tabela 1-2. Composição de café verde variedades arábica e robusta em porcentagem (p/p) [adaptado de Belitz, Grosch e Schieberle (2009)].

Constituinte	Arábica	Robusta	Componentes
<i>Carboidratos solúveis</i>	9-12,5	6-11,5	
Monossacarídeos		0,2-0,5	Frutose, glucose, galactose, arabinose (traços)
Oligossacarídeos	6-9	3-7	Sacarose (>90%), rafinose (0-0.9%), estaquiase (0-0,13%)
Polissacarídeos		3-4	Polímeros de galactose (55-65%), mannose (10-20%), arabinose (20-35%), glicose (0-2%)
<i>Polissacarídeos insolúveis</i>	46-53	34—44	
Hemicelulose	5-10	3-1	Polímeros de galactose (65-75%), arabinose (25-30%), mannose (0-10%)
Celulose, β (1-4)manano	41-43	34-40	
<i>Ácidos e fenóis</i>			
Ácidos voláteis		0,1	
Ácidos alifáticos não voláteis	2-2,9	1,3-2,2	Ácido cítrico, málico, quínico
Ácido clorogénico	6,7-9,2	7,1-12,1	Mono-, dicafeoil- e ácido feruloilquinico
Lignina		1-3	
<i>Lipídeos</i>	15-18	8-12	
Cera		0,2-0,3	
Óleo		7,7-17,7	Ácidos graxos: 16:0 e 18:2 (9,12)
<i>N Componentes</i>		11-15	
Aminoácidos livres		0,2-0,8	Amioácidos principais: Glu, Asp, Asp-NH ₂
Proteínas		8,5-12	
Cafeína	0,8-1,4	1,7-4,0	Traços de teobromina e teofilina
Trigonelina	0,6-1,2	0,3-0,9	
<i>Minerais</i>		3-5,4	

1.3.2 Cafeína.

Segundo Graham (1978), a cafeína é um alcalóide de estrutura identificada como 1,3,7-trimetilxantina (Figura 1-1). Cristaliza em forma de agulha, com ponto de fusão de 236 °C. Os grãos de café contem em média de 0,8 até 2,8% de cafeína, dependendo da espécie e origem. O sabor amargo da cafeína tem sido considerado como o maior contribuinte para o gosto amargo do café. No entanto, com base em avaliação sensorial com diferentes concentrações de cafeína na bebida de café feita por Macrae (1985) citado por Homma (2004), a cafeína representa cerca de 10 até 30% do gosto amargo da bebida.

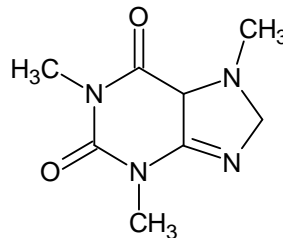


Figura 1-1. Estrutura da Cafeína (1,3,7- trimetilxantina) [adaptado de Graham (1978)].

Segundo Belitz, Grosch e Schieberle (2009), a cafeína cristaliza com uma molécula de água, em agulhas brancas sedosas e sublima sem decomposição a 178 °C. A difusividade da cafeína em água (Tabela 1-3) foi medida por Niesner e Heintz (2000), num aparelho de dispersão de Taylor, o qual obteve os valores da concentração efetiva de cafeína injetada em água, para encontrar a difusividade por meio da Equação (1-1), corrigindo o valor obtido segundo o tempo de resposta do sensor empregado para a medição.

$$c_{eff} = \frac{c_I V_I}{\pi r_{ic}^3} \sqrt{\frac{24D}{l^2} t} \left(\frac{5}{16} - \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \right) \quad (1-1)$$

Tabela 1-3. Difusividade da cafeína em água a 25°C [tomado de Niesner e Heintz (2000)]

Concentração injetada (10^{-4} mol L $^{-1}$)	Coefficiente de difusão (10^{-9} m 2 s $^{-1}$)
6	0,704 \pm 0,013
8	0,704 \pm 0,016
14	0,695 \pm 0,011
17	0,706 \pm 0,018
32	0,729 \pm 0,017

1.3.3 Café descafeinado.

A descafeinação dos grãos de café segue as necessidades de uma parcela do mercado consumidor. Segundo essas tendências, Heilmann (2004) assinala que o café descafeinado nos países da União Europeia tem uma concentração máxima de cafeína de 0,1% em relação à massa seca, e nos EUA, menos de 3% da quantidade inicialmente presente no grão.

Existem diversas metodologias de descafeinação, dependendo do uso de solventes.

1. Descafeinação com solventes químicos, como cloreto de metileno ou de acetato de etila, de acordo com Heilmann (2004), este processo foi aplicado com sucesso pela empresa Kaffee Hag Corporation em Nova York sob a marca “Kaffee HAG”. Embora esses solventes sejam aprovados segundo as legislações de alimentos da maioria dos países, persiste uma resistência devida principalmente às quantidades de solvente retidas no material.
2. Descafeinação com água, patenteado por Fischer e Kummer (1979) denominado processo “Secoffex”, usando água contendo sólidos solúveis do café em equilíbrio com o grão, a remoção de cafeína a partir do extrato é com diclorometano na extração líquido – líquido, e o uso de carvão ativado como adsorvente da cafeína. Este método foi modificado posteriormente por Heilmann (1991).

3. Extração de cafeína com dióxido de carbono supercrítico, aproveitando a solubilidade seletiva da cafeína em dióxido de carbono em condições supercríticas (Zosel, 1965, citado por Heilmann, 2004).

1.3.4 Descafeinação com solvente orgânico.

Segundo Belitz, Grosch e Schieberle (2009), as seguintes etapas do processo de descafeinação são geralmente utilizadas:

- Reidratação do café cru com água ou vapor a 22–100 °C até um teor de água de 30–40%,
- Extração do complexo de cafeína – potássio – clorogenato com água saturada de solvente (cloreto de metileno, acetato de etila) a 60–150 °C,
- Tratamento com vapor a 100–110 °C para remover o solvente (desodorização) e,
- Secagem com ar quente ou sob vácuo a 40–80 °C.

Heilmann (2004) indica que mais de 30 solventes foram testados e descritos na literatura dos últimos 15 anos, mas o diclorometano e acetato de etila ainda predominam representando perto de 98%. A quantidade de solvente necessária para descafeinar 1 L de café verde é inferior a 10 kg. Um máximo de 1 mg kg⁻¹ de resíduos de solventes é permitido no café torrado descafeinado (FDA (2010)).

1.3.5 Descafeinação com água.

Devido a pouca seletividade da água como solvente, as perdas de sólidos de café são normalmente mais elevadas do que com os processos com solvente orgânico. As perdas podem ser reduzidas por pré-carregamento do adsorvente (carvão ativado) com substâncias que têm a mesma estrutura molecular e tamanho (ex.: glucose ou sacarose), como foi originalmente publicado por Fischer e Kummer (1979).

No entanto, a tecnologia de descafeinação com água mais empregada é a desenvolvida por Heilmann (1991) (Figura 1-2), que consiste na modificação do processo “Secoffex”. Este

processo de imersão baseado na extração de cafeína com água, e posterior remoção de cafeína com carvão ativado e reintegração do extrato sem cafeína aos grãos, foi modificado e aperfeiçoado pela empresa Jacob Suchards AG da Suíça. A extração dos grãos umedecidos inicia com um extrato de café verde "livre de cafeína" (em equilíbrio com a concentração de sólidos solúveis do grão) continuamente num extrator rotativo entre 70 e 90 °C. Os grãos então são secados cuidadosamente em um secador de bandejas. O extrato de café percorre continuamente através de um leito de carvão ativado e o extrato sem cafeína é realimentado no extrator. O carvão é regenerado continuamente em um leito fluidizado. A capacidade de adsorção é perto de 11 g de cafeína por 100 g de carvão ativado a 80 °C.

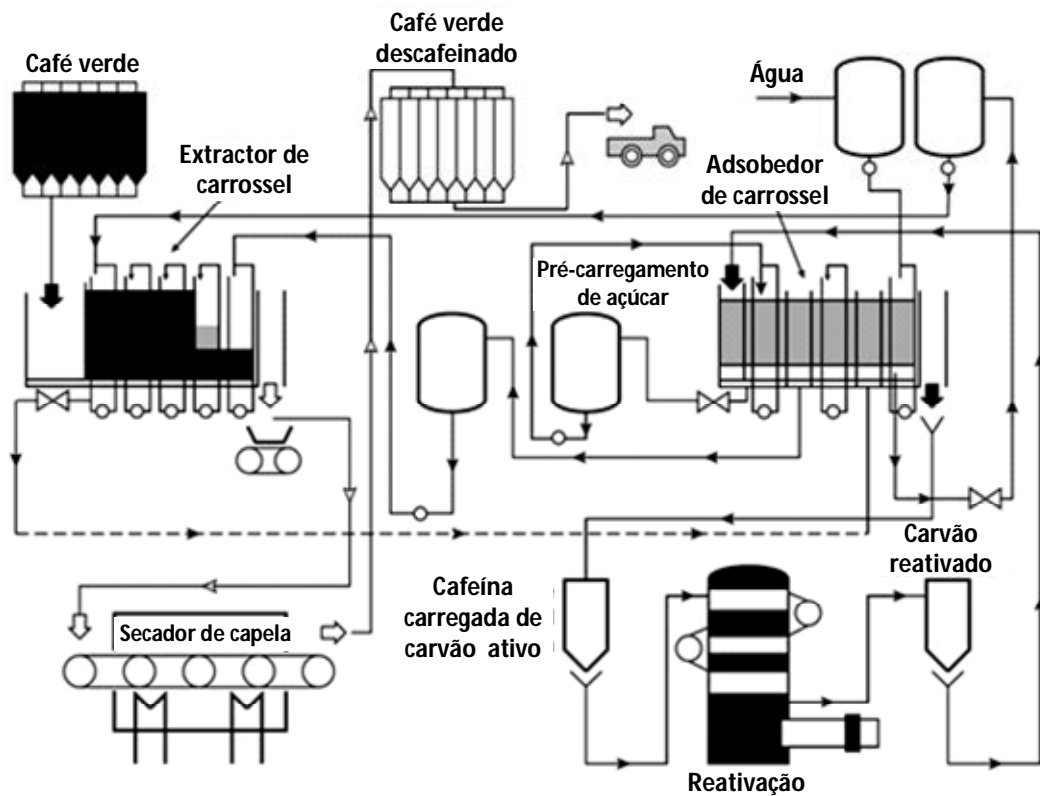


Figura 1-2. Processo de descafeinação com água: processo de equilíbrio Secoffex [adaptado de Heilmann (1991)]

1.3.6 Descafeinação com fluidos supercríticos.

Coenen e Ben-Nasr (1987) citado por Heilmann (2004), descrevem um sistema intermitente de extração com fluidos supercríticos, onde os grãos úmidos são submetidos a extração com CO_2 a 250 bar e 60°C , posteriormente o meio é despressurizado extraíndo água e cafeína. Esta operação pode ser repetida uma ou mais vezes para aumentar o rendimento. A cafeína é absorvida na água em uma torre de lavagem e separada por evaporação da água. Os grãos úmidos são finalmente tratados em uma centrífuga, reduzindo a solução residual de cafeína.

A Figura 1-3 apresenta a dependência da pressão, temperatura e co-solvente, na extração supercrítica de cafeína dos grãos de café (AZEVEDO *et al.*, 2008). pode-se constatar que o uso de etanol como co-solvente oferece maior capacidade de extração de cafeína com o claro comportamento que a maiores pressões apresenta maior capacidade de extração.

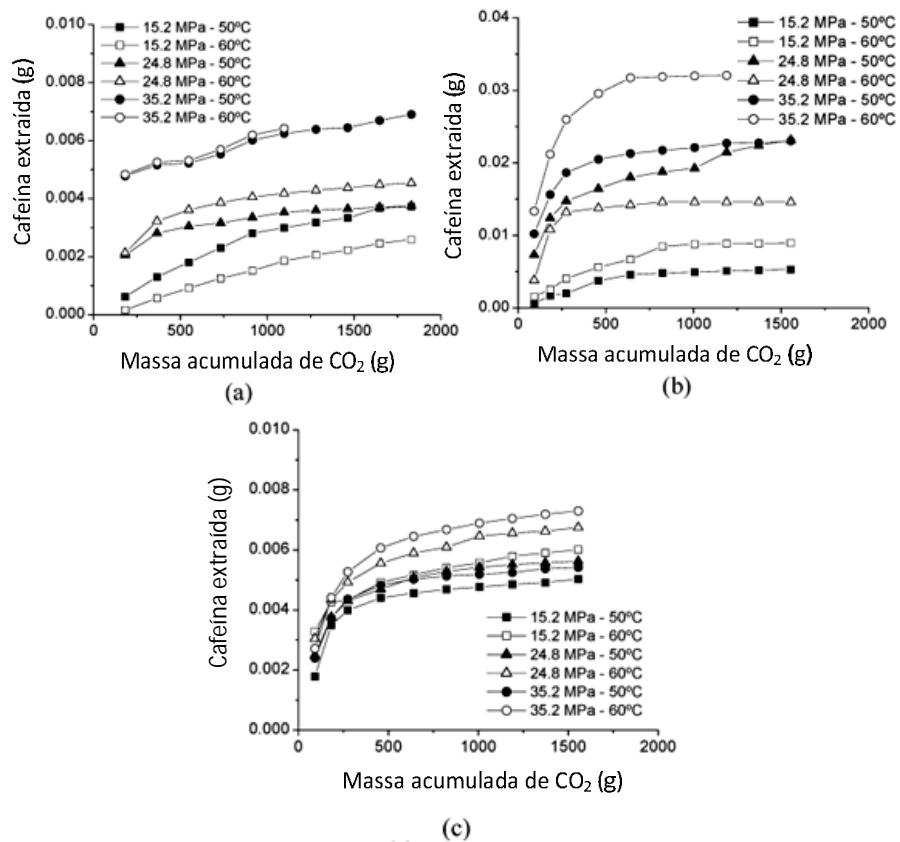


Figura 1-3. Curvas de extração de cafeína (a) CO_2 puro, (b) CO_2 -etanol, (c) CO_2 - álcool isopropílico [adaptado de Azevedo *et al.* (2008)].

1.3.7 Extração sólido-líquido.

A operação de extração sólido-líquido implica na separação de um soluto de uma matriz sólida. Aguilera (2003) menciona que, do ponto de vista da engenharia, a extração sólido-líquido é uma operação de transferência de massa multicomponente, multifásica e em estado não-estacionário.

As etapas envolvidas no mecanismo de extração são apresentadas na Figura 1-4 e geralmente são as seguintes:

1. A entrada do solvente na matriz sólida.
2. Solubilização e/ou fracionamento de componentes.
3. Transporte de soluto para o exterior da matriz sólida.
4. A migração do soluto extraído desde a superfície externa do sólido para a solução dissolvente.
5. Movimento do extrato (solvente mais soluto) em relação ao sólido.
6. Separação e descarga do extrato e sólidos.

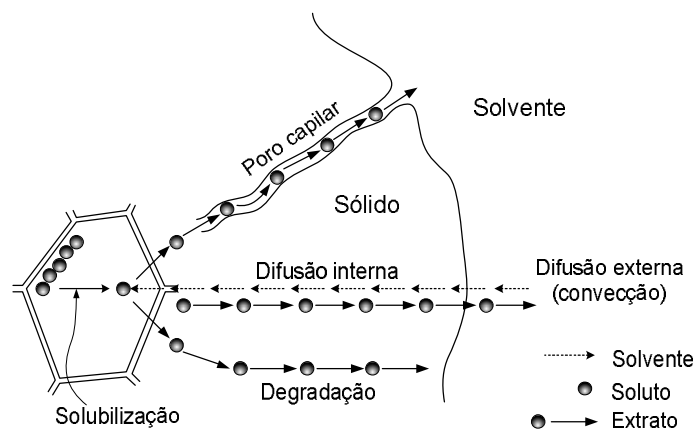


Figura 1-4. Esquema das principais etapas de extração sólido-líquido [adaptado de Aguilera (2003)].

1.3.8 Fenômenos de Transporte Envolvidos nos Processo de Extração Sólido-Líquido.

Difusão em Estado Estacionário.

Apesar do fato de que nenhuma molécula tem uma direção preferencial de movimento, a transferência de moléculas é observada de uma região de maior concentração para uma região de mais baixa concentração. Com base neste fato, Fick define o coeficiente de difusão através do gradiente de concentração como é apresentado na Equação (1-2).

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1-2)$$

Segundo Hallström *et al.* (2007) na abordagem termodinâmica, a velocidade de difusão molar de um componente A é definida em termos de potencial químico, esta relação é apresentada na Equação (1-3).

$$v_{A,x} - V_x = -\frac{D}{R_G T} \frac{d\mu_c}{dx} \quad (1-3)$$

Portanto, a Equação (1-3) resulta no fluxo difusivo conforme Equação (1-4).

$$J_A = c_A (v_{A,x} - V_x) = -c_A \frac{D}{R_G T} \frac{d\mu_c}{dx} \quad (1-4)$$

Difusão em Estado Não Estacionário.

A difusão em estado não estacionário, em que há mudança na concentração local com o tempo, descrita em uma dimensão para a forma da placa com D constante, é representada pela segunda lei de Fick [Equação (1-5)].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{d^2 c}{dz^2} \quad (1-5)$$

Equações análogas podem ser escritas para a difusão em coordenadas esféricas ou cilíndricas em duas ou três dimensões. De acordo com Welti-Chanes *et al.* (2003), essas equações podem ser usadas para encontrar a concentração de um soluto em função do tempo e da posição, sendo aplicáveis à difusão em sólidos e líquidos a partir do conhecimento do coeficiente de difusão.

Soluções analíticas para difusão unidimensional em uma placa infinita, um cilindro infinito e uma esfera foram desenvolvidas por Crank (1975), assumindo um coeficiente de difusão constante sob adequadas condições de contorno. A Equação (1-6) apresenta uma solução para placa plana infinita com distribuição inicial uniforme e igual a concentração superficial, onde $-\delta < x < \delta$.

$$\frac{c - c_{\infty}}{c_0 - c_{\infty}} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cos \left[\frac{(2n+1)\pi x}{2\delta} \right] \exp \left\{ -\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4\delta^2} \right\} \quad (1-6)$$

Para cilindro infinito com concentração inicial uniforme em todo o cilindro e concentração superficial constante com $0 < r < R$ é dada pela Equação (1-7).

$$\frac{c - c_{\infty}}{c_0 - c_{\infty}} = 1 - \frac{2}{R} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{J_0(r b_n)}{b_n J_1(R b_n)} \exp \left\{ -D b_n^2 t \right\} \quad (1-7)$$

Para esfera com concentração inicial uniforme e concentração superficial constante com $0 < r < R$, a solução é dada pela Equação (1-8).

$$\frac{c - c_{\infty}}{c_0 - c_{\infty}} = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \left(\frac{n \pi r}{R} \right) \exp \left\{ -\frac{D n^2 \pi^2 t}{R^2} \right\} \quad (1-8)$$

Sankar *et al.* (1983) citado por Espinoza-Pérez *et al.* (2007), utilizaram um modelo simplificado, pressupondo forma esférica para o grão de café, tomando unicamente o primeiro termo da série, como é apresentado pela Equação (1-9).

$$\frac{c - c_{\infty}}{c_0 - c_{\infty}} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D n^2 \pi^2 t}{r^2}\right) \quad (1-9)$$

Bichsel (1979) empregou a Equação (1-9) para o processo de extração de cafeína com solvente (clorofórmio + água) sob pressão atmosférica, avaliando a influência do grau de inchamento do grão e a temperatura no coeficiente de difusão concluindo que o coeficiente de difusão aumenta com o aumento do teor de água dos grãos e com o aumento da temperatura com valores de $0,5 \cdot 10^{-10}$ até $1,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Sob as mesmas considerações anteriores, Spiro e Selwood (1984), obtiveram a difusividade da cafeína $D = 1,780 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a $84 \text{ }^{\circ}\text{C}$, usando água destilada como solvente.

Espinoza-Pérez *et al.* (2007), propuseram um modelo baseado na placa infinita, incluindo termo de correção (a) para ajustar o valor da difusividade conforme à forma do sólido, determinando valores de difusividade de cafeína nos grãos de café ($D = 3,209 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$), para uma operação de extração sólido-líquido usando água como solvente.

$$\frac{c - c_{\infty}}{c_0 - c_{\infty}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n - 1)^2} \exp\left[-\frac{D(2n - 1)^2 \pi^2 a L t}{4(1 - \varepsilon)L^2}\right] \quad (1-10)$$

1.3.9 Uso de Ultrassom em Processos de Extração.

Segundo Cheeke (2002), ultrassom é definido para a faixa de frequência acima de 20 kHz até 1 GHz. Para valores acima de 1 GHz se convencionou denominar o regime hipersônico. O processo de extração utiliza a faixa onde é produzida a cavitação (Figura 1-5).

O ultrassom, pode ser gerado por meio de transdutores, como o usado por Mason *et al.* (2005), onde o sistema é baseado na utilização de um transdutor de chapa reforçada para gerar ultrassom, incorporando uma placa de titânio (350 mm de diâmetro) que permite intensificar a energia ultrassônica de foco (Figura 1-6). Níveis de pressão sonora (SPL) em

torno de 165 dB (3 W cm^{-2}) foram registrados a uma distância de cerca de 330 mm do centro da placa, quando uma potência máxima de 150 W foi aplicada ao transdutor.

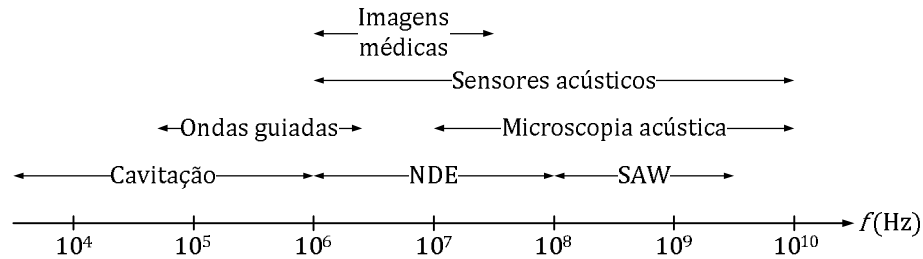


Figura 1-5. Faixa de frequências comuns para vários processos ultrassônicos.

Liang (1993), citado por Mulet *et al.* (2003) menciona que ultrassom de alta intensidade produz uma variedade de efeitos, tais como pressão por radiação, fluxo, cavitação, e a instabilidade da interface. Esses efeitos podem influenciar os processos de transferência de massa, produzindo mudanças ao longo dos gradientes de concentração, assim como nos coeficientes de difusão, ou na camada limite. Spigno, Tramelli e De Faveri. (2007) indicam que a melhora no processo de extração é atribuída ao rompimento das paredes celulares, redução do tamanho das partículas e à melhoria na transferência de massa do conteúdo da célula ao solvente causada pelo colapso da bolha produzida por cavitação.

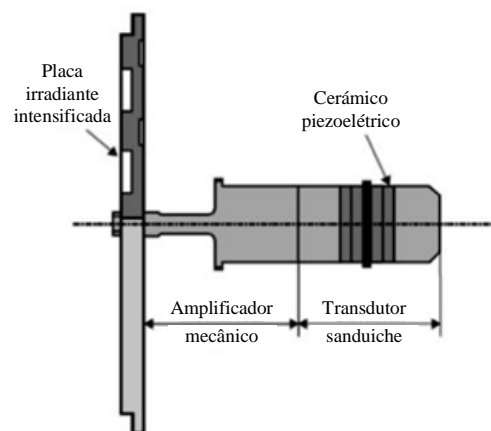


Figura 1-6. Emissor de ultrassom tipo placa [adaptado de Mason (2005)].

Sánchez *et al.* (1999) usaram um modelo baseado nas equações (1-6) e (1-7) de difusão para simular o transporte de massa durante a salga de queijo, com auxílio de ultrassom. As difusividades estimadas utilizando o modelo proposto variaram de $5,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ até $8,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para $5 \text{ }^\circ\text{C}$, e $1,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ até $1,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Baseados na possibilidade de aperfeiçoar o processo de transferência de massa, Claver *et al.* (2010) usando a metodologia de superfície de resposta, aperfeiçoaram o processo de extração de polisacarídeos de malte de sorgo chinês, sendo a resposta: 600 W de energia de ultrassom, o tempo de extração de 4 minutos, relação de água para malte de sorgo 30 ml g^{-1} . Sob essas condições, o rendimento experimental de polissacarídeos foi de $17,08 \pm 0,33\%$.

Os efeitos produzidos pelo ultrassom em processos de transferência de massa são influenciados pela intensidade aplicada. Mulet *et al.* (2003) relatam que à baixa intensidade não se observa mudança significativa na velocidade de transferência de massa, existindo um limite de vaporização pelo efeito da cavitação acústica para níveis de pressão sonora em torno de 140 dB (100 W m^{-2}). O efeito do fluxo acústico se torna maior do que a influência da convecção natural. Alta intensidade produz vibrações acústicas mais altas, por conseguinte violenta cavitação, e maior microfluxo. Segundo Mulet *et al.* (2002), ultrassom de alta intensidade é aplicado em baixas frequências (20-300 kHz) para obter níveis de alta potência ($10\text{-}1000 \text{ W m}^{-2}$).

2 Objetivos e Hipóteses.

2.1 Objetivo Geral.

- Conhecer o comportamento dos parâmetros que afetam a transferência de massa no processo de extração de cafeína dos grãos de café verde usando água como solvente e sob efeito de ultrassom de alta intensidade

2.2 Objetivos Específicos.

- Determinar as propriedades físicas (tamanho, forma, área superficial e densidade aparente) do grão de café no processo de hidratação, avaliar a difusividade da água nos grãos de café em diferentes temperaturas.
- Modelar matematicamente os processos de hidratação e extração de cafeína dos grãos de café.
- Avaliar o coeficiente de difusão de cafeína no processo de extração com água em diferentes temperaturas.
- Conhecer o efeito da intensidade e o ciclo de aplicação de ultrassom no processo de extração de cafeína (porcentagem de recuperação e grandeza do coeficiente de difusão).
- Determinar a existência de interação da temperatura com a intensidade e o ciclo de aplicação de ultrassom.

2.3 Hipótese Geral.

- A aplicação de ultrassom aumenta de maneira significativa a velocidade de extração de cafeína.

2.4 Hipóteses Específicas.

- O coeficiente de difusão da cafeína nos grãos de café determinado pelo modelo matemático para a semiesfera apresenta melhor ajuste em relação ao modelo matemático da esfera.
- Existe influência significativa da potência, ciclo de aplicação e temperatura na porcentagem de recuperação e no coeficiente de difusão.

3 Materiais e Métodos.

3.1 Matéria prima.

Para a presente pesquisa, os grãos de café verde variedade arábica, safra 2011/2012, foram fornecidos pela produtora Taiza Martins Alves, do sitio denominado Fartura, localizado no município de Bálamo – SP, obtidos a partir de um mesmo lote de produção, sem a casca prateada e com umidade de 11% (base úmida). Para obter maior uniformidade os grãos foram submetidos à classificação por tamanho em peneiras da série Tyler (3,5, 4,0 e 5,0).

3.2 Métodos.

3.2.1 Tipo e nível da pesquisa.

Conforme a classificação proposta por Dankhe (1986), citado por Hernández Sampieri *et al.* (1997), o tipo da pesquisa nas primeiras duas etapas é considerada correlacional e na terceira etapa é experimental.

3.2.2 Planejamento experimental.

Os experimentos envolveram três etapas, começando com a avaliação das propriedades físicas do grão de café no processo de hidratação, posteriormente a determinação dos coeficientes de difusão de cafeína no processo de extração com água e, finalmente os experimentos com aplicação de ultrassom e análise da sua influência no processo de extração da cafeína.

Etapa 1: Avaliação de propriedades físicas do grão de café no processo de hidratação.

Nesta etapa foram determinadas propriedades físicas e morfológicas da matéria prima como a massa, granulometria, volume e dimensões médias dos grãos de café em função da umidade.

Com esses dados foram calculadas a densidade aparente, área superficial, esfericidade, aproximação à semiesfera, e raio equivalente à esfera e à semiesfera. Para este fim, foram deduzidas expressões aplicáveis a geometria semiesférica.

Nesta mesma etapa os grãos foram submetidos ao processo de hidratação em temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C e, foram determinados o coeficiente de difusão da água no grão, a correlação entre volume e umidade e a energia de ativação a partir da Equação de Arrhenius. O valor do coeficiente de difusão foi calculado a partir da solução analítica da segunda lei de Fick apresentado por Crank (1975), considerando uma esfera, assumindo concentração inicial uniforme e concentração superficial constante [Equação (1-8)] e a partir da solução analítica proposta no presente trabalho [item 3.3 – Equação (3-26)] deduzida para a semiesfera, avaliando-se o ajuste aos dados experimentais por meio do coeficiente de determinação.

Etapa 2: Determinação dos efeitos da temperatura no coeficiente de difusão no processo de extração em meio aquoso.

Para esta etapa os grãos foram umedecidos e, posteriormente, submetidos à extração em meio aquoso com agitação mecânica constante nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C. Amostras de grãos e do extrato foram tomadas nos tempos de 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 e 1440 minutos para determinar o coeficiente de difusão da cafeína e o valor da energia de ativação a partir da equação de Arrhenius.

Para a determinação de cafeína no grão e no extrato foi usada a técnica de cromatografia líquida de alta pressão, descrita no item 3.2.4.

Etapa 3: Determinação dos efeitos do ultrassom de alta intensidade na velocidade de extração de cafeína.

Devido à quantidade de fatores e níveis envolvidos no processo, o planejamento estatístico usado foi o delineamento composto central rotacional, considerando como fatores a potência (30, 45, 65, 85 e 100% da amplitude da potência teórica, correspondendo a 31,5, 47,25, 68,25, 89,25 e 105 W cm⁻² de níveis de pressão sonora), ciclo de aplicação do ultrassom (30, 45, 65, 85 e 100% do tempo em segundos com pulsos de ultrassom) e a temperatura em cinco níveis diferentes na faixa de 30 a 60 °C. O modelo estatístico envolvendo todos os fatores utilizados é representado pela Equação (3-1) e os fatores com os respectivos níveis empregados na pesquisa são apresentados na Tabela 3-1 e na Figura 3-1.

Tabela 3-1. Níveis e fatores para o delineamento composto central rotacional.

Fonte de Variação [Fator]	Níveis				
	- $\alpha(-1,682)$	-1	0	+1	+ $\alpha(+1,682)$
Potência (%)(*)	30	45	65	85	100
Ciclo (%)(*)	30	45	65	85	100
Temperatura (°C)	30	36	45	53	60

(*) Os valores dos níveis -1 e +1 foram ajustados a valores aproximados.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_1 x_2 + \beta_5 x_1 x_3 + \beta_6 x_2 x_3 + \beta_7 x_1^2 + \beta_8 x_2^2 + \beta_9 x_3^2 + \varepsilon \quad (3-1)$$

Onde: β_0 a β_9 : Coeficientes dos fatores para os efeitos lineares, quadráticos e interações lineares.

x_1, x_2 e x_3 : Fatores experimentais, potência, ciclo e temperatura.

y : Variável resposta (Porcentagem de recuperação e coeficiente de difusão).

ε : Erro experimental.

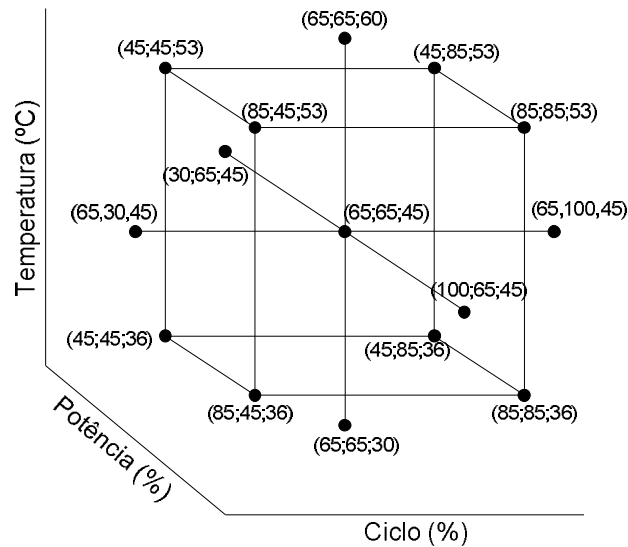


Figura 3-1. Representação gráfica dos fatores e os níveis do planejamento experimental.

3.2.3 Acondicionamento dos grãos de café.

Com a finalidade de avaliar a difusividade da cafeína nos grãos de café é necessário minimizar o efeito de algumas etapas envolvidas no mecanismo de extração (AGUILERA, 2003), sendo propriamente a entrada de solvente (água) na matriz sólida e o consequente aumento de volume do grão nos primeiros estágios de extração.

Como o procedimento descrito por Espinoza-Pérez *et al.* (2007) onde a hidratação dos grãos mediante vapor de água a 90 °C por 45 min e posterior imersão em água a 90 °C por 3 minutos gera mudanças na textura do grão devido a gelatinização parcial principalmente das camadas superficiais, para conseguir os grãos com a umidade desejada e a partir da qual não haja variação de volume no processo de extração, procedeu-se à padronização da etapa de hidratação com o extrato obtido do equilíbrio com os grãos em água, para obter a solução de hidratação contendo sólidos solúveis de café e cafeína. O procedimento foi baseado no processo “Secoffex” descrito por Heilmann (2004), colocando 200 g de grãos de café em um litro de água, aquecido a 90 °C por 30 minutos posteriormente mantidos na solução por mais 12 horas. Após esse tempo, os grãos foram descartados e o extrato foi utilizado para umidificar 150 g de grãos de café a temperatura de 5 °C por 24 horas.

3.2.4 Quantificação da cafeína nos grãos de café e no extrato.

A metodologia empregada foi baseada naquela descrita na norma ISO 20481:2008 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2008), onde os grãos foram triturados e passados por uma peneira de 0,5 mm de abertura. Uma amostra do triturado com massa de 0,25 g foi transferida para o balão do extrator (Marconi MA-486/3) de 100 ml, adicionando 1 g de óxido de magnésio e completando o volume com água destilada. Posteriormente a mistura foi aquecida a 90 °C por 20 minutos.

Após resfriada, uma alíquota da solução sobrenadante foi filtrada através de filtro de 0,45 µm, descartando os primeiros mililitros. O filtrado foi injetado no aparelho de separação por HPLC usando uma coluna C-18 (Dionex C-18, 4,6×250 mm) e fase móvel composta por 24% de metanol grau UV/HPLC (Vetec código 2062) e 76% de água com vazão de 1 ml min⁻¹ produzida por uma bomba cromatográfica (Jasco PU-980). A leitura foi realizada ajustando o comprimento de onda em 272 nm num detector UV/VIS (Jasco UV-975). O teor de cafeína tanto para os grãos de café verde quanto para os grãos que sofreram o processo de extração são determinados pela mesma técnica.

Para a quantificação de cafeína no extrato foi tomada uma amostra de 100 ml e aquecida no extrator a 90 °C por 20 min em presença de 1 g de óxido de magnésio. As etapas de extração e injeção foram as mesmas descritas para a determinação da cafeína nos grãos. Para a elaboração da curva analítica foram preparadas soluções contendo 40, 28, 16 e 4% de cafeína ≥ 99% de pureza (Merck código 1.02584.1000).

3.2.5 Determinação do volume dos grãos de café em função da umidade e temperatura.

O volume dos grãos de café seco foi determinado por deslocamento de volume do fluido, fazendo uso de picnômetro com tolueno. Foram colocados no picnômetro 10 grãos de café verde com massa total conhecida ($0,0014 \pm 0,0003$ kg), e o volume completado com tolueno. Colocada a tampa deixou-se o fluido escorrer pelo orifício capilar, limpado-se cuidadosamente o tolueno excedente e pesando-se em balança analítica (Shimadzu Aux 220).

Com o volume do picnômetro e a densidade do tolueno à temperatura de trabalho, determinou-se o volume dos grãos secos de café.

Para determinar a variação de volume em relação à umidade dos grãos para diferentes temperaturas, foram introduzidos em balões de 50 ml com água destilada 10 grãos de café com massa conhecida ($0,0014 \pm 0,00005$ kg). Os balões foram colocados num banho ultratermostatizado (Marconi MA 184) nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C, retirando os balões do banho em intervalos de 15 min para a determinação do volume e da umidade. Para a medição de volume dos grãos umedecidos, a camada superficial de água foi removida dos grãos fazendo uso de papel toalha para depois serem colocados numa corrente de ar a 20 °C por 1 minuto. Posteriormente o volume foi determinado de maneira similar ao descrito para os grãos secos.

3.2.6 Determinação da umidade dos grãos de café.

A umidade foi determinada segundo a metodologia descrita pela ISO 6673:2003 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2003), usando estufa com convecção de ar a 105 °C (Fanem modelo 320-SE) por 24 horas. A variação de massa foi determinada por balança analítica.

3.2.7 Experimentos de extração de cafeína dos grãos de café e aplicação de ultrassom.

Para o processo de extração com água, um banho ultratermostático foi equipado com um agitador (Quimis modelo Q.235.2) e uma cesta de tela de aço (Figura 3-2), onde foi colocado cerca de 200 g de grãos de café pré-umidificados, conforme procedimento descrito no item 3.2.3, em 12 L de água destilada. O conteúdo de cafeína inicial dos grãos úmidos foi determinado segundo a metodologia descrita no item 3.2.4. Amostras de grãos (alíquotas de cerca de 10 g) e amostras de 100 ml de extrato foram retiradas nos tempos 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 e 1440 minutos, nas quais foi determinado o conteúdo de cafeína. Para a quantificação da cafeína foi considerada uma correção do volume de líquido contido no banho devido à retirada de amostras e evaporação.

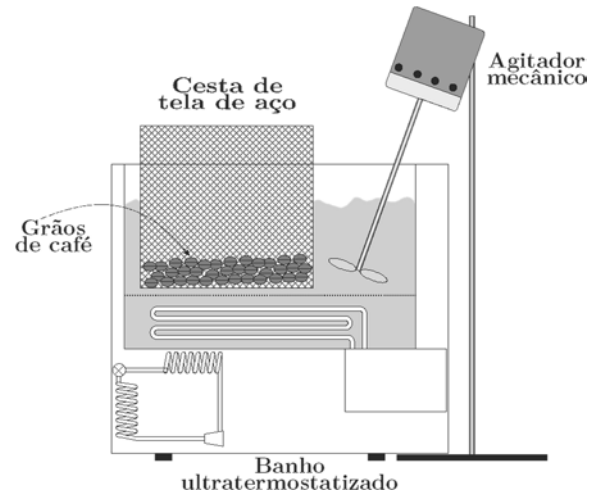


Figura 3-2. Esquema do sistema de extração de cafeína com água.

Para o tratamento com ultrassom foi utilizado um sistema mostrado na Figura 3-3, usando um banho para manter constante a temperatura do extrato (banho ultratermostato Nova Ética modelo 521-2D) com vazão de 7 L min^{-1} . O equipamento de ultrassom empregado foi o modelo UP400S (400 W, 24 kHz) fabricado pela Hielscher Ultrasonics (Teltow, Alemanha), acoplado com um transdutor H14 (14 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento) que fornece um nível de pressão sonora (SPL) nominal máximo de 105 W cm^{-2} , o qual é introduzido numa célula para aplicação do ultrassom, com 1 L de capacidade, dotado de sistema para circulação do extrato e camisa para manter a temperatura constante. O sistema esquematizado é apresentado na Figura 3-4.



Figura 3-3. Fotografia do equipamento usado para extração com ultrassom.

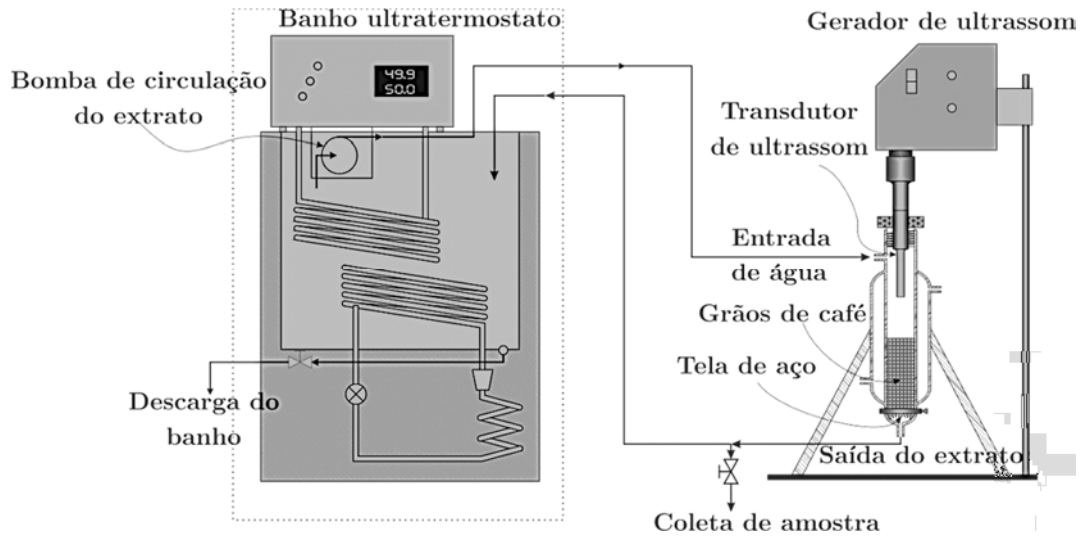


Figura 3-4. Esquema do sistema usado para extração de cafeína com ultrassom de alta intensidade.

3.3 Modelamento matemático para a transferência de massa numa geometria semiesférica.

O modelo matemático apresentado para geometria semiesférica foi obtido partindo da equação geral de transferência de massa (segunda lei de Fick) para coordenadas esféricas [Equação (3-2)] por meio da metodologia de separação de variáveis, descrita por Özişik (1993), fazendo uso do adimensional de concentrações [Equação (3-3)] e sob as condições iniciais e de contorno representados na Figura 3-5.

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\alpha)} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\sin(\alpha) \frac{\partial c}{\partial \alpha} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2(\varphi)} \frac{\partial^2 c}{\partial \varphi^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3-2)$$

$$\theta_{(r,\alpha,t)} = \frac{c - c_\infty}{c_0 - c_\infty} \quad (3-3)$$

Condições iniciais: $t = 0$; $c = c_0$; $\theta_{(r,\alpha,0)} = 1 \quad \forall \alpha, r$

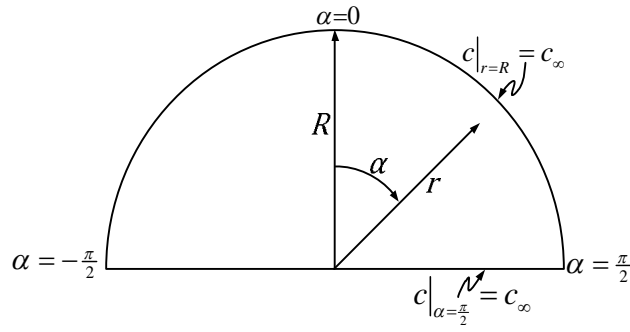


Figura 3-5. Esquema para a transferência de massa para uma geometria semiesférica [adaptado de Özışık (1993)].

Condições de contorno:

$$\begin{aligned}
 r = 0 & \quad ; \quad c = c_{\infty} \quad ; \quad \theta_{(0,\alpha,t)} = 0 \quad \forall \alpha \wedge t > 0 \\
 r = R & \quad ; \quad c = c_{\infty} \quad ; \quad \theta_{(R,\alpha,t)} = 0 \quad \forall \alpha \wedge t > 0 \\
 \alpha = 0 & \quad ; \quad \frac{\partial c}{\partial \alpha} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial \theta_{(r,0,t)}}{\partial \alpha} = 0 \quad \forall r \wedge t > 0 \\
 \alpha = \pm \frac{\pi}{2} & \quad ; \quad c = c_{\infty} \quad ; \quad \theta_{(r,\frac{\pi}{2},t)} = 0 \quad \forall r \wedge t > 0
 \end{aligned}$$

Desconsiderando a difusão na direção azimutal:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\alpha)} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\sin(\alpha) \frac{\partial c}{\partial \alpha} \right) = \frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3-4)$$

E introduzindo o adimensional:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\alpha)} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\sin(\alpha) \frac{\partial \theta}{\partial \alpha} \right) = \frac{1}{D} \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (3-5)$$

Introduzindo uma nova variável $u = \cos(\alpha) \therefore \frac{du}{d\alpha} = -\sin(\alpha) \Rightarrow \therefore d\alpha = -\frac{du}{\sin(\alpha)}$

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial u} \left((1-u^2) \frac{\partial \theta}{\partial \alpha} \right) = \frac{1}{D} \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (3-6)$$

Fazendo $C = r^{\frac{1}{2}}\theta$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{\partial^2 \left(\frac{C}{r^{1/2}} \right)}{\partial r^2} \right] + \frac{2}{r} \frac{\partial \left(\frac{C}{r^{1/2}} \right)}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial u} \left[(1-u^2) \frac{1}{r^2} \frac{\partial C}{\partial u} \right] &= \frac{1}{r^2} \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \\ \\ \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r^{\frac{1}{2}}} \frac{\partial C}{\partial r} - \frac{C}{2r^{\frac{3}{2}}} \right] + \frac{2}{r} \left[\frac{1}{r^{\frac{1}{2}}} \frac{\partial C}{\partial r} - \frac{C}{2r^{\frac{3}{2}}} \right] + \frac{1}{r^{\frac{5}{2}}} \frac{\partial}{\partial u} \left[(1-u^2) \frac{\partial C}{\partial u} \right] &= \frac{1}{r^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \\ -\frac{1}{2r^{\frac{3}{2}}} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{1}{r^{\frac{1}{2}}} \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{3C}{4r^{\frac{5}{2}}} - \frac{1}{2r^{\frac{3}{2}}} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{2}{r^{\frac{3}{2}}} \frac{\partial C}{\partial r} - \frac{C}{r^{\frac{5}{2}}} + \frac{1}{r^{\frac{5}{2}}} \frac{\partial}{\partial u} \left[(1-u^2) \frac{\partial C}{\partial u} \right] &= \frac{1}{r^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \\ \frac{1}{r^{\frac{1}{2}}} \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r^{\frac{3}{2}}} \frac{\partial C}{\partial r} - \frac{C}{4r^{\frac{5}{2}}} + \frac{1}{r^{\frac{5}{2}}} \frac{\partial}{\partial u} \left[(1-u^2) \frac{\partial C}{\partial u} \right] &= \frac{1}{r^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \\ \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} - \frac{C}{4r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial u} \left[(1-u^2) \frac{\partial C}{\partial u} \right] &= \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \end{aligned}$$

Aplicando a separação de variáveis: $C_{(t,r,u)} = G_{(t)} F_{(r)} M_{(u)}$

$$\frac{1}{F_{(r)}} \frac{\partial^2 F_{(r)}}{\partial r^2} + \frac{1}{r F_{(r)}} \frac{\partial F_{(r)}}{\partial r} - \frac{1}{4r^2} + \frac{1}{r^2} \underbrace{\frac{\partial}{\partial u} \left[(1-u^2) \frac{\partial M_{(u)}}{\partial u} \right]}_I = \underbrace{\frac{1}{D G_{(t)}} \frac{\partial G_{(t)}}{\partial t}}_I \quad (3-7)$$

Em I:

$$\frac{1}{D G_{(t)}} \frac{\partial G_{(t)}}{\partial t} = -\lambda^2 \quad (3-8)$$

$$G_{(t)} = \mathbb{C}_1 e^{-\lambda^2 D t}$$

Em II:

$$\frac{\partial}{\partial u} \left[(1-u^2) \frac{\partial M_{(u)}}{\partial u} \right] = -a(a+1) \quad (3-9)$$

Rearranjando o equacionamento para aproximar à equação de Legendre (SPIEGEL, LIPSCHUTZ e LIU, 2009), temos:

$$\frac{\partial}{\partial u} \left[(1 - u^2) \frac{\partial M_{(u)}}{\partial u} \right] + a(a + 1) M_{(u)} = 0$$

$$(1 - u^2) \frac{\partial^2 M_{(u)}}{\partial u^2} - 2u \frac{\partial M_{(u)}}{\partial u} + a(a + 1) M_{(u)} = 0$$

$$M_{(u)} = C_2 P_a(u) + C_2 Q_a(u) \quad (3-10)$$

Devido à substituição de variáveis, os limites de contorno passam a ser (Figura 3-6):

$$\phi = 0 \quad ; \quad u = 1 \quad ; \quad \frac{\partial \theta_{(r,0,t)}}{\partial u} = 0 \quad \forall r \wedge t > 0$$

$$\phi = \frac{\pi}{2} \quad ; \quad u = 0 \quad ; \quad \theta_{(r,\frac{\pi}{2},t)} = 0 \quad \forall r \wedge t > 0$$

Para aplicar a primeira condição de contorno para u , faz-se:

$$\frac{\partial M_{(u)}}{\partial u} = C_2 \left[\frac{(a + 1) P_{a+1}(u) - (a + 1) u \cdot P_a(u)}{u^2 - 1} \right] +$$

$$C_3 \left[\frac{(a + 1) Q_{a+1}(u) - (a + 1) u \cdot Q_a(u)}{u^2 - 1} \right] \quad (3-11)$$

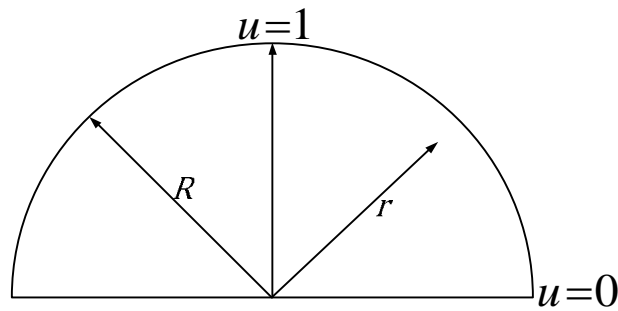


Figura 3-6. Esquema para transferência de massa numa geometria semiesférica com substituição de variável.

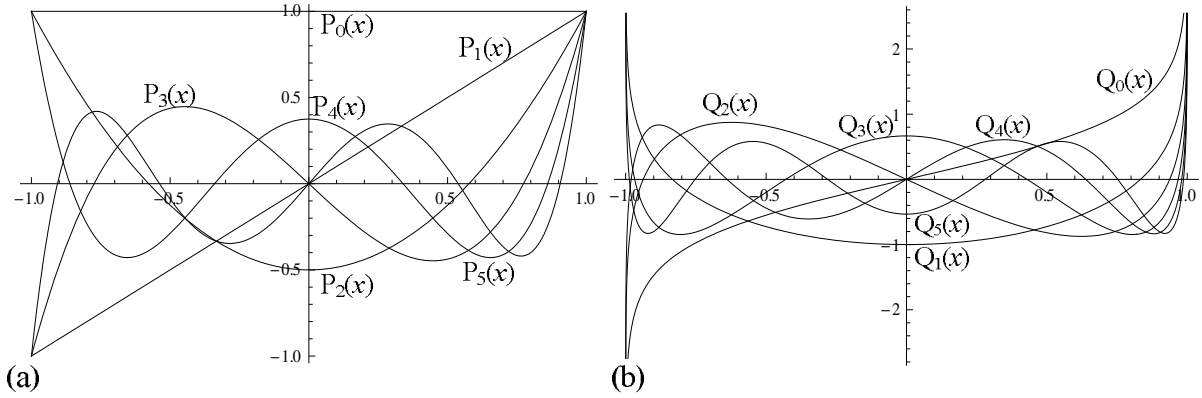


Figura 3-7. Representação gráfica do comportamento dos polinômios de Legendre a) primeira classe b) segunda classe.

$$\left. \frac{\partial M_{(u)}}{\partial u} \right|_{u=1} = 0 = \mathbb{C}_2 [(a+1)P_{a+1}(1) - (a+1)P_a(1)] + \mathbb{C}_3 [(a+1)Q_{a+1}(1) - (a+1)Q_a(1)] \quad (3-12)$$

Segundo a Figura 3-7.b, $Q_{3n}(1) = +\infty \Rightarrow \mathbb{C}_3 = 0$. Aplicando a segunda condição de contorno tem-se: $0 = \mathbb{C}_2 P_a(0)$, por conseguinte, como $\mathbb{C}_2 \neq 0 \Rightarrow P_a(0) = 0$. Isto quer dizer que a é o grau do polinômio de Legendre de primeira espécie com que se obtém o valor de zero (Figura 3-7.a) $\Rightarrow a = 1, 3, 5, 7, \dots, (2n+1)$.

$$M_{n(u)} = \mathbb{C}_n P_{2n+1}(u) \quad (3-13)$$

$$M_{(u)} = \sum_{n=0}^{\infty} \mathbb{C}_n P_{2n+1}(u)$$

A parte dependente do raio aplicando a relação apresentada por Spiegel (2009):

$$\frac{1}{F_{(r)}} \frac{\partial^2 F_{(r)}}{\partial r^2} + \frac{1}{rF_{(r)}} \frac{\partial F_{(r)}}{\partial r} - \frac{1}{4r^2} - \frac{a(a+1)}{r^2} = -\lambda^2$$

$$\frac{1}{F_{(r)}} \frac{\partial^2 F_{(r)}}{\partial r^2} + \frac{1}{rF_{(r)}} \frac{\partial F_{(r)}}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \left(a^2 + a + \frac{1}{4} \right) = -\lambda^2$$

$$r^2 \frac{\partial^2 F_{(r)}}{\partial r^2} + r \frac{\partial F_{(r)}}{\partial r} - \left(a + \frac{1}{2}\right)^2 F_{(r)} = -\lambda^2 r^2 F_{(r)}$$

$$r^2 \frac{\partial^2 F_{(r)}}{\partial r^2} + r \frac{\partial F_{(r)}}{\partial r} + \left[\lambda^2 r^2 - \left(a + \frac{1}{2}\right)^2\right] F_{(r)} = 0 \quad (3-14)$$

$$F_{(r)} = \mathbb{C}_4 J_{a+\frac{1}{2}}(\lambda r) + \mathbb{C}_5 Y_{a+\frac{1}{2}}(\lambda r) \quad (3-15)$$

Da primeira condição de contorno para r : $0 = \mathbb{C}_4 J_{a+\frac{1}{2}}(0) + \mathbb{C}_5 Y_{a+\frac{1}{2}}(0)$.

Conforme a Figura 3-8.b, $Y_{\Re}(0) = -\infty \Rightarrow \mathbb{C}_5 = 0$, aplica-se a segunda condição de contorno para r e substitui-se o valor de a , obtem-se: $0 = \mathbb{C}_4 J_{2n+\frac{3}{2}}(\lambda_n R)$, Consequentemente $\lambda_n R$ são raízes de $J_{2n+\frac{3}{2}}$, então:

$$F_{m(r)} = \mathbb{C}_m J_{2n+\frac{3}{2}}(\lambda_{nm} r)$$

$$F_{(r)} = \sum_{m=1}^{\infty} \mathbb{C}_m J_{2n+\frac{3}{2}}(\lambda_{nm} r) \quad (3-16)$$

Juntando as soluções:

$$C_{(t,r,u)} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} A_{nm} J_{2n+\frac{3}{2}}(\lambda_{nm} r) P_{2n+1}(u) e^{-\lambda_{nm}^2 \alpha t} \quad (3-17)$$

$$\theta_{(t,r,u)} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} A_{nm} \frac{J_{2n+\frac{3}{2}}(\lambda_{nm} r) P_{2n+1}(u)}{r^{\frac{1}{2}}} e^{-\lambda_{nm}^2 \alpha t} \quad (3-18)$$

$$\theta_{(r,\alpha,t)} = \frac{c - c_{\infty}}{c_0 - c_{\infty}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} A_{nm} \frac{J_{2n+\frac{3}{2}}(\lambda_{nm} r) P_{2n+1}[\cos(\alpha)] \exp\{-\lambda_{nm}^2 D_{eff} t\}}{r^{\frac{1}{2}}} \quad (3-19)$$

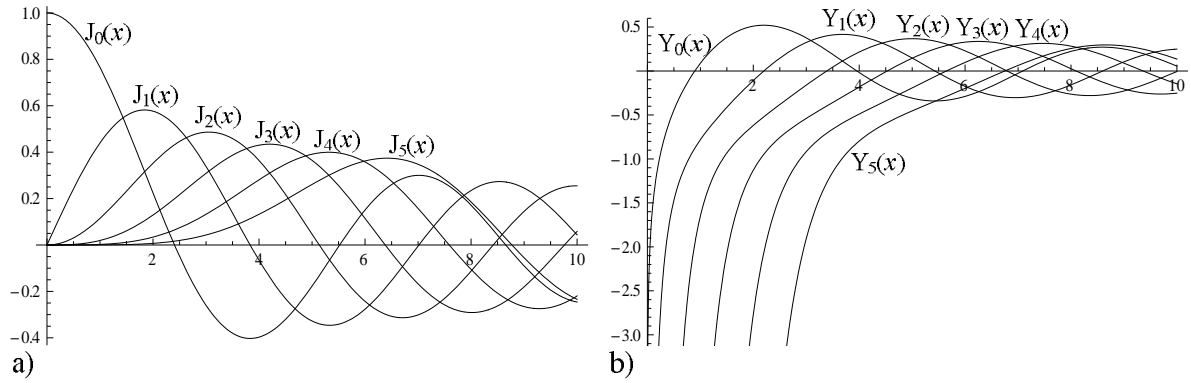


Figura 3-8. Representação gráfica do comportamento das funções de Bessel a) primeira espécie b) segunda espécie.

Para determinar o valor de A_{nm} , aplicou-se as propriedades de ortogonalidade da função de Bessel e o polinómio de Legendre na Equação (3-18), sob as condições iniciais e fazendo.

$$\theta_{(0,r,u)} = 1 = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} A_{nm} \frac{J_{2n+\frac{3}{2}}(\lambda_{nm}r) P_{2n+1}(u)}{r^{\frac{1}{2}}}$$

$$\int_0^R \int_0^1 J_{2n+\frac{3}{2}}(\lambda_{nm}r) P_{2n+1}(u) r dr du = \int_0^R \int_0^1 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} A_{nm} \frac{J_{2n+\frac{3}{2}}(\lambda_{nm}r) P_{2n+1}(u)}{r^{\frac{1}{2}}} \times$$

$$J_{2n+\frac{3}{2}}(\lambda'_{nm}r) P_{2n+1}(u') r dr du$$

$$A_{nm} = \frac{\int_0^R \int_0^1 J_{2n+\frac{3}{2}}(\lambda_{nm}r) P_{2n+1}(u) r dr du}{\int_0^1 [P_{2n+1}(u)]^2 du \int_0^R [J_{2n+\frac{3}{2}}(\lambda_{nm}r)]^2 r dr} \quad (3-20)$$

$$\int_0^1 [P_{2n+1}(u)]^2 du = \frac{1}{4n+3} \quad (3-21)$$

$$\int_0^R [J_{2n+\frac{3}{2}}(\lambda_{nm}r)]^2 r dr = \frac{r^2}{2} \left\{ \left[\left(2n + \frac{3}{2} \right) J_{2n+\frac{3}{2}}(\lambda_{nm}r) - J_{2n+\frac{5}{2}}(\lambda_{nm}r) \right]^2 \right\} \Big|_0^R +$$

$$\frac{r^2}{2} \left\{ \left[1 - \frac{\left(2n + \frac{3}{2} \right)^2}{(\lambda_{nm}r)^2} \right] [J_{2n+\frac{3}{2}}(\lambda_{nm}r)]^2 \right\} \Big|_0^R$$

$$\int_0^R \left[J_{2n+\frac{3}{2}}(\lambda_{nm}r) \right]^2 r dr = \frac{R^2}{2} \left\{ \left[\left(2n + \frac{3}{2} \right) J_{2n+\frac{3}{2}}(\lambda_{nm}R) - J_{2n+\frac{5}{2}}(\lambda_{nm}R) \right]^2 \right\} + \frac{R^2}{2} \left[1 - \frac{\left(2n + \frac{3}{2} \right)^2}{(\lambda_{nm}R)^2} \right] \left[J_{2n+\frac{3}{2}}(\lambda_{nm}R) \right]^2 \quad (3-22)$$

Sabe-se que $\lambda_{nm}R$ são as raízes de Bessel de primeira espécie e ordem $2n + \frac{3}{2}$, conseqüentemente a Equação (3-22), resulta:

$$\int_0^R \left[J_{2n+\frac{3}{2}}(\lambda_{nm}r) \right]^2 r dr = \frac{R^2}{2} J_{2n+\frac{5}{2}}^2(\lambda_{nm}R) \quad (3-23)$$

A constante A_{nm} toma o valor de:

$$A_{nm} = \frac{(8n + 6) \int_0^R \int_0^1 J_{2n+\frac{3}{2}}(\lambda_{nm}r) P_{2n+1}(u) r^{\frac{3}{2}} dr du}{R^2 J_{2n+\frac{5}{2}}^2(\lambda_{nm}R)} \quad (3-24)$$

Como o interesse do presente estudo é a determinação experimental da concentração média de cafeína no grão de café, e não da propriedade pontual (para cada posição no interior do grão), determina-se o valor médio da propriedade empregando a Equação (3-25):

$$\bar{\theta} = \frac{2\pi \int_0^R \int_0^1 \theta_{(t,r,\alpha)} r^2 \text{sen}(\alpha) dr d\alpha}{\frac{2}{3} \pi R^3} \quad (3-25)$$

Novamente, fazendo uso da variável u , fazemos a substituição de variáveis, resultando:

$$\bar{\theta} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} B_{nm} e^{-\lambda_{nm}^2 Dt} \quad (3-26)$$

onde:

$$B_{nm} = \frac{(24n + 18) \left[\int_0^R \int_0^1 J_{2n+\frac{3}{2}}(\lambda_{nm}r) P_{2n+1}(u) r^{\frac{3}{2}} dr du \right]^2}{R^2 J_{2n+\frac{5}{2}}^2(\lambda_{nm}R)} \quad (3-27)$$

3.4 Determinação do coeficiente de difusão para a água e para a cafeína.

A partir dos dados experimentais de concentração de água (processo de hidratação) e de cafeína (extração) nos grãos, foi utilizado o software Excel (Microsoft Office Professional Plus 2010) para a compilação e o cálculo dos coeficientes de difusão, fazendo uso do Visual Basic for Applications v.7.0 para a automatização dos cálculos numéricos e o complemento Solver para o ajuste dos dados, empregando o método de resolução “Evolutionary”. Para o cálculo das raízes das funções de Bessel foi empregado a função “zerobess” do software Matlab v.7.6. O critério de convergência empregado para o modelo da semiesfera [Equação (3-26)] foi de 0,0001 para a razão entre os adimensionais de concentrações calculados $\left| \frac{\theta_{i+1}}{\theta_i} \right|$ para cada iteração. Para o modelo da esfera se fixou em 200 termos da série.

3.5 Determinação da porcentagem de recuperação de cafeína no processo de extração.

A porcentagem de recuperação foi determinada a partir dos valores de concentração mássica de cafeína nos grãos de café em base seca, considerando as concentrações inicial e após a extração, e o resultado expresso em porcentagem.

4 Resultados e Discussão.

4.1 Distribuição de tamanho dos grãos de café.

O resultado da classificação dos grãos de café por tamanho empregando peneiras com aberturas da série Tyler de 3,5, 4,0 e 5,0 é apresentado na Tabela 4-1 e histograma da Figura 4-1. Para os experimentos que se seguiram foram utilizados somente grãos de tamanho superior a 4,76 mm os quais representam cerca de 82% do conjunto de grãos.

Tabela 4-1. Porcentagem média em massa de grãos de café retidos nas peneiras.

Peneira (Tyler)	Tamanho (mm)	Grãos retidos (%)	Desvio padrão (%)
3,5	> 5,66	14,92	1,00
4,0	5,66 – 4,76	67,56	1,91
5,0	4,76 – 4,00	13,48	1,34
Fundo	< 4,00	3,89	1,00

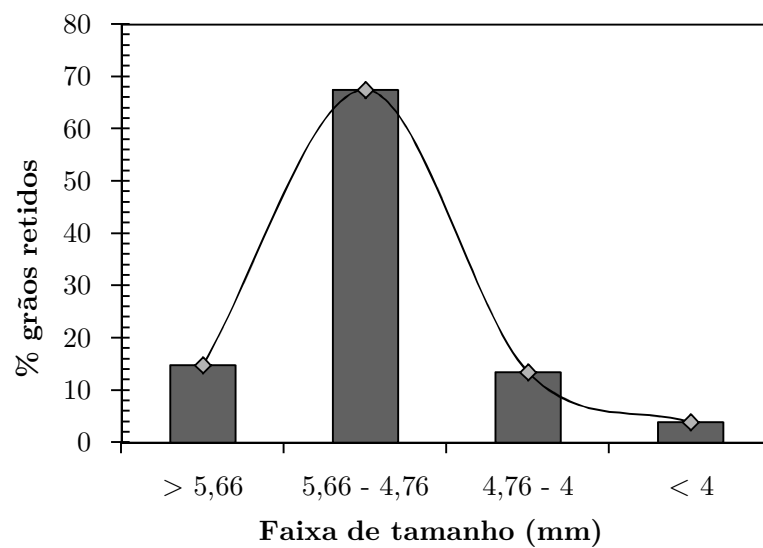


Figura 4-1. Distribuição de tamanho dos grãos de café variedade arábica.

4.2 Aproximação da morfologia do café para uma geometria Euclidiana.

A maioria dos pesquisadores assume o grão de café como um elipsoide triaxial (SÁNCHEZ *et al.*, 2003; AFONSO JÚNIOR *et al.*, 2007; DIAS, 2007; SÁNCHEZ *et al.*, 2007), Para a aproximação para uma esfera pode-se utilizar a metodologia descrita por Mohsenin (1986), fazendo uso da Equação (4-1), onde os grãos são aproximados a um elipsoide completo. No entanto, os grãos de café têm maior semelhança morfológica com um semi-elipsoide (Figura 4-2).

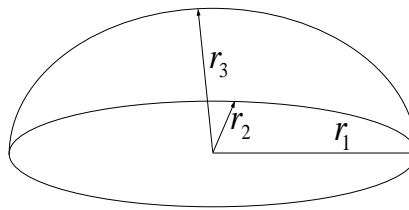


Figura 4-2. Esquema das dimensões principais do grão de café.

$$\phi = \frac{(r_1 r_2 r_3)^{\frac{1}{3}}}{r_1} \quad (4-1)$$

A expressão utilizada na presente pesquisa para a determinação da esfericidade é baseada na Equação (4-2) (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 2005), que envolve o cálculo a partir da relação entre a área superficial da esfera e a área superficial real do grão. Partindo dessa mesma definição, Aschenbrenner (1956) deduziu a expressão de esfericidade para um elipsoide triaxial apresentada na Equação (4-3). No presente estudo considera-se que o grão de café não é um elipsoide triaxial completo, mas sim um semi-elipsoide triaxial (Figura 4-2). Partindo dessa expressão, foi obtida a Equação (4-4) para a determinação de esfericidade dos grãos de café.

$$\phi = \frac{S_{\text{esfera}}}{S_{\text{real do grão}}} \quad (4-2)$$

$$\phi_E = \frac{2\left(\frac{p}{q}\right)^{2/3}}{p^2 + \frac{1}{q \sin \gamma} \left[\sin^2 \gamma E(\gamma, K) + \cos^2 \gamma F(\gamma, K) \right]} \quad (4-3)$$

$$\phi_S = \frac{4\left(\frac{p}{q}\right)^{2/3}}{p^2 + \frac{1}{q \sin \gamma} \left[\sin^2 \gamma E(\gamma, K) + \cos^2 \gamma F(\gamma, K) \right] + \frac{1}{q}} \quad (4-4)$$

onde: $E(\gamma, K)$ e $F(\gamma, K)$ são as integrais elípticas de primeira e segunda espécie,

$$\gamma = \cos^{-1}\left(\frac{r_3}{r_1}\right), K = \frac{r_1}{r_2} \sqrt{\frac{r_2^2 - r_3^2}{r_1^2 - r_3^2}}, p = \frac{r_3}{r_2} \text{ e } q = \frac{r_2}{r_1}.$$

Para determinar a aproximação para uma semiesfera, sob as mesmas considerações anteriores, deduziu-se a Equação (4-6) para cálculo da esfericidade de um semi-elipsoide triaxial usando a Equação (4-5). Para o cálculo das integrais elípticas de primeira e segunda espécie $E(\gamma, K)$ e $F(\gamma, K)$, se fez uso dos comandos “EllipticE” e “EllipticF” do software Mathematica v.7.0.

$$\psi = \frac{S_{\text{semiesfera}}}{S_{\text{real do grão}}} \quad (4-5)$$

$$\psi_S = \frac{3r_3^2}{r_3^2 + \frac{r_1 r_2}{\sin \gamma} \left[\sin^2 \gamma E(\gamma, K) + \cos^2 \gamma F(\gamma, K) \right] + r_1 r_2} \quad (4-6)$$

A Tabela 4-2 apresenta os resultados experimentais expressados como médias das medidas físicas e propriedades morfológicas calculadas para a aproximação à esfera (esfericidade) e a semiesfera para o grão parcialmente seco (11,02 % base úmida) em condições de armazenamento. Os dados experimentais e valores calculados das medidas físicas

e propriedades morfológicas estão apresentados na íntegra no Apêndice A. Observa-se que a geometria que melhor representa a morfologia dos grãos de café é a semiesfera [Equação (4-6)]. Da mesma maneira, pode-se observar que para os grãos úmidos (57,30% base úmida) a semiesfera continua sendo a geometria que melhor representa os grãos de café. Os grãos umedecidos apresentam um aumento em volume de $195,19 \pm 13,36\%$ e um aumento na área superficial do grão de $150,95 \pm 7,76\%$ em relação ao grão parcialmente seco. Como o aumento de volume é proporcionalmente maior que o aumento da área superficial do grão, com a hidratação, fica evidente que o valor de esfericidade do grão úmido é maior que do seco, como pode ser verificado na Tabela 4-2.

Tabela 4-2. Propriedades morfológicas do grão de café verde.

Propriedade	Média \pm Desvio padrão	
	Grão seco	Grão úmido
Umidade [% base úmida]	11,02 \pm 0,23	57,30 \pm 0,85
Dimensão $r_1 \times 10^2$ [m]	0,428 \pm 0,042	0,517 \pm 0,030
Dimensão $r_2 \times 10^2$ [m]	0,341 \pm 0,024	0,412 \pm 0,034
Dimensão $r_3 \times 10^2$ [m]	0,368 \pm 0,029	0,486 \pm 0,041
Massa $\times 10^3$ [kg]	0,142 \pm 0,029	0,259 \pm 0,036
Volume $\times 10^6$ [m ³]	0,125 \pm 0,026	0,242 \pm 0,037
Densidade aparente $\times 10^{-3}$ [kg m ⁻³]	1,132 \pm 0,040	1,073 \pm 0,085
Raio equivalente (esfera) $\times 10^2$ [m]	0,309 \pm 0,021	0,386 \pm 0,019
Raio equivalente (semiesfera) $\times 10^2$ [cm]	0,390 \pm 0,027	0,486 \pm 0,025
Área calculada do grão de café $\times 10^4$ [m ²]	1,373 \pm 0,201	2,060 \pm 0,222
Área equivalente (esfera) $\times 10^4$ [cm ²]	1,206 \pm 0,164	1,874 \pm 0,189
Área equivalente (semiesfera) $\times 10^4$ [cm ²]	1,436 \pm 0,195	2,231 \pm 0,225
Aproximação à esfera (esfericidade) [adimensional] ^(*)	0,880 \pm 0,024	0,910 \pm 0,015
Aproximação à semiesfera [adimensional] ^(**)	0,954 \pm 0,024	0,923 \pm 0,015

^(*) Equação (4-4)

^(**) Equação (4-6)

Esses resultados indicam que a entrada das moléculas de água na matriz sólida faz com que o grão de café aumente de volume sofrendo transformações na sua morfologia devido ao processo de relaxação da matriz sólida, com uma clara tendência de se aproximar à esfera resultando no aumento da esfericidade, como o reportado por Oliveira-Neto, Dos Reis e

Devilla (2010) para feijão variedade “Emgopa 201–ouro”. No entanto, até atingir umidade de saturação o grão não assume completamente a forma esférica, sendo ainda a semiesfera a aproximação que melhor representa a morfologia do grão de café.

4.3 Velocidade de difusão da água no grão de café no processo de hidratação.

Para determinar as condições iniciais e de contorno, determinou-se a umidade inicial em base seca, resultando em $0,122 \pm 0,001 \text{ g}_{\text{água}} \text{ g}_{\text{ms}}^{-1}$, atingindo, após a hidratação, a umidade de equilíbrio em base seca de $1,342 \pm 0,045 \text{ g}_{\text{água}} \text{ g}_{\text{ms}}^{-1}$. Desta maneira, a partir das medições experimentais de volume e umidade, foi calculada a concentração de água inicial no grão (c_0) como sendo $0,121 \pm 0,002 \text{ g}_{\text{água}} \text{ cm}^{-3}$ e as finais (c_{∞}) de $0,594 \pm 0,008$, $0,588 \pm 0,006$, $0,585 \pm 0,004$ e $0,595 \pm 0,003 \text{ g}_{\text{água}} \text{ cm}^{-3}$ para as temperaturas de 30, 40, 50, e 60 °C respectivamente.

Conhecidas as condições de contorno, os grãos de café foram submetidos ao processo de hidratação em temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C, monitorando-se a evolução da umidade e volume em relação ao tempo sob a influência da temperatura. O resultado é apresentado nas Figuras 4-3 e 4-4, mostrando um padrão previsível com incremento significativo nos primeiros minutos até aproximadamente 400 minutos, devido ao fato dos grãos de café como muitas outras sementes, possuir uma estrutura porosa. Portanto, existe uma grande migração de água por capilaridade nos estágios iniciais da hidratação (BECKER, 1960). No estágio seguinte, a variação ocorre em menor magnitude até atingir o equilíbrio, isto é, o grão atinge a capacidade máxima de absorção de água. Os dados experimentais completos (massa dos grãos versus tempo) e valores calculados para umidade, densidade, volume e concentração volumétrica de água nos processos de hidratação nas temperaturas investigadas (30, 40, 50 e 60 °C) estão apresentados no Apêndice C.

Como a concentração é função da umidade e do volume, é esperado que possuam o mesmo comportamento, sendo assim até aproximadamente 400 minutos pode-se observar variação significativa da concentração como o apresentado na Figura 4-5.

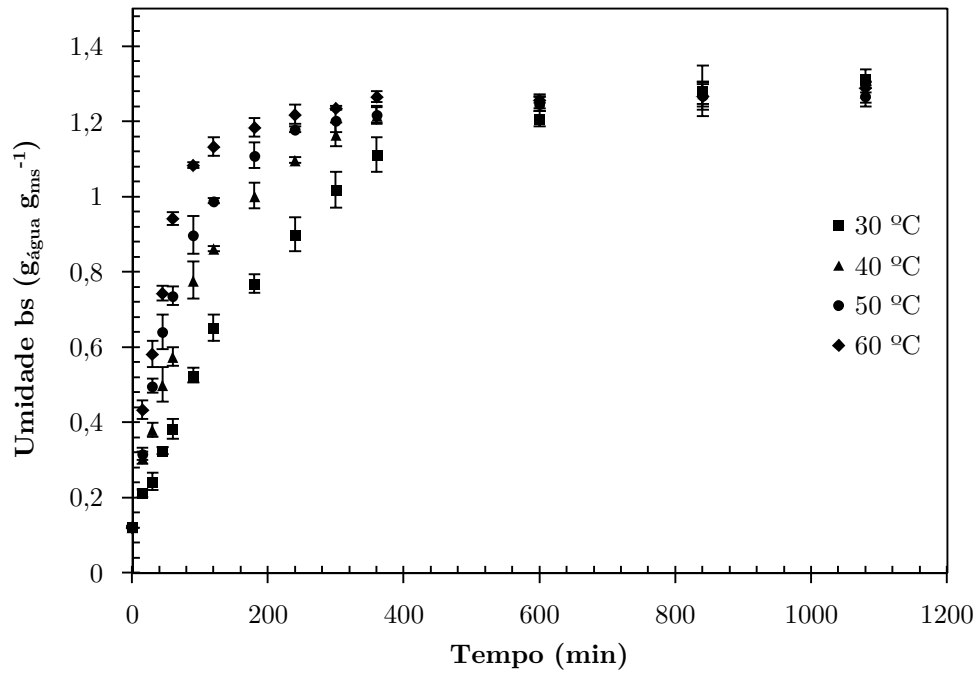


Figura 4-3. Umidade em função do tempo de hidratação de grãos de café verde para as temperaturas de 30, 40 50 e 60 °C.

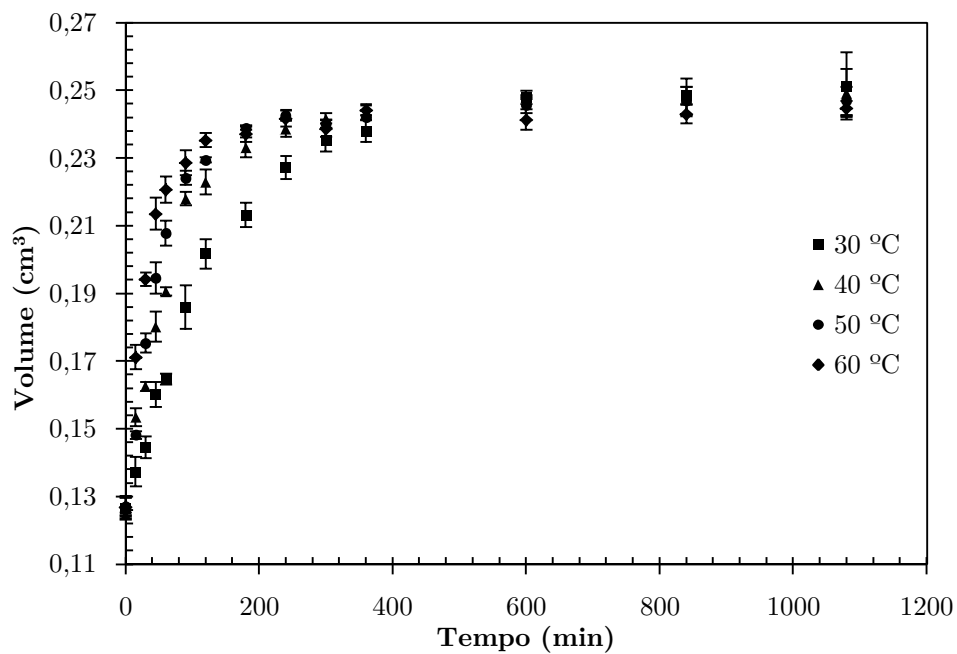


Figura 4-4. Volume dos grãos de café verde em função do tempo de hidratação para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C.

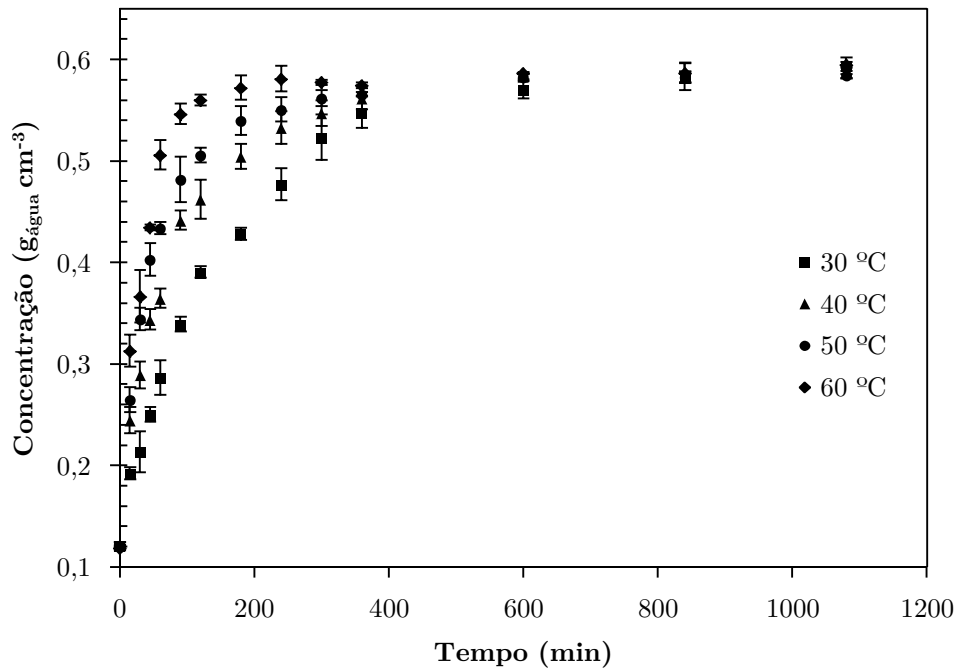


Figura 4-5. Concentração de água em função do tempo de hidratação de grãos de café verde para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C.

Como se observa na Figura 4-6, a relação dos adimensionais de volume e umidade pode ser representada por um modelo logarítmico [Equação (4-7)] com R^2 de 0,9866 para todo o conjunto de dados experimentais, podendo-se verificar ainda que para as temperaturas utilizadas na presente pesquisa não se observou diferenças significativas, provavelmente devido ao fato das condições experimentais de temperatura serem inferiores à temperatura de gelatinização do amido presente nos grãos. Para produtos similares, Shepherd e Bhardwaj (1986) encontraram uma correlação polinomial de segundo grau para a ervilha e Leopold (1983) obteve uma correlação linear para 15 tipos de sementes.

$$\frac{V}{V_0} = 0,7602 \ln \left(\frac{x}{x_0} + 2,6 \right) \quad (4-7)$$

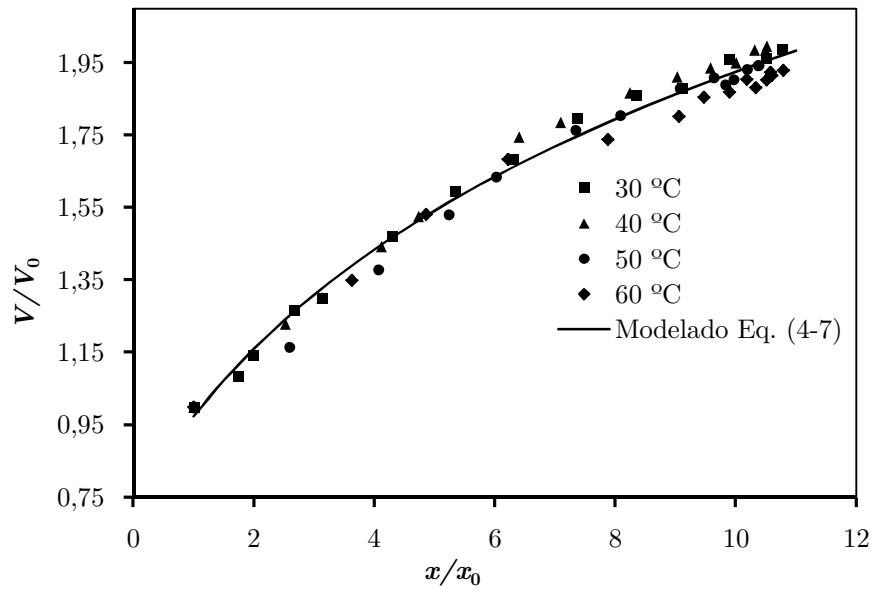


Figura 4-6. Adimensional do volume em função da umidade adimensional para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C e o modelado pela Equação (4-7).

Comparando-se os valores experimentais com os calculados pela Equação (4-7) em baixas umidades, até aproximadamente $x/x_0 = 5$, pode-se observar maior aumento no volume em relação à umidade. Para umidades elevadas o aumento de volume tende a ser linear. Considerando esse fato, pode-se inferir que a água que entra no grão nos primeiros estágios da hidratação localiza-se nos espaços intercelulares favorecendo o inchamento, enquanto que para umidades maiores, além dos espaços intercelulares, a água vai se localizar no interior das células preenchendo a maioria dos espaços disponíveis da matriz do grão.

A concentração de água de equilíbrio (saturação) nos grãos de café úmidos foi empregada como condição de contorno para a determinação do coeficiente de difusão. A Figura 4-7 apresenta os valores experimentais e simulados pela solução analítica da equação de Fick para a semiesfera [Equação (3-26)] e para a esfera [Equação (1-8)] para as quatro temperaturas investigadas. Os coeficientes de difusão determinados ajustando os dados experimentais aos modelos são apresentados na Tabela 4-3. Comparando a solução analítica para a semiesfera e para esfera, com base no coeficiente de determinação, pode-se verificar que os dois modelos apresentam um bom ajuste, com destaque para a semiesfera que apresenta melhor ajuste para as temperaturas investigadas.

Verifica-se que o coeficiente de difusão da água no grão de café aumenta com o aumento da temperatura no processo de hidratação, conforme é apresentado na Figura 4-8. Os valores do coeficiente de difusão de água em grãos de café resultam ser menores em comparação com outros produtos como a soja na temperatura de 33 °C, procedendo com a metodologia descrita por Hsu (1983a; b) resultou em $5,10 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e $2,154 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, valores obtidos pelos pesquisadores Deshpande, Bal e Ojha (1994). Para o arroz foi determinada por Engels *et al.* (1986), resultando valores de $0,519 \cdot 10^{-10}$, $0,667 \cdot 10^{-10}$ e $0,903 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para temperaturas de 30, 40 e 50 °C respectivamente, usando a solução analítica da equação de Fick para um cilindro infinito. Também Calzetta-Resio, Aguerre e Suarez (2005), fazendo uso da solução para a esfera da equação de Fick, determinaram o coeficiente de difusão para sementes de amaranto, resultando em $2,7 \cdot 10^{-10}$, $3,6 \cdot 10^{-10}$, $5,9 \cdot 10^{-10}$ e $8,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C. Afora as diferenças em metodologia e modelagem matemática empregada em comparação com a presente investigação, o baixo coeficiente de difusão da água obtido, pode ser atribuído à diferença estrutural do grão de café em relação aos cereais e as leguminosas. Valores mais próximos aos obtidos nesta pesquisa foram reportados por Seyhan-Gürtaş, Ak e Evranuz (2001), assumindo a solução para esfera para feijão e ervilha e placa plana para as lentilhas. Esses autores relataram o valor do coeficiente de difusão variando de $9,71 \cdot 10^{-11}$ a $5,98 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para as ervilhas, $3,53 \cdot 10^{-10}$ a $1,33 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para as lentilhas e $4,35 \cdot 10^{-11}$ a $3,79 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para o feijão em temperaturas variando de 15 a 40 °C.

A Figura 4-9 apresenta a variação do coeficiente de difusão com respeito a temperatura, para a qual se aplicou o modelo da equação de Arrhenius [Equação (4-8)] para obter-se o valor da energia de ativação (E_a).

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4-8)$$

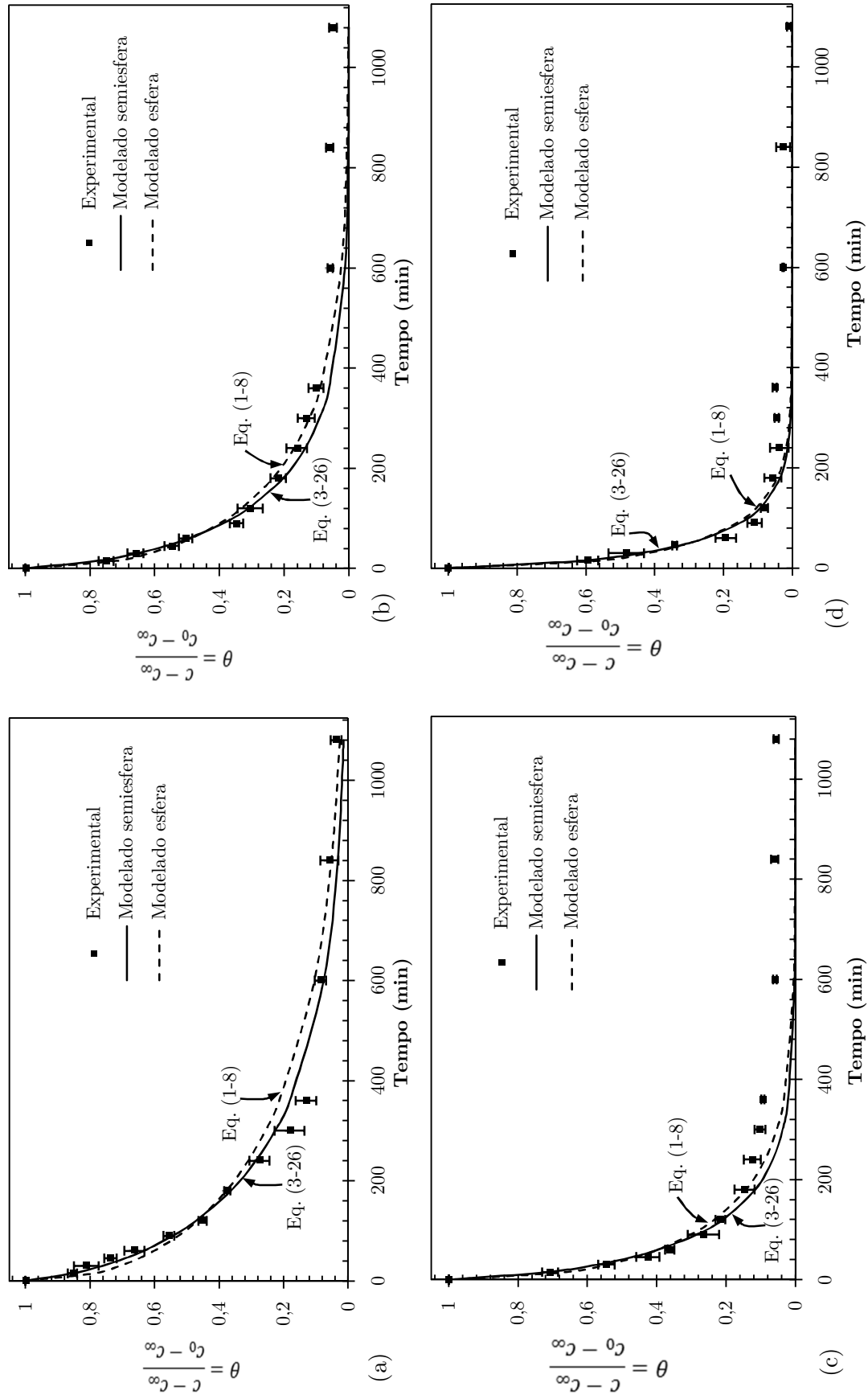


Figura 4-7. Concentração adimensional da água no processo de hidratação dos grãos de café em função do tempo e simulação para esfera e semiesfera (a) 30 °C, (b) 40 °C, (c) 50 °C e (d) 60 °C.

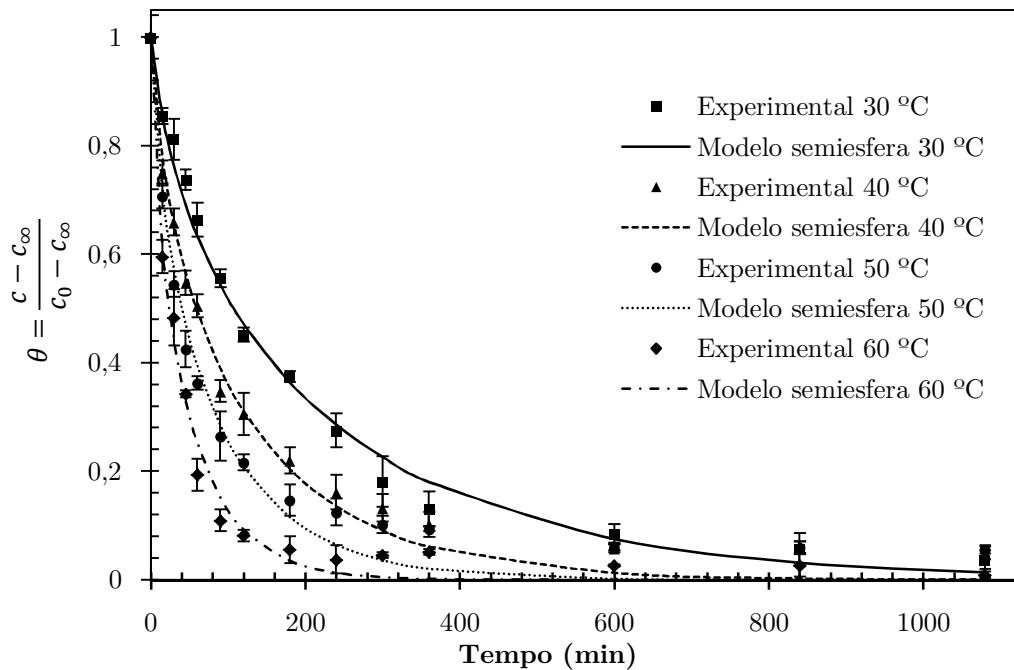


Figura 4-8. Concentração de água adimensionalizada (θ) em função do tempo de hidratação dos grãos de café verde para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C e o modelado pela Equação (3-26).

Tabela 4-3. Coeficiente de difusão médio da água no grão de café no processo de hidratação para a semiesfera e esfera para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C.

		Coeficiente de difusão média ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	Desvio padrão ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	R^2
30 °C	Semiesfera	$0,69 \cdot 10^{-10}$	$0,05 \cdot 10^{-10}$	0,992
	Esfera	$0,74 \cdot 10^{-10}$	$0,02 \cdot 10^{-10}$	0,980
40 °C	Semiesfera	$1,26 \cdot 10^{-10}$	$0,44 \cdot 10^{-10}$	0,995
	Esfera	$1,34 \cdot 10^{-10}$	$0,04 \cdot 10^{-10}$	0,990
50 °C	Semiesfera	$1,85 \cdot 10^{-10}$	$0,19 \cdot 10^{-10}$	0,990
	Esfera	$2,03 \cdot 10^{-10}$	$0,10 \cdot 10^{-10}$	0,986
60 °C	Semiesfera	$3,12 \cdot 10^{-10}$	$0,23 \cdot 10^{-10}$	0,989
	Esfera	$3,70 \cdot 10^{-10}$	$0,39 \cdot 10^{-10}$	0,985

Aplicando o modelo de Arrhenius [Equação (4-8)] aos dados experimentais do coeficiente de difusão da água nos grãos de café, obteve-se 41,24 kJ mol⁻¹ para a energia de ativação e $9,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para o parâmetro D_0 , com bom ajuste R^2 de 0,995 (Figura 4-9). O valor da energia da ativação obtido se encontra na mesma ordem de grandeza dos valores relatados por Seyhan-Gürtaş, Ak e Evranuz (2001) para difusão da água em ervilha, soja e, lentilha com valores de 48,6, 39,7 e 33,6 kJ mol⁻¹ respectivamente.

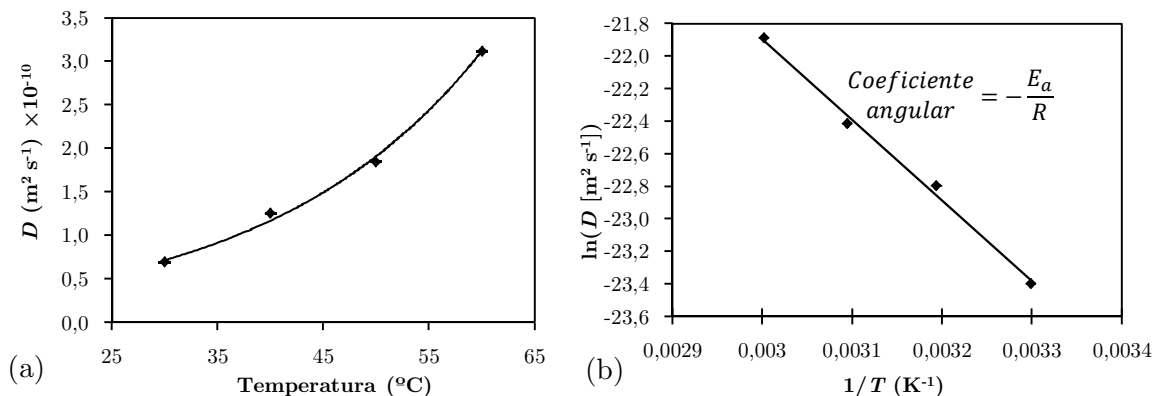


Figura 4-9. Dependência do coeficiente de difusão em relação à temperatura (a) e relação entre $\ln(D)$ versus $1/T$ (b).

O processo de sorção de um solvente numa matriz polimérica está intimamente ligado às propriedades da rede polimérica, propriedades do solvente e às interações da matriz polimérica com o solvente. Segundo a classificação relatada por Alfrey, Gurnee e Lloyd (1966), pode-se distinguir dois processos, Fickiano (Caso I) e não-Fickiano (Caso II e difusão anômala), conforme a dependência da taxa de difusão de solvente e a taxa de relaxação da matriz polimérica. Para este propósito calcula-se a constante “ k ” e o expoente difusional “ n ” fazendo uso da Equação (4-9). O expoente difusional n foi avaliado a partir da curva de absorção de água (Mt , quantidade de água absorvido por unidade de área em $\text{g}_{\text{água}} \text{ cm}^{-2}$) em escala logarítmica [Figura 4-10], considerando somente a parte linear, onde o mecanismo de sorção pode ser considerado Fickiano se $n \approx 0,5$ e não Fickiano se $n \approx 1$.

$$M_t = k t^n \quad (4-9)$$

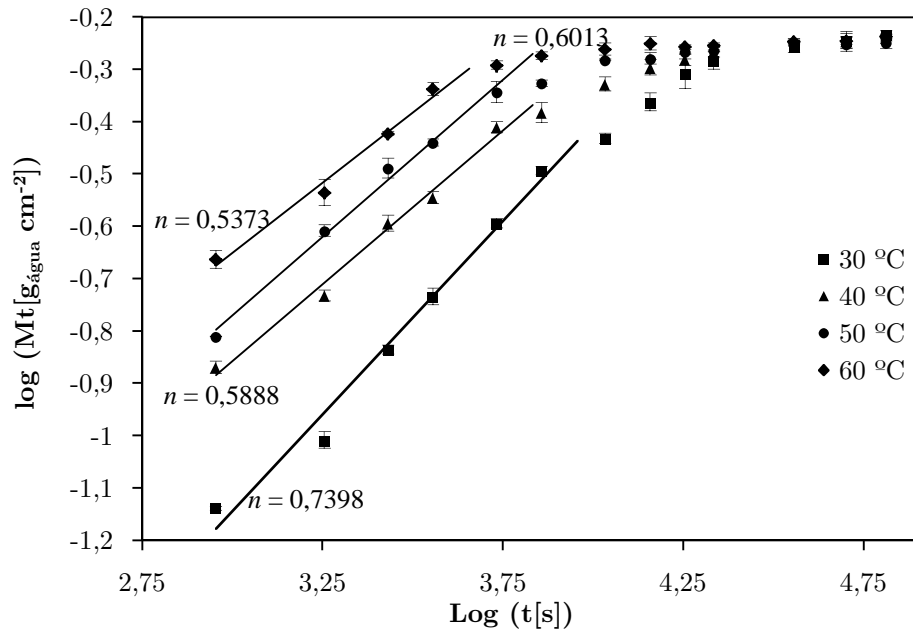


Figura 4-10. Linearização da Equação (4-9) para a determinação da constante de difusão.

Tabela 4-4. Valores da constante k e o expoente difusional n nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C.

Temperatura (°C)	n	k	R^2
30	0,7398	0,000433	0,9841
40	0,5888	0,002376	0,9884
50	0,6013	0,002664	0,9929
60	0,5373	0,005464	0,9855

O fenômeno de absorção de água nos grãos de café, nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C se aproxima claramente de um comportamento Fickiano ($n \approx 0,5$), no entanto, para a temperatura de 30 °C pode-se observar um comportamento intermediário entre o Fickiano e o não Fickiano ($0,5 < n < 1$). Este comportamento pode ser devido a que as temperaturas mais elevadas beneficiam a deformação plástica ou o chamado processo de relaxação, favorecendo o

processo difusional. Segundo Billmeyer (1984), a tensão produzida pela entrada de água no grão produz deformações na matriz sólida do grão, aumentando a energia livre com uma diminuição da entropia do sistema. A deformação contínua produz a relaxação como consequência da movimentação das cadeias poliméricas da estrutura do grão para uma configuração mais estável, liberando-se o excesso de energia livre em forma de calor.

4.4 Velocidade de difusão de cafeína no grão de café no processo de extração com água.

A concentração média de cafeína na amostra de café utilizada nos experimentos foi de $0,0119 \pm 0,0002 \text{ g}_{\text{cafeína}} \text{ g}_{\text{ms}}^{-1}$. Esta concentração de cafeína se encontra dentro da faixa de valores relatados para a variedade Arábica por outros autores (KY *et al.*, 2001; FRANCA *et al.*, 2005; BELITZ, GROSCH e SCHIEBERLE, 2009).

A solução preparada para umidificar os grãos atingiu a concentração de cafeína de $8,28 \cdot 10^{-04} \pm 0,13 \cdot 10^{-04} \text{ g}_{\text{cafeína}} \text{ cm}^{-3}$. Após 24 horas de imersão na solução, os grãos alcançaram umidade de $1,3418 \pm 0,0086 \text{ g}_{\text{cafeína}} \text{ g}_{\text{ms}}^{-1}$, no entanto, a concentração de cafeína no grão úmido foi de $0,0118 \pm 0,0003 \text{ g}_{\text{cafeína}} \text{ g}_{\text{ms}}^{-1}$, demonstrando que o processo de hidratação não reduziu de maneira significativa a concentração de cafeína no grão de café, comparado com a concentração de cafeína nos grãos parcialmente secos.

Os valores médios da concentração de cafeína após 24 horas de extração, apresentados na Tabela 4-5 e na Figura 4-11, mostram que nos níveis superiores de temperatura (50 e 60 °C) a concentração de cafeína está abaixo da concentração requerida para o café descafeinado de $0,001 \text{ g}_{\text{cafeína}} \text{ g}_{\text{ms}}^{-1}$ (HEILMANN, 2004).

Esses resultados indicam que a temperatura é um fator que influi significativamente na velocidade de extração de cafeína, na qual o grão atinge concentração de equilíbrio em tempo menor em altas temperaturas. Este fato pode ser explicado pela redução na viscosidade da água, com o conseqüente ingresso desta com maior facilidade no grão

formando o extrato junto à cafeína e sólidos solúveis. A influência da temperatura na difusão de água no grão de café verde foi demonstrada no item 4.3.

Como a mudança das propriedades do solvente (água) e os componentes da matriz sólida do grão, o equilíbrio das concentrações é influenciado pela temperatura. Observa-se na Tabela 4-5 e na Figura 4-11 uma diminuição significativa do coeficiente de partição como consequência do aumento da temperatura, podendo-se inferir que para as temperaturas de 60 °C a concentração de cafeína atinge o equilíbrio em 24 horas, no entanto, para as temperaturas de 30, 40 e 50 o tempo de 24 horas não foi suficiente (Figura 4-12).

Tabela 4-5. Concentrações mássicas e volumétricas de cafeína no grão e no extrato após 24 horas de extração.

Temp. (°C)	Concentração de cafeína após 24 horas			Coeficiente de partição
	Grão ($\text{g g}_{\text{ms}}^{-1}$)	Grão (g cm^{-3})	Extrato (g cm^{-3})	
30	$0,00379 \pm 0,00032$	$0,00258 \pm 0,00021$	$2,92 \cdot 10^{-05} \pm 0,13 \cdot 10^{-05}$	$44,115 \pm 3,483$
40	$0,00250 \pm 0,00011$	$0,00171 \pm 0,00008$	$3,80 \cdot 10^{-05} \pm 1,18 \cdot 10^{-05}$	$22,474 \pm 1,499$
50	$0,00101 \pm 0,00002$	$0,00075 \pm 0,00002$	$4,90 \cdot 10^{-05} \pm 0,31 \cdot 10^{-05}$	$7,662 \pm 0,323$
60	$0,00076 \pm 0,00009$	$0,00052 \pm 0,00005$	$5,05 \cdot 10^{-05} \pm 0,07 \cdot 10^{-05}$	$5,125 \pm 0,591$

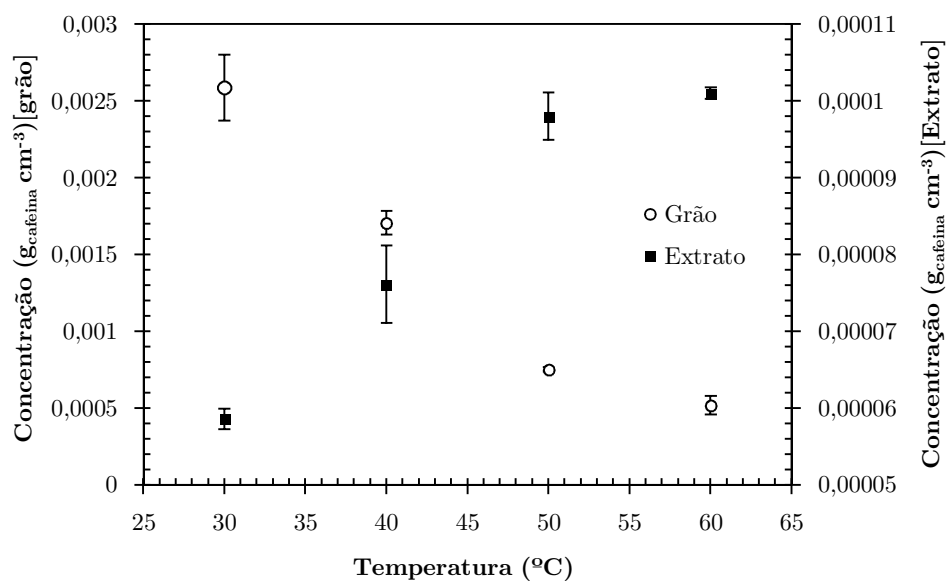


Figura 4-11. Concentração de equilíbrio de cafeína no grão (○) e no (■) extrato após 24 h de extração.

A concentração de cafeína no interior do grão de café no processo de extração é influenciada pela temperatura (Figura 4-12), onde a temperatura de 60 °C alcança o equilíbrio na concentração de cafeína em cerca de 300 minutos, enquanto nas outras temperaturas o tempo para estabelecer-se o equilíbrio é maior. Os dados experimentais completos (concentração de cafeína e massa de amostra versus tempo) e resultados calculados para a concentração de cafeína (mássica e volumétrica) no grão e no extrato para o processo de extração em água nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C, são apresentados no Apêndice D, onde a Figura D-1 apresenta a imagem dos grãos (inteiros e triturados) em cada etapa do processo de extração.

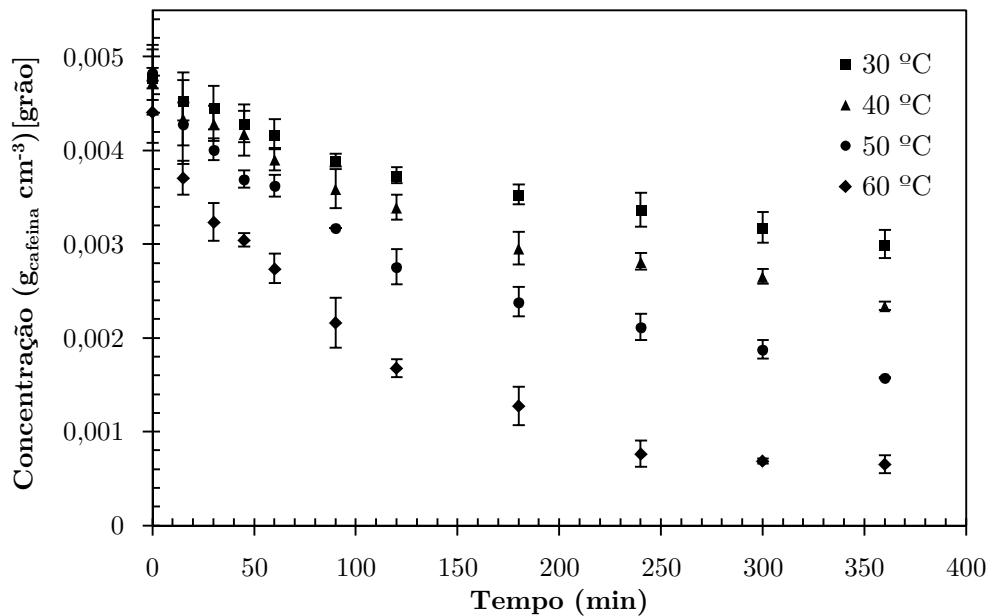


Figura 4-12. Concentração de cafeína nos grãos de café em função do tempo no processo de extração com água.

A Figura 4-13 apresenta os resultados de aplicação dos modelos matemáticos propostos (esfera e semiesfera) Equações (1-8) e (3-26), em termos do adimensional de concentrações da cafeína nos grãos em função do tempo de extração em água. A evolução das curvas dos adimensionais das concentrações de cafeína em função do tempo de extração para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C é apresentada na Figura 4-14.

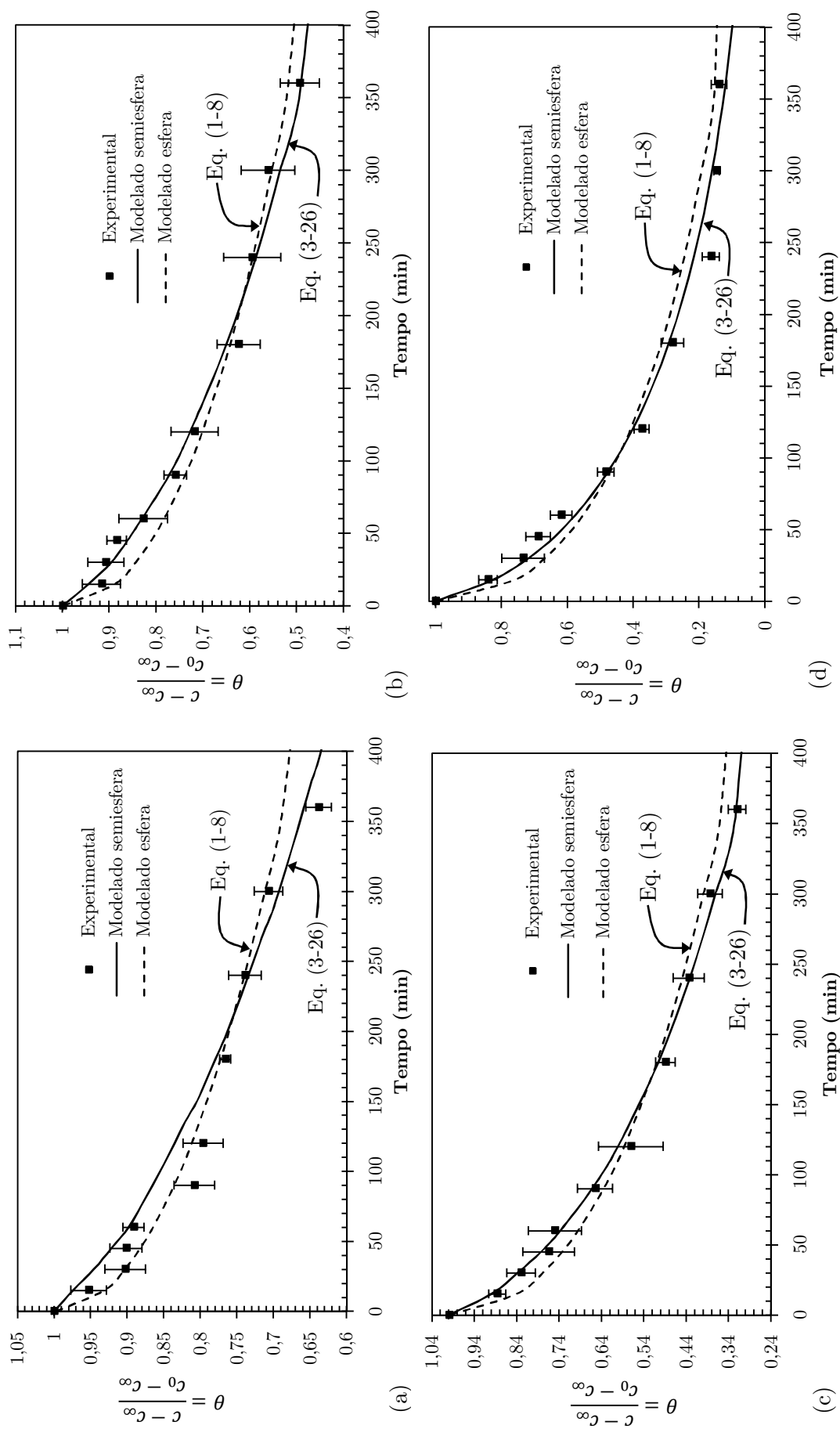


Figura 4-13. Concentração adimensional de cafeína no grão de café no processo de extração de cafeína em função do tempo e simulação para esfera e semiesfera (a) 30 °C, (b) 40 °C, (c) 50 °C e (d) 60 °C.

Os coeficientes de difusão da cafeína nos grãos de café (Tabela 4-6) foram determinados ajustando-se as Equações (1-8) e (3-26) aos dados experimentais de concentração de cafeína nos grãos de café ao longo do processo de extração em água, nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C respectivamente, para esfera e semiesfera. O coeficiente de difusão da cafeína em relação à temperatura apresenta um comportamento similar aquele obtido para a água, no entanto, os valores do coeficiente de difusão da cafeína são menores.

Ambos os modelos das representações geométricas de esfera e semiesfera proporcionaram altos coeficientes de determinação (R^2), no entanto, o modelo para a semiesfera aparece com um melhor ajuste nas temperaturas estudadas (Tabela 4-6).

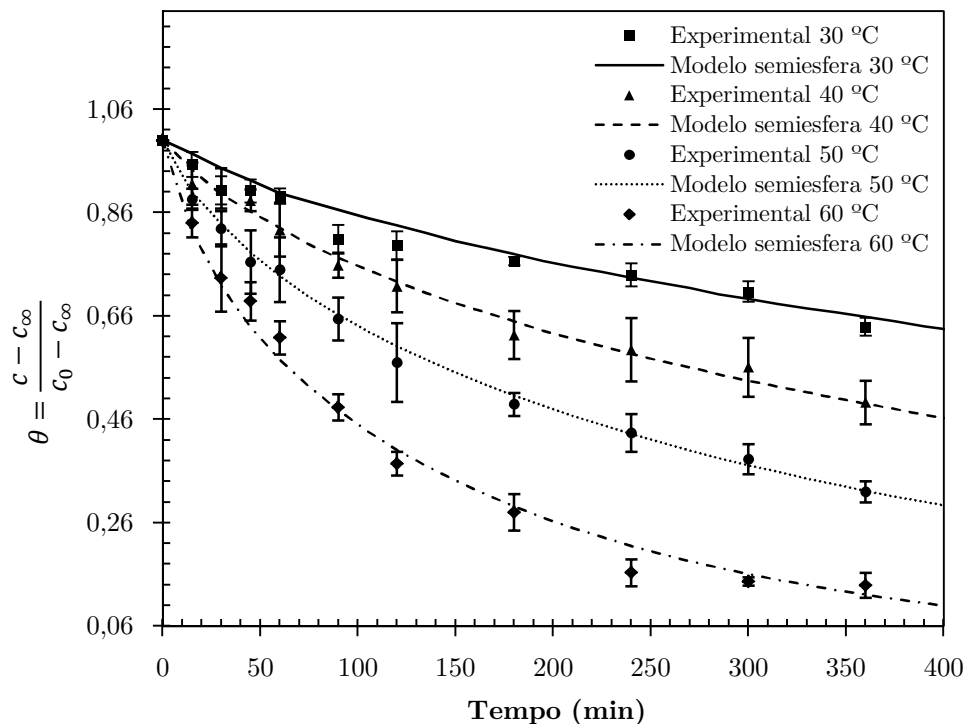


Figura 4-14. Adimensional da concentração com respeito ao tempo no processo de descafeinação em meio aquoso.

Spiro e Selwood (1984) propuseram uma metodologia para a determinação do coeficiente de difusão, partindo da Equação (4-10), e relacionando a constante cinética k' com o coeficiente de difusão por meio da Equação (4-11). Os resultados obtidos pelos

pesquisadores são apresentados na Tabela 4-7, na qual pode-se comparar com os valores obtidos por outros autores com o uso da Equação (1-8), que assume geometria esférica e concentração constante na superfície.

$$\ln\left(\frac{c_{\infty}}{c_{\infty} - c}\right) = k' t \quad (4-10)$$

$$k' = 12 \frac{D}{r_{esfera}^2} \quad (4-11)$$

Tabela 4-6. Coeficiente de difusão de cafeína no grão para a semiesfera e esfera nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C na extração com água.

Temperatura (°C)	Modelo	Coeficiente de difusão média (m ² s ⁻¹)	R ²
30	Semiesfera	1,03 .10 ⁻¹¹ ±0,11 .10 ⁻¹¹	0,988
	Esfera	0,77 .10 ⁻¹¹ ±0,07 .10 ⁻¹¹	0,982
40	Semiesfera	2,14 .10 ⁻¹¹ ±0,32 .10 ⁻¹¹	0,995
	Esfera	1,59 .10 ⁻¹¹ ±0,21 .10 ⁻¹¹	0,989
50	Semiesfera	4,02 .10 ⁻¹¹ ±0,59 .10 ⁻¹¹	0,998
	Esfera	3,30 .10 ⁻¹¹ ±0,63 .10 ⁻¹¹	0,989
60	Semiesfera	9,00 .10 ⁻¹¹ ±0,25 .10 ⁻¹¹	0,993
	Esfera	7,96 .10 ⁻¹¹ ±0,40 .10 ⁻¹¹	0,979

A maioria das pesquisas desenvolvidas visando à determinação de coeficientes de difusão de cafeína no processo de extração foi realizada usando solventes orgânicos ou com água em elevadas temperaturas (Tabela 4-7). Para outros pesquisadores o interesse do estudo foi na extração de cafeína dos grãos torrados e moídos. De modo geral na presente pesquisa foram obtidos coeficientes difusão menores (Tabela 4-6). Destaca-se, no entanto, diferenças importantes nas metodologias de extração utilizadas e considerações simplificadoras.

Tabela 4-7. Valores de coeficientes de difusão de cafeína no processo de extração relatados por outros autores.

Caraterística do grão	Temp. (°C)	Solvente	Coeficiente de difusão de cafeína ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	Modelo	Referência
Grãos pré-umedecidos	50	CHCl_3	$1,34 \cdot 10^{-10}$	Eq. (1-8)	Bichsel (1979) ^(*)
Grãos pré-umedecidos	40	CHCl_3	$0,82 \cdot 10^{-10}$	Eq. (1-8)	Bichsel (1979) ^(*)
Grãos pré-umedecidos	30	CHCl_3	$0,57 \cdot 10^{-10}$	Eq. (1-8)	Bichsel (1979) ^(*)
Grãos pré-umedecidos	37	CH_2Cl_2	$0,74 \cdot 10^{-10}$	Eq. (1-8)	Bichsel (1979) ^(*)
Grãos pré-umedecidos	36,8	CH_2Cl_2	$0,87 \cdot 10^{-10}$	Eq. (1-8)	Bichsel (1979) ^(*)
Grãos pré-umedecidos	36,5	CH_2Cl_2	$0,68 \cdot 10^{-10}$	Eq. (1-8)	Bichsel (1979) ^(*)
Grãos pré-umedecidos	33,5	CH_2Cl_2	$0,45 \cdot 10^{-10}$	Eq. (1-8)	Bichsel (1979) ^(*)
Grãos pré-umedecidos	30	CH_2Cl_2	$0,42 \cdot 10^{-10}$	Eq. (1-8)	Bichsel (1979) ^(*)
Grãos torrados moídos com tamanho de partículas de $488 \mu\text{m}$	44,8	Água	$4,4 \cdot 10^{-11}$	Eq. (1-8)	Spiro e Selwood (1984)
Grãos torrados moídos com tamanho de partículas de $488 \mu\text{m}$	64,9	Água	$10,3 \cdot 10^{-11}$	Eq. (1-8)	Spiro e Selwood (1984)
Grãos torrados moídos com tamanho de partículas de $488 \mu\text{m}$	84,1	Água	$17,8 \cdot 10^{-11}$	Eq. (1-8)	Spiro e Selwood (1984)
Grãos torrados moídos com tamanho de partículas de $488 \mu\text{m}$	25,8	Água	$2,1 \cdot 10^{-11}$	Eq. (1-8)	Spiro e Selwood (1984)
Grãos torrados moídos com tamanho de partículas de $488 \mu\text{m}$	44,8	Água	$4,9 \cdot 10^{-11}$	Eq. (4-11)	Spiro e Selwood (1984)
Grãos torrados moídos com tamanho de partículas de $488 \mu\text{m}$	64,9	Água	$8,6 \cdot 10^{-11}$	Eq. (4-11)	Spiro e Selwood (1984)
Grãos torrados moídos com tamanho de partículas de $488 \mu\text{m}$	84,1	Água	$17,3 \cdot 10^{-11}$	Eq. (4-11)	Spiro e Selwood (1984)
Grãos torrados moídos com tamanho de partículas de $488 \mu\text{m}$	25,8	Água	$2,0 \cdot 10^{-11}$	Eq. (4-11)	Spiro e Selwood (1984)
Partículas secas com tamanhos de 0,85-1,18 mm	80	Água	$2,3 \cdot 10^{-10}$	Eq. (4-11)	Spiro, Tuomi e Kandiah (1989)
Partículas umedecidas com tamanhos de 0,85-1,18 mm	80	Água	$4,3 \cdot 10^{-10}$	Eq. (4-11)	Spiro, Tuomi e Kandiah (1989)
Grãos pré-umedecidos	90	Água	$3,21 \cdot 10^{-10}$	Eq. (1-10)	Espinoza-Pérez <i>et al.</i> (2007)

(*) Média dos valores para uma determinada temperatura.

Do modelo de Arrhenius [Equação (4-8)] a partir dos dados experimentais do coeficiente de difusão da cafeína no processo de extração com água foram obtidos 59,93 kJ mol⁻¹ para a energia de ativação e 0,2124 m² s⁻¹ para o parâmetro D_0 com R² de 0,996 indicando um bom ajuste (Figura 4-15).

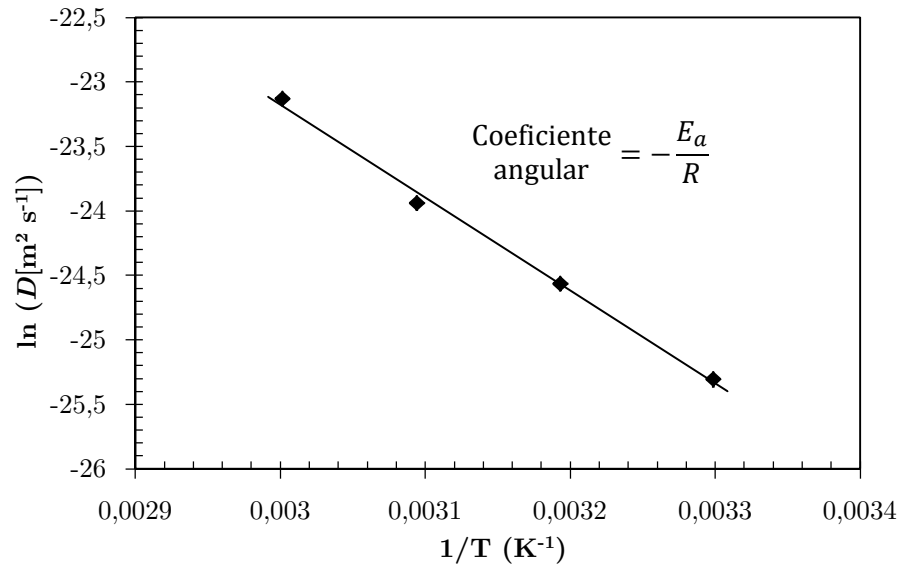


Figura 4-15. $\ln(D)$ versus $1/T$, para o coeficiente de difusão da cafeína no grão na extração em água.

4.5 Influência do ultrassom de alta intensidade no processo de extração de cafeína em meio aquoso.

Conforme delineamento experimental apresentado no item 3.2.2, foram conduzidos os experimentos tomando como resposta a porcentagem de recuperação da cafeína e o coeficiente de difusão de cafeína no grão no processo de extração aquosa de cafeína com auxílio de ultrassom de alta intensidade. A Tabela 4-8 apresenta os valores da porcentagem de recuperação de cafeína para o tempo de extração de 60 minutos, usando água como solvente e com auxílio de ultrassom de alta intensidade. A porcentagem de recuperação foi determinada como a quantidade de cafeína recuperada no extrato em relação à quantidade inicial de cafeína presente no grão, expressa em base porcentual.

Tabela 4-8. Recuperação de cafeína a partir dos grãos de café com auxílio de ultrassom de alta intensidade.

Potência (%)	Ciclo (%)	Temperatura (°C)	Recuperação (%)
45	45	36	21,95
45	45	53	43,12
45	85	36	25,93
45	85	53	45,54
85	45	36	24,00
85	45	53	53,94
85	85	36	23,47
85	85	53	52,03
30	65	45	25,19
100	65	45	38,01
65	30	45	31,92
65	100	45	33,01
65	65	30	16,75
65	65	60	56,06
65	65	45	30,13
65	65	45	33,64
65	65	45	34,73
65	65	45	33,94

Da análise de variância apresentada na Tabela 4-9, desenvolvida usando o software STATISTICA v.8.0 com um nível de significância de 5%, observa-se que somente os efeitos principais potência e temperatura são estatisticamente significativos, o que indica que esses fatores influenciam na porcentagem de recuperação da cafeína, com R^2 de 0,969, indicando que o modelo explica em 96,9% a variabilidade na recuperação de cafeína. O teste de falta de ajuste do modelo [Equação (4-12)] resultou não significativo com valor $P > 0,05$.

Na Figura 4-16, pode-se observar que a maior influência é exercida pela temperatura, da mesma forma como foi observado na extração de compostos fenólicos das sementes de uva (GHAFOOR *et al.*, 2009), no entanto, o efeito do ultrassom também é considerável como advertido para a extração de cafeína de chá verde torrado e moído (XIA, SHI e WAN, 2006)

e diversos compostos bioativos de ervas (VINATORU, 2001). O efeito do ultrassom é observado principalmente nas temperaturas mais elevadas, provavelmente devido a maior deformabilidade plástica do grão propiciada pela alta temperatura, facilitando a transmissão da energia sônica nos grãos. Nos níveis mais baixos de temperatura a estrutura do grão tende a ser mais rígida, portanto, a energia sônica não é transmitida com eficácia na integridade da matriz sólida do grão, resultando em menos recuperação de cafeína. Outros trabalhos apontam efeitos da temperatura e do ultrassom com resultados semelhantes como a recuperação dos ácidos málico e tartárico de uvas usando água como solvente (PALMA e BARROSO, 2002), o mesmo efeito também foi observado para recuperação de selênio e ferro na extração ácida assistida por ultrassom (BERMEJO-BARRERA *et al.*, 2001).

Tabela 4-9. Análise de variância para a recuperação de cafeína com auxílio de ultrassom de alta intensidade (nível de significância de 5%).

Fator	Soma de quadrados	G.L.	Quadrado médio	Valor F	Valor P
x_1 : Potência	104,937	1	104,937	25,2368	0,015195
x_2 : Ciclo	2,542	1	2,542	0,6113	0,491327
x_3 : Temperatura	1952,898	1	1952,898	469,6592	0,000215
x_1^2 : Potência ²	0,216	1	0,216	0,0519	0,834483
x_2^2 : Ciclo ²	2,348	1	2,348	0,5648	0,506925
x_3^2 : Temperatura ²	38,459	1	38,459	9,2491	0,055813
$x_1 \times x_2$	9,772	1	9,772	2,3502	0,222802
$x_1 \times x_3$	40,593	1	40,593	9,7624	0,052289
$x_2 \times x_3$	1,109	1	1,109	0,2666	0,641248
Falta de ajuste	57,474	5	11,458	2,7556	0,216755
Erro	12,474	3	4,158		
Total	2252,215	17			

$$y = 31,332 - 0,313x_1 + 0,166x_2 - 1,339x_3 + 0,0003x_1^2 + 0,001x_2^2 + 0,022x_3^2 - 0,003x_1 x_2 + 0,013x_1 x_3 - 0,002x_2 x_3 \quad (4-12)$$

Pode-se observar que a interação da temperatura com nível de significância superior a 5% resultou significativa ($P \approx 0,05$). Este fato leva a considerar que poderia existir um efeito sinérgico entre a temperatura e a potência de ultrassom no processo de extração de cafeína dos grãos de café. Para níveis baixos de temperatura a variação da potência parece não ter efeito algum, já para níveis altos de temperatura o efeito da potência é evidente (Figura 4-16).

Considerando somente os fatores significativos (potência, temperatura e seus efeitos quadráticos e interação), para o ciclo no seu valor médio de 65% redefiniu-se o modelo da regressão quadrática [Equação (4-13)] com a análise de variância respectiva (Tabela 4-10) com um coeficiente de determinação R^2 de 0,962.

Tabela 4-10. Análise de variância para a recuperação de cafeína com auxílio de ultrassom de alta intensidade (nível de significância de 5%) ignorando o efeito do ciclo.

Fator	Soma de quadrados	G.L.	Quadrado médio	Valor F	Valor P
x_1 : Potência	104,937	1	104,937	25,2368	0,015195
x_3 : Temperatura	1953,178	1	1952,898	469,6592	0,000215
x_1^2 : Potência ²	0,008	1	0,008	0,0020	0,967533
x_3^2 : Temperatura ²	36,110	1	36,110	8,6843	0,060174
$x_1 \times x_3$	40,593	1	40,593	9,7624	0,052289
Falta de ajuste	72,952	9	8,106	1,9494	0,316601
Erro	12,474	3	4,158		
Total	2252,215	17			

$$y = 43,103 - 0,460x_1 - 1,359x_3 + 0,00006x_1^2 + 0,021x_3^2 + 0,013x_1 x_3 \quad (4-13)$$

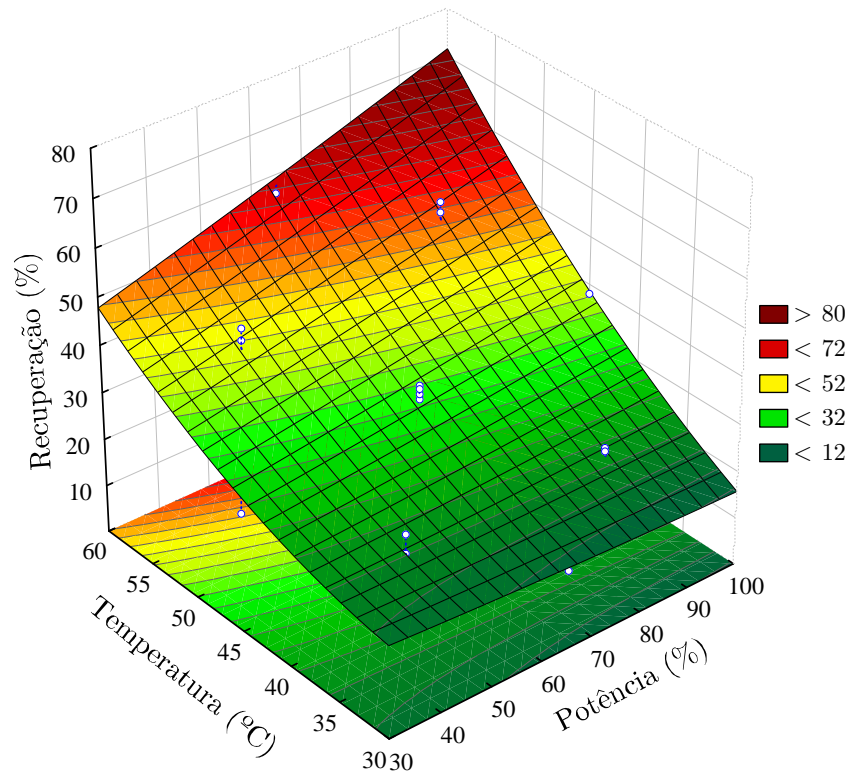


Figura 4-16. Influência da potência e da temperatura na recuperação de cafeína no processo de extração com auxílio de ultrassom.

A Tabela 4-11 apresenta o coeficiente de difusão de cafeína nos grãos de café calculado usando o modelo da semiesfera [Equação (3-26)] para as diversas condições experimentais investigadas, os quais foram submetidos a análise de variância com nível de significância de 5%, apresentado na Tabela 4-12. Os resultados demonstram mais uma vez que a temperatura e a potência são os fatores que influenciam no processo de extração de cafeína dos grãos de café com auxílio de ultrassom de alta intensidade. O modelo expressado pela Equação (4-14) possui R^2 de 0,98, indicando o bom ajuste aos dados experimentais. O Apêndice E apresenta os dados experimentais completos (concentração de cafeína no extrato injetado, massa de amostra, volume de extrato versus tempo, temperatura, potência e ciclo de ultrassom) e resultados calculados para a concentração mássica e volumétrica de cafeína no grão de café para as condições experimentais investigadas.

Tabela 4-11. Coeficiente de difusão da cafeína nos grãos de café para o processo de extração com água com auxílio de ultrassom de alta intensidade.

Potência (%)	Ciclo (%)	Temperatura (°C)	Coeficiente de difusão ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) $\times 10^{11}$	R ²
45	45	36	2,011	0,962
45	45	53	6,180	0,971
45	85	36	2,452	0,962
45	85	53	5,977	0,969
85	45	36	2,291	0,926
85	45	53	7,300	0,992
85	85	36	2,747	0,964
85	85	53	7,260	0,923
30	65	45	2,983	0,863
100	65	45	4,419	0,976
65	30	45	3,461	0,954
65	100	45	3,712	0,955
65	65	30	1,449	0,902
65	65	60	8,671	0,977
65	65	45	3,188	0,954
65	65	45	3,513	0,988
65	65	45	3,837	0,967
65	65	45	3,615	0,985

A Figura 4-17 mostra que altas potências de ultrassom têm efeito sinérgico com a temperatura na difusão para a faixa de temperatura mais elevada. O mecanismo associado pode ser devido à implosão das bolhas de cavitação gerando macro turbulências, inter-colisões de partículas a alta velocidade e perturbações nas partículas da biomassa micro-porosa, acelerando os mecanismos da difusão no solvente e a difusão interna (CHEMAT *et al.*, 2004; LUQUE DE CASTRO e PRIEGO CAPOTE, 2007; CHEMAT, TOMAO e VIROT, 2009). Além disso, a cavitação próxima da interface sólido – líquido promove o movimento intenso de líquido através das cavidades, provocando choques por micro-jatos, provocando o colapso e erosão das partículas. Este efeito produz a exposição de novas superfícies aumentando ainda mais a velocidade de transferência de massa (CHEMAT *et al.*, 2004; VILKHU *et al.*, 2008).

Tabela 4-12. Análise de variância para os efeitos da temperatura, potência e ciclo de ultrassom na difusividade da cafeína nos grãos de café (nível de significância de 5%).

Fator	Soma de quadrados $\times 10^{11}$	G.L.	Quadrado médio $\times 10^{11}$	Valor F	Valor P
x_1 : Potência	2,06085	1	2,06085	28,2866	0,012984
x_2 : Ciclo	0,09123	1	0,09123	1,2523	0,344645
x_3 : Temperatura	60,82980	1	60,82980	834,9288	0,000091
x_1^2 : Potência ²	0,32854	1	0,32854	4,5094	0,123767
x_2^2 : Ciclo ²	0,18689	1	0,18689	2,5652	0,207561
x_3^2 : Temperatura ²	4,92412	1	4,92412	67,5868	0,003767
$x_1 \times x_2$	0,00445	1	0,00445	0,0611	0,820740
$x_1 \times x_3$	0,41669	1	0,41669	5,7194	0,096609
$x_2 \times x_3$	0,16581	1	0,16581	2,2759	0,228528
Falta de ajuste	1,20642	5	0,24128	3,3118	0,176591
Erro	0,21857	3	0,07286		
Total	71,52100	17			

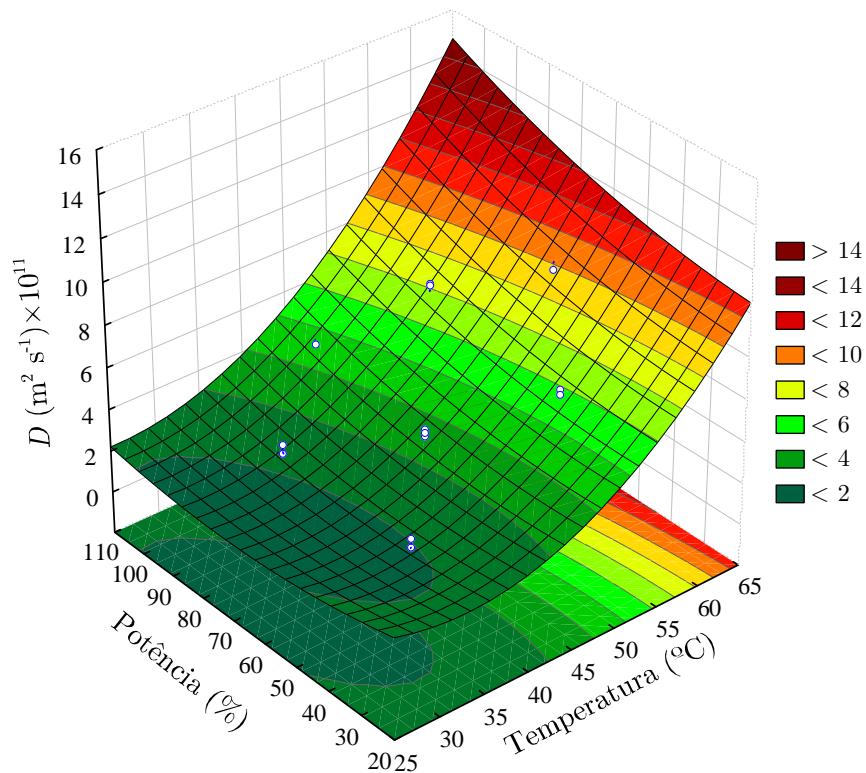


Figura 4-17. Influência da potência e a temperatura no coeficiente de difusão da cafeína nos grãos de café no processo de extração com auxílio de ultrassom.

$$\begin{aligned}
y = & 11,52 \times 10^{-11} - 9,4 \times 10^{-13}x_1 + 4,8 \times 10^{-15}x_2 - 5,04 \times 10^{-12}x_3 + \\
& 3,8 \times 10^{-15}x_1^2 + 2,9 \times 10^{-15}x_2^2 + 8,04 \times 10^{-14}x_3^2 + 6 \times 10^{-16}x_1x_2 + \\
& 1,34 \times 10^{-14}x_1x_3 - 8,5 \times 10^{-15}x_2x_3
\end{aligned} \quad (4-14)$$

Ignorando o efeito do ciclo procedeu-se a uma nova análise de variância somente com os fatores significativos (potência, temperatura e seus efeitos quadráticos e interação), tomando o valor médio de 65% para o ciclo. Os resultados são apresentados na Tabela 4-13 com R^2 de 0,974. O modelo da regressão foi redefinido [Equação (4-15)] excluindo o efeito do ciclo.

Tabela 4-13. Análise de variância para os efeitos da temperatura, potência e ciclo de ultrassom na difusividade da cafeína nos grãos de café (nível de significância de 5%).

Fator	Soma de quadrados $\times 10^{11}$	G.L.	Quadrado médio $\times 10^{11}$	Valor F	Valor P
x_1 : Potência	2,06085	1	2,06085	28,2866	0,012984
x_3 : Temperatura	60,84357	1	60,84357	835,1178	0,000091
x_1^2 : Potência ²	0,23195	1	0,23195	3,1837	0,172372
x_3^2 : Temperatura ²	4,75183	1	4,75183	65,2220	0,003967
$x_1 \times x_3$	0,41669	1	0,41669	5,7194	0,096609
Falta de ajuste	1,64677	9	0,18297	2,5114	0,242336
Erro	0,21857	3	0,07286		
Total	71,52100	17			

$$\begin{aligned}
y = & 11,84 \times 10^{-11} - 8,1 \times 10^{-13}x_1 + 5,24 \times 10^{-12}x_3 + 3,1 \times 10^{-15}x_1^2 + \\
& 7,65 \times 10^{-14}x_3^2 + 1,34 \times 10^{-14}x_1x_3
\end{aligned} \quad (4-15)$$

A Figura 4-18 mostra a influência do ultrassom no processo de extração da cafeína usando água como solvente com auxílio de ultrassom a 55 °C, 85% da potencia e 70% do ciclo de aplicação de ultrassom. O coeficiente de difusão da cafeína no grão calculado mediante a Equação (3-26) foi de $7,436 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ com R^2 de 0,988, comparando-se com o coeficiente de

difusão para a extração sem uso de ultrassom para a mesma temperatura, calculado com auxílio da relação de Arrhenius [Equação (4-8)] resultou em $6,126 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. O aumento do coeficiente de difusão devido ao ultrassom para a mesma temperatura foi de 21,4%. Utilizando a Equação (4-14), pode-se prever um coeficiente de difusão de $7,68 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para 55 °C, 85% de potência e 70% de ciclo de aplicação de ultrassom.

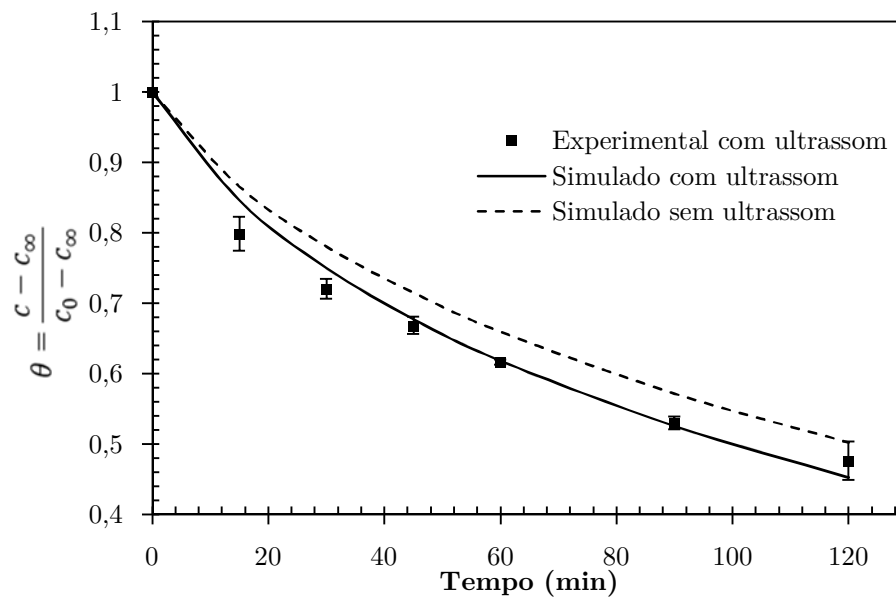


Figura 4-18. Comparação dos adimensionais da concentração de cafeína nos processos de extração com ultrassom e sem ultrassom na condição de 55 °C, 85% de potência e 70% de ciclo de ultrassom.

Como pode-se observar na Figura 4-18, o modelo matemático proposto pela Equação (3-26) resulta em valores maiores para a concentração adimensionalizada da cafeína no grão para tempos de extração mais curtos (dados experimentais abaixo da curva). Este fato pode ser explicado considerando que a cafeína presente nos capilares e a que está dissolvida no grão são removidas com facilidade pelo mecanismo de cavitação na interfase sólido – líquido. Além disso, nos primeiros estágios do tratamento com ultrassom se produz o rompimento do tecido celular das camadas superficiais.

5 Conclusões.

- A geometria Euclidiana que melhor representa a morfologia do grão de café é a semiesfera, apresentando uma aproximação à semiesfera de 0,95 para o grão com umidade 11,02% (base úmida) e, para o grão com teor de umidade de 53,94% (base úmida), uma aproximação à semiesfera de 0,92. O aumento no valor do fator de aproximação à semiesfera é favorecido pelo maior aumento do volume em relação à área superficial do grão no processo de hidratação dos grãos de café.
- O aumento da umidade no processo de hidratação é acompanhado pelo aumento no volume do grão, correspondendo a uma correlação do tipo logarítmica [Equação (4-7)].
- O coeficiente de difusão de água nos grãos de café no processo de umidificação é influenciado pela temperatura, modelado pela equação de Arrhenius com energia de ativação de 41,243 kJ mol⁻¹. O modelo da semiesfera proposto [Equação (3-26)] apresenta melhor ajuste em relação ao modelo da esfera descrito por Crank (1975)
- A difusão da cafeína nos grãos de café no processo de extração usando água como solvente resultou ser dependente da temperatura com energia de ativação de 59,933 kJ mol⁻¹. O modelo matemático proposto para a equação de difusão para a geometria semiesférica apresenta melhor ajuste em relação ao modelo para a esfera.
- A potência do ultrassom de alta intensidade e a temperatura influenciam significativamente na recuperação de cafeína e na variação do coeficiente de difusão da cafeína nos grãos de café na extração em água na faixa de condições experimentais investigadas. O efeito do ultrassom é potencializado em altas temperaturas. Na temperatura de 55 °C observou-se um aumento acima de 21% no coeficiente de difusão de cafeína no grão na extração em água com auxílio de ultrassom (81 W cm⁻² de potência e 70% de ciclo).

6 Sugestões para trabalhos futuros.

- Determinar as mudanças, físicas, químicas e estruturais na matriz sólida do grão de café no processo de hidratação e extração de cafeína em diferentes temperaturas e sob efeito de ultrassom, fazendo uso de técnicas de microscopia, calorimetria diferencial de varredura e ressonância magnética nuclear para conhecer os fatores que influenciam o comportamento e os mecanismos de transferência de massa.
- Pesquisar a influência do ultrassom e da temperatura nas propriedades físicas e químicas do grão de café, determinando a perda de sólidos solúveis e os promotores de sabor e aroma no café, com uso de técnicas instrumentais e sensoriais.
- Desenvolver modelo matemático para incluir variáveis de atenuação e potência de ultrassom no processo de extração de cafeína dos grãos de café e nas propriedades difusionais.
- Estudar e propor parâmetros para a construção de um equipamento industrial para extração de cafeína dos grãos de café incluindo a aplicação de ultrassom, formato das células de extração, remoção de calor, e fatores de escalamento.
- Determinar a potência ultrassônica real efetivamente transmitida ao meio de aplicação (grãos e extrato aquoso) utilizando-se medidas calorimétricas.

Referências Bibliográficas

- AFONSO JÚNIOR, P. C.; CORRÊA, P. C.; PINTO, F. A. C.; QUEIROZ, D. M. Aerodynamic properties of coffee cherries and beans. **Biosystems Engineering** [S.I.], Maryland Heights, MO, v. 98, n. 1, p. 39-46, 2007.
- AGUILERA, J. M. Solid–Liquid Extraction. In: TZIA, C.; LIADAKIS, G. (Ed.). **Extraction Optimization in Food Engineering**. New York, NY: Marcel Dekker, Inc., 2003.
- ALFREY, T.; GURNEE, E. F.; LLOYD, W. G. Diffusion in glassy polymers. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia** [S.I.], Malden, MA, v. 12, n. 1, p. 249-261, 1966.
- ASCHENBRENNER, B. C. A new method of expressing particle sphericity. **Journal of Sedimentary Research** [S.I.], Boulder, CO, v. 26, n. 1, p. 15-31, 1956.
- AZEVEDO, A. B. A. D.; MAZZAFERA, P.; MOHAMED, R. S.; MELO, S. A. B. V. D.; KIECKBUSCH, T. G. Extraction of caffeine, chlorogenic acids and lipids from green coffee beans using supercritical carbon dioxide and co-solvents. **Brazilian Journal of Chemical Engineering** [S.I.], São Paulo, v. 25, p. 543-552, 2008.
- BECKER, H. A. On the absorption of liquid water by the wheat kernel. **Cereal chemistry** [S.I.], St. Paul, Minnesota, 55121 USA v. 37, p. 15, 1960.
- BELITZ, H. D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. **Food Chemistry**. 4. ed. Heidelberg: Springer-Verlag, 2009.
- BERMEJO-BARRERA, P.; MUÑIZ-NAVEIRO, Ó.; MOREDA-PIÑEIRO, A.; BERMEJO-BARRERA, A. The multivariate optimisation of ultrasonic bath-induced acid leaching for the determination of trace elements in seafood products by atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta** [S.I.], Atlanta, GA, v. 439, n. 2, p. 211-227, 2001.
- BICHSEL, B. Diffusion phenomena during the decaffeination of coffee beans. **Food Chemistry** [S.I.], Maryland Heights, MO, v. 4, n. 1, p. 53-62, 1979.
- BILLMEYER, F. W. **Textbook of polymer science**. New York, NY: John Wiley & Sons, 1984.

CALZETTA RESIO, A. N.; AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C. Analysis of simultaneous water absorption and water–starch reaction during soaking of amaranth grain. **Journal of Food Engineering** [S.I.], Maryland Heights, MO, v. 68, n. 2, p. 265-270, 2005.

CLAVER, I.; HAIHUA, Z.; QIN, L.; ZHOU, K.; HUIMING, Z. Optimization of ultrasonic extraction of polysaccharides from Chinese malted sorghum using response surface methodology. **Pakistan Journal of Nutrition** [S.I.], Faisalabad, Pakistan, v. 9, n. 4, p. 336-342, 2010.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMIENTO. Acompanhamento da Safra Brasileira Café Safra 2012 segunda estimativa. Brasília: CONAB, 2012.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. London: Oxford University Press, 1975.

CHEEKE, J. D. N. **Fundamentals and Applications of Ultrasonic Waves**. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC, 2002.

CHEMAT, F.; TOMAO, V.; VIROT, M. Ultrasound-assisted extraction in food analysis. In: ÖTLEŞ, S. (Ed.). **Handbook of food analysis instruments**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2009.

CHEMAT, S.; LAGHA, A.; AITAMAR, H.; BARTELS, P. V.; CHEMAT, F. Comparison of conventional and ultrasound-assisted extraction of carvone and limonene from caraway seeds. **Flavour and Fragrance Journal** [S.I.], Malden, MA, v. 19, n. 3, p. 188-195, 2004.

DESHPANDE, S. D.; BAL, S.; OJHA, T. P. A study on diffusion of water by the soybean grain during cold water soaking. **Journal of Food Engineering** [S.I.], Maryland Heights, MO, v. 23, n. 1, p. 121-127, 1994.

DIAS, L. F. **Avaliação de algumas propriedades físicas de grãos de café (*coffea arabica*) orgânico e convencional**. (2007). 44 f. (Nível Mestrado) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2007.

ENGELS, C.; HENDRICKX, M.; DE SAMBLANX, S.; DE GRYZE, I.; TOBBACK, P. Modelling water diffusion during long-grain rice soaking. **Journal of Food Engineering** [S.I.], Maryland Heights, MO, v. 5, n. 1, p. 55-73, 1986.

ESPINOZA-PÉREZ, J. D.; VARGAS, A.; ROBLES-OLVERA, V. J.; RODRÍGUEZ-JIMENES, G. C.; GARCÍA-ALVARADO, M. A. Mathematical modeling of caffeine kinetic during solid-liquid extraction of coffee beans. **Journal of Food Engineering** [S.I.], Maryland Heights, MO, v. 81, n. 1, p. 72-78, 2007.

FDA. Secondary direct food additives permitted in food for human consumption. v. 3_. USA, 2010. (21).

FISCHER, A. G.; KUMMER, P. M. **Process for Decaffeinating Raw Coffee**. PATENT, C., Canada Int. A23F 5/20 (2006.01) 1979.

FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; MENDONÇA, J. C. F.; SILVA, X. A. Physical and chemical attributes of defective crude and roasted coffee beans. **Food Chemistry** [S.I.], Maryland Heights, MO, v. 90, n. 1–2, p. 89-94, 2005.

GHAFOOR, K.; CHOI, Y. H.; JEON, J. Y.; JO, I. H. Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Phenolic Compounds, Antioxidants, and Anthocyanins from Grape (*Vitis vinifera*) Seeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** [S.I.], Davis, CA, v. 57, n. 11, p. 4988-4994, 2009.

GRAHAM, D. M. Caffeine — Its Identity, Dietary Sources, Intake and Biological Effects. **Nutrition Reviews** [S.I.], Malden, MA, v. 36, n. 4, p. 97-102, 1978.

HALLSTRÖM, B.; GEKAS, V.; SJÖHOLM, I.; ROMULUS, A. M. Mass Transfer in Foods. In: HELDMAN, D. R.; LUND, D. B. (Ed.). **Handbook of Food Engineering**. Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, 2007.

HEILMANN, W. A Modified Secoffex Process for Green Bean Decaffeination. 14. COLLOQUE SCIENTIFIQUE INTERNATIONAL SUR LE CAFE. **Resumos...** San Francisco (USA): ASICParis (France), 1991.

HEILMANN, W. Technology II: Decaffeination of Coffee. In: CLARKE, R. J., AND VITZTHUM, O. G. (Ed.). **Coffee, Recent Developments**. Oxford: Blackwell Science Ltd., 2004.

HERNÁNDEZ SAMPIERI, R.; FERNÁNDEZ COLLADO, C.; BAPTISTA LUCIO, P. **Metodología de la Investigación**. 4th. ed. Naucalpan de Juárez, Edo. de México: McGRAW - HILL INTERAMERICANA DE MÉXICO, S.A. de C.V., 1997.

HOMMA, S. Chemistry II: Non-volatile Compounds, Part II. In: CLARKE, R. J., AND VITZTHUM, O. G. (Ed.). **Coffee, Recent Developments**. Oxford: Blackwell Science Ltd., 2004.

HSU, K. H. A Diffusion Model with a Concentration-Dependent Diffusion Coefficient for Describing Water Movement in Legumes During Soaking. **Journal of Food Science** [S.I.], Chicago, IL, v. 48, n. 2, p. 618-622, 1983a.

HSU, K. H. Effect of Temperature on Water Diffusion in Soybean. **Journal of Food Science** [S.I.], Chicago, IL, v. 48, n. 4, p. 1364-1365, 1983b.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARIZATION. *ISO 6673:2003*: Green coffee. Determination of loss in mass at 105°C. Switzerland, 2003.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 20481:2008*: Coffee and coffee products — Determination of the caffeine content using high performance liquid chromatography (HPLC) — Reference method. Switzerland, 2008.

KY, C. L. *et al.* Caffeine, trigonelline, chlorogenic acids and sucrose diversity in wild *Coffea arabica* L. and *C. canephora* P. accessions. **Food Chemistry** [S.I.], Maryland Heights, MO, v. 75, n. 2, p. 223-230, 2001.

LEOPOLD, A. C. Volumetric components of seed imbibition. **Plant Physiology** [S.I.], Ithaca, NY, v. 73, n. 3, p. 4, 1983.

LUQUE DE CASTRO, M. D.; PRIEGO CAPOTE, F. **Analytical applications of ultrasound**. Amsterdam: Elsevier, 2007.

MASON, T. J.; RIERA, E.; VERCET, A.; LOPEZ-BUESA, P. Application of Ultrasound. In: SUN, D.-W. (Ed.). **Emerging Technologies for Food Processing**. San Diego, California: Elsevier Academic Press, 2005.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 7. ed. Columbus, OH: McGraw-Hill, Inc, 2005.

MERCOSUR/GMC/RES N° 46/93. Reglamento técnico MERCOSUR de aditivos aromatizantes/saborizantes. 1993.

MOHSENIN, N. N. **Physical properties of plant and animal materials**. New York, NY.: Gordon and Breach, Science Publishers, Inc., 1986.

MULET, A.; CÁRCEL, J.; BENEDITO, J.; ROSSELLÓ, C.; SIMAL, S. Ultrasonic Mass Transfer Enhancement in Food Processing. In: WELTI-CHANES, J. *et al* (Ed.). **Transport Phenomena in Food Processing**. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC, 2003.

MULET, A.; CÁRCEL, J. A.; BENEDITO, J.; SANJUAN, N. Applications of Low-Intensity Ultrasonics in the Dairy Industry. In: WELTI-CHANES, J. *et al* (Ed.). **Engineering and Food for the 21st Century**. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC, 2002.

NIESNER, R.; HEINTZ, A. Diffusion Coefficients of Aromatics in Aqueous Solution. **Journal of Chemical & Engineering Data** [S.I.], Rostock, Germany, v. 45, n. 6, p. 1121-1124, 2000.

OLIVEIRA-NETO, M. C.; DOS REIS, R.; DEVILLA, I. A. Propriedades físicas de sementes de feijão (*phaseolus vulgaris* l.) variedade “emgopa 201 – ouro”. **Revista Agrotecnologia** [S.I.], Anápolis, GO, v. 1, n. 1, p. 99-109, 2010.

ÖZİŞİK, N. M. **Heat conduction**. 2. ed. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc., 1993.

PALMA, M.; BARROSO, C. G. Ultrasound-assisted extraction and determination of tartaric and malic acids from grapes and winemaking by-products. **Analytica Chimica Acta** [S.I.], Atlanta, GA, v. 458, n. 1, p. 119-130, 2002.

SÁNCHEZ, E. S.; SIMAL, S.; FEMENIA, A.; BENEDITO, J.; ROSSELLÓ, C. Influence of ultrasound on mass transport during cheese brining. **European Food Research and Technology** [S.I.], Dresden, Germany, v. 209, n. 3, p. 215-219, 1999.

SÁNCHEZ, J.; ANAYA, I.; VIZCARRA, M. G.; GUTIÉRREZ, G.; SANTIAGO, T. Propiedades físicas e hidrodinámica de la fluidización del café verde y tostado (*Coffea arábica* L. var. *typica*). **Naturaleza y Desarrollo** [S.I.], México, D. F., v. 1, n. 1, p. 41-49, 2003.

SÁNCHEZ, J.; ANAYA, I.; VIZCARRA, M. G.; GUTIÉRREZ, G.; SANTIAGO, T. Estudio de la hidrodinámica del café tostado (*Coffea arabica* L.) en lecho fluidizado. **Revista Mexicana de Ingeniería Química** [S.I.], Iztapalapa, v. 6, n. 2, p. 185-192, 2007.

SEYHAN-GÜRTAŞ, F.; AK, M. M.; EVRANUZ, E. Ö. Water diffusion coefficients of selected legumes grown in turkey as affected by temperature and variety. **Turkish Journal of Agriculture and Forestry** [S.I.], Ankara, TURKEY, v. 25, n. 5, p. 297-304, 2001.

SHEPHERD, H.; BHARDWAJ, R. K. Moisture-dependent physical properties of pigeon pea. **Journal of Agricultural Engineering Research** [S.I.], Maryland Heights, MO, v. 35, n. 4, p. 227-234, 1986.

SPIEGEL, M. R.; LIPSCHUTZ, S.; LIU, J. **Mathematical handbook of formulas and tables**. 3th. ed. New York, NY: McGraw-Hill Companies, Inc., 2009. (Schaum's Outline Series).

SPIGNO, G.; TRAMELLI, L.; DE FAVERI, D. M. Natural Antioxidants from Agro-Food by Products: an Experimental Approach for Recovery of Phenolics from Wine-Making by-Products. In: KLENNING, T. P. (Ed.). **Food Engineering Research Developments**. New York, NY: Nova Science Publishers, Inc., 2007.

SPIRO, M.; SELWOOD, R. M. The kinetics and mechanism of caffeine infusion from coffee: The effect of particle size. **Journal of the Science of Food and Agriculture** [S.I.], Malden, MA, v. 35, n. 8, p. 915-924, 1984.

SPIRO, M.; TOUMI, R.; KANDIAH, M. The kinetics and mechanism of caffeine infusion from coffee: The hindrance factor in intra-bean diffusion. **Journal of the Science of Food and Agriculture** [S.I.], Maryland Heights, MO, v. 46, n. 3, p. 349-356, 1989.

VILKHU, K.; MAWSON, R.; SIMONS, L.; BATES, D. Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry — A review. **Innovative Food Science and Emerging Technologies** [S.I.], Maryland Heights, MO, v. 9, n. 2, p. 161-169, 2008.

VINATORU, M. An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs. **Ultrasonics Sonochemistry** [S.I.], Coventry, UK, v. 8, n. 3, p. 303-313, 2001.

WELTI-CHANES, J.; MÚJICA-PAZ, H.; VALDEZ-FRAGOSO, A.; LEÓN-CRUZ, R. Fundamentals of Mass Transport. In: WELTI-CHANES, J. *et al* (Ed.). **Transport Phenomena in Food Processing**. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC, 2003.

WINTGENS, N. J. Growing. In: WINTGENS, N. J. (Ed.). **Coffee: Growing, Processing, Sustainable Production**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2004. p. 3-24.

XIA, T.; SHI, S.; WAN, X. Impact of ultrasonic-assisted extraction on the chemical and sensory quality of tea infusion. **Journal of Food Engineering** [S.I.], Mariland Heights, MO, v. 74, n. 4, p. 557-560, 2006.

Apêndice A. Volume e dimensões características de grão de café seco e úmido.

Tabela A-1. Esfericidade e aproximação à esfera e semiesfera de grãos de café umidificados com teor de umidade de $57,29 \pm 0,85\%$ (b.u.).

Repetição	Dimensão (mm)			Massa	Volume (cm ³)	Densidade	Rato equivalente (cm)		Superfície (cm ²)			Aproximação	
	r_1	r_2	r_3				Semiesfera	Esfera	Grão	Semiesfera	Esfera	Semiesfera (ψ)	Esfericidade (ϕ)
1	5,20	3,60	4,90	0,2422	0,2171	1,1157	0,4697	0,3728	1,8940	2,0797	1,7468	0,9107	0,9223
2	5,30	4,05	4,90	0,2466	0,2465	1,0006	0,4900	0,3889	2,0890	2,2633	1,9010	0,9230	0,9100
3	5,00	3,89	4,50	0,2234	0,2079	1,0744	0,4630	0,3675	1,8603	2,0207	1,6973	0,9206	0,9124
4	5,25	3,80	4,80	0,2245	0,2159	1,0396	0,4689	0,3722	1,8854	2,0723	1,7407	0,9098	0,9232
5	5,25	4,25	4,62	0,2334	0,2312	1,0097	0,4797	0,3807	2,0094	2,1685	1,8214	0,9266	0,9065
6	5,29	4,85	5,40	0,3362	0,3193	1,0530	0,5342	0,4240	2,4913	2,6895	2,2590	0,9263	0,9068
7	4,90	3,95	4,10	0,2018	0,1901	1,0615	0,4494	0,3567	1,7763	1,9036	1,5989	0,9331	0,9001
8	4,55	3,65	4,20	0,2325	0,1692	1,3743	0,4323	0,3431	1,5936	1,7611	1,4793	0,9049	0,9283
9	5,29	4,40	4,90	0,2934	0,2658	1,1037	0,5026	0,3989	2,2157	2,3804	1,9994	0,9308	0,9024
10	5,15	4,35	5,04	0,3095	0,2633	1,1753	0,5010	0,3976	2,1784	2,3654	1,9868	0,9209	0,9121
11	5,10	4,05	4,80	0,2442	0,2327	1,0493	0,4808	0,3816	2,0053	2,1784	1,8297	0,9205	0,9125
12	5,25	3,80	5,20	0,2848	0,2428	1,1729	0,4876	0,3870	2,0403	2,2409	1,8822	0,9105	0,9225
13	5,30	4,10	4,80	0,2788	0,2440	1,1428	0,4884	0,3876	2,0875	2,2479	1,8881	0,9286	0,9045
14	5,35	4,25	4,90	0,2728	0,2594	1,0515	0,4985	0,3957	2,1797	2,3420	1,9672	0,9307	0,9025
15	5,23	4,57	4,60	0,2595	0,2560	1,0136	0,4963	0,3939	2,1955	2,3213	1,9498	0,9458	0,8881
16	4,65	3,30	5,90	0,2365	0,2140	1,1050	0,4675	0,3711	1,8082	2,0601	1,7303	0,8777	0,9569
17	5,10	4,66	4,80	0,2634	0,2653	0,9930	0,5022	0,3986	2,2262	2,3769	1,9965	0,9366	0,8968
18	4,95	3,94	4,00	0,2015	0,1868	1,0787	0,4468	0,3546	1,7695	1,8814	1,5803	0,9405	0,8931
19	5,55	4,20	5,20	0,2933	0,2808	1,0443	0,5118	0,4063	2,2892	2,4691	2,0740	0,9271	0,9060
20	5,35	3,90	5,20	0,2813	0,2531	1,1114	0,4944	0,3924	2,1092	2,3037	1,9350	0,9156	0,9174
21	5,25	4,40	4,40	0,2445	0,2381	1,0269	0,4844	0,3845	2,1015	2,2117	1,8577	0,9502	0,8840
22	5,11	4,55	5,40	0,3040	0,2901	1,0479	0,5174	0,4107	2,3124	2,5232	2,1193	0,9165	0,9165
23	4,81	4,30	4,52	0,2239	0,2203	1,0162	0,4721	0,3747	1,9462	2,1003	1,7641	0,9266	0,9065
24	6,20	4,40	5,20	0,3238	0,3255	0,9947	0,5377	0,4267	2,5928	2,7245	2,2885	0,9517	0,8826
25	4,81	3,74	4,82	0,2330	0,2056	1,1334	0,4613	0,3661	1,8106	2,0055	1,6845	0,9028	0,9304
26	5,10	4,10	4,94	0,2222	0,2416	0,9196	0,4868	0,3864	2,0507	2,2335	1,8760	0,9182	0,9148
27	5,35	4,45	5,30	0,3069	0,2915	1,0530	0,5182	0,4113	2,3379	2,5310	2,1259	0,9237	0,9093
28	4,90	4,06	4,62	0,2615	0,2169	1,2056	0,4696	0,3727	1,9111	2,0785	1,7458	0,9195	0,9135
29	5,10	3,90	4,70	0,2247	0,2203	1,0198	0,4721	0,3747	1,9324	2,1003	1,7641	0,9201	0,9129
30	5,35	3,99	5,02	0,2501	0,2500	1,0003	0,4924	0,3908	2,1068	2,2850	1,9193	0,9220	0,9110
Média	5,17	4,12	4,86	0,2585	0,2420	1,0729	0,4859	0,3857	2,0602	2,2307	1,8736	0,9231	0,9102
Desvio padrão	0,30	0,34	0,41	0,0359	0,0366	0,0850	0,0245	0,0194	0,2223	0,2247	0,1888	0,0147	0,0147

Tabela A-2. Esfericidade e aproximação à semiesfera de grãos de café secos com média de teor de umidade de $11,02 \pm 0,23\%$.

Repetição	Dimensão (mm)			Massa	Volume medido (cm ³)	Densidade	Raio equivalente (cm)		Superfície (cm ²)			Aproximação	
	r_1	r_2	r_3				Semiesfera	Esfera	Grão	Semiesfera	Esfera	Semiesfera(ψ)	Esfericidade(ϕ)
1	4,42	3,64	3,70	0,1567	0,1337	1,1720	0,3997	0,3172	1,4691	1,5054	1,2645	0,9759	0,8607
2	4,91	3,78	4,00	0,1792	0,1624	1,1034	0,4264	0,3385	1,7038	1,7138	1,4395	0,9942	0,8449
3	5,00	3,53	3,80	0,1746	0,1495	1,1679	0,4148	0,3292	1,6096	1,6218	1,3622	0,9925	0,8463
4	4,33	3,60	4,00	0,1589	0,1436	1,1065	0,4093	0,3249	1,4822	1,5788	1,3261	0,9388	0,8947
5	4,00	3,00	3,10	0,1035	0,0859	1,2049	0,3449	0,2737	1,0861	1,1209	0,9415	0,9690	0,8668
6	4,00	3,00	3,34	0,1014	0,0929	1,0915	0,3540	0,2810	1,1210	1,1810	0,9920	0,9492	0,8849
7	4,50	3,39	3,78	0,1538	0,1338	1,1495	0,3998	0,3173	1,4271	1,5062	1,2651	0,9475	0,8865
8	3,95	3,35	3,30	0,1153	0,1052	1,0960	0,3690	0,2928	1,2139	1,2830	1,0777	0,9461	0,8878
9	3,85	3,45	3,40	0,1189	0,1022	1,1634	0,3654	0,2900	1,2024	1,2585	1,0571	0,9554	0,8792
10	3,84	3,24	3,52	0,1094	0,1017	1,0757	0,3648	0,2896	1,1745	1,2544	1,0537	0,9363	0,8971
11	4,43	3,65	3,72	0,1617	0,1390	1,1633	0,4049	0,3213	1,4783	1,5449	1,2977	0,9569	0,8778
12	4,90	3,77	3,98	0,1811	0,1640	1,1043	0,4278	0,3396	1,6940	1,7250	1,4489	0,9820	0,8553
13	5,10	3,54	3,82	0,1826	0,1574	1,1601	0,4220	0,3349	1,6439	1,6784	1,4098	0,9794	0,8576
14	4,32	3,59	3,98	0,1930	0,1728	1,1169	0,4353	0,3455	1,6433	1,7862	1,5003	0,9200	0,9130
15	4,01	3,01	3,12	0,1017	0,0879	1,1570	0,3475	0,2758	1,0940	1,1382	0,9560	0,9612	0,8739
16	3,99	2,99	3,32	0,0978	0,0915	1,0689	0,3522	0,2795	1,1180	1,1691	0,9820	0,9563	0,8783
17	4,51	3,40	3,80	0,1506	0,1310	1,1496	0,3970	0,3151	1,4361	1,4851	1,2474	0,9670	0,8686
18	3,94	3,34	3,38	0,1151	0,1032	1,1153	0,3666	0,2910	1,2957	1,2667	1,0640	0,9776	0,8212
19	3,86	3,46	3,52	0,1335	0,1115	1,1973	0,3762	0,2986	1,2395	1,3338	1,1203	0,9293	0,9038
20	3,83	3,23	3,50	0,1094	0,1017	1,0757	0,3648	0,2896	1,1634	1,2544	1,0537	0,9274	0,9057
21	4,44	3,66	3,74	0,1612	0,1403	1,1490	0,4061	0,3223	1,4874	1,5545	1,3057	0,9568	0,8779
22	4,89	3,76	3,96	0,1785	0,1635	1,0917	0,4274	0,3392	1,6842	1,7215	1,4460	0,9783	0,8586
23	4,50	3,25	3,60	0,1406	0,1213	1,1591	0,3869	0,3071	1,3548	1,4108	1,1850	0,9603	0,8747
24	3,56	3,50	4,14	0,1270	0,1190	1,0672	0,3844	0,3051	1,2660	1,3929	1,1700	0,9089	0,9242
25	4,71	3,39	3,94	0,1639	0,1418	1,1559	0,4076	0,3235	1,5098	1,5656	1,3150	0,9644	0,8710
26	3,92	3,50	3,70	0,1302	0,1183	1,1006	0,3837	0,3045	1,2939	1,3875	1,1654	0,9326	0,9007
27	4,60	3,63	4,08	0,1760	0,1507	1,1679	0,4159	0,3301	1,5805	1,6305	1,3695	0,9694	0,8665
28	4,37	3,35	3,50	0,1355	0,1203	1,1264	0,3858	0,3062	1,3358	1,4031	1,1785	0,9521	0,8822
29	4,00	3,14	4,00	0,1411	0,1182	1,1937	0,3836	0,3044	1,2593	1,3867	1,1647	0,9081	0,9249
30	3,70	3,14	3,60	0,1089	0,0986	1,1045	0,3611	0,2866	1,1252	1,2288	1,0321	0,9157	0,9173
Média	4,28	3,41	3,68	0,1420	0,1254	1,1318	0,3895	0,3091	1,3731	1,4363	1,2064	0,9536	0,8801
Desvio Padrão	0,42	0,24	0,29	0,0294	0,0255	0,0401	0,0266	0,0211	0,2008	0,1953	0,1641	0,0236	0,0243

Apêndice B. Curva analítica da cafeína para determinação com HPLC

Tabela B-1. Correlação de área para padrões de cafeína em quatro concentrações.

Concentração (mg L ⁻¹)	Área (unidades arbitrárias)				
	Repetição 1	Repetição 2	Repetição 3	Média	Desvio padrão
40	272407	267597	272765	270923	2886,0
28	190387	178207	200543	189712	11183,3
16	96260	111139	103426	103608	7441,2
4	26475	32982	24532	27996	4425,6

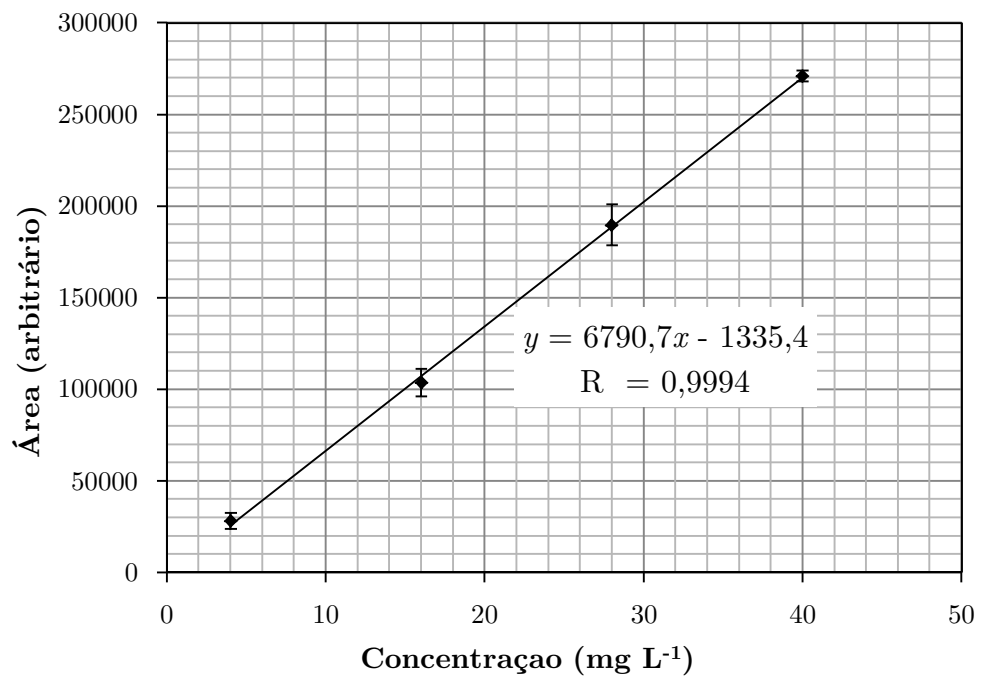


Figura B-1. Curva analítica para cafeína.

Apêndice C. Difusão de água no processo de hidratação.

Tabela C-1. Processo de hidratação dos grãos de café a temperatura de 30 °C.

Rep	Tempo (min)	Massa do grão (g)			Massa picnôm. (g)	Umidade		Volume (cm ³)	Conc. (g cm ⁻³)
		Inicial	Úmida	Seca		b. u. (%)	b.s. (g g ⁻¹)		
1	0	1,409	1,409	1,253	110,365	11,076	0,124	0,126	0,1233
1	15	1,399	1,512	1,236	110,354	18,233	0,222	0,139	0,1972
1	30	1,406	1,587	1,250	110,406	21,235	0,269	0,142	0,2366
1	45	1,405	1,638	1,244	110,290	24,055	0,316	0,161	0,2434
1	60	1,400	1,739	1,236	110,363	28,938	0,407	0,165	0,3047
1	90	1,402	1,830	1,216	110,280	33,546	0,504	0,185	0,3312
1	120	1,410	2,013	1,228	110,347	39,002	0,639	0,198	0,3947
1	180	1,409	2,125	1,220	110,358	42,563	0,741	0,210	0,4292
1	240	1,401	2,322	1,192	110,403	48,659	0,947	0,228	0,4947
1	300	1,399	2,339	1,184	110,388	49,363	0,974	0,232	0,4975
1	360	1,405	2,445	1,179	110,447	51,746	1,072	0,237	0,5325
1	600	1,404	2,586	1,184	110,498	54,208	1,183	0,248	0,5651
1	840	1,402	2,605	1,142	110,492	56,156	1,280	0,250	0,5829
1	1080	1,407	2,699	1,167	110,493	56,747	1,312	0,261	0,5850
2	0	1,404	1,404	1,252	110,335	10,827	0,121	0,129	0,1174
2	15	1,406	1,511	1,254	110,418	17,015	0,205	0,132	0,1945
2	30	1,403	1,550	1,266	110,364	18,345	0,224	0,143	0,1988
2	45	1,407	1,669	1,250	110,315	25,082	0,334	0,162	0,2575
2	60	1,401	1,680	1,240	110,324	26,216	0,355	0,162	0,2705
2	90	1,409	1,904	1,248	110,292	34,458	0,525	0,192	0,3406
2	120	1,410	2,112	1,300	110,379	38,458	0,624	0,206	0,3930
2	180	1,406	2,028	1,137	110,255	43,920	0,783	0,211	0,4214
2	240	1,408	2,295	1,213	110,363	47,122	0,891	0,229	0,4705
2	300	1,409	2,437	1,178	110,463	51,663	1,068	0,234	0,5363
2	360	1,405	2,459	1,137	110,484	53,768	1,163	0,234	0,5630
2	600	1,406	2,526	1,138	110,458	54,941	1,219	0,245	0,5649
2	840	1,405	2,585	1,100	110,492	57,441	1,349	0,248	0,5972
2	1080	1,404	2,559	1,117	110,523	56,335	1,290	0,242	0,5957
3	0	1,403	1,403	1,252	110,388	10,751	0,120	0,123	0,1225
3	15	1,408	1,518	1,258	110,359	17,114	0,206	0,139	0,1857
3	30	1,407	1,592	1,288	110,361	19,090	0,235	0,148	0,2050
3	45	1,405	1,603	1,213	110,306	24,314	0,321	0,155	0,2499
3	60	1,400	1,699	1,227	110,317	27,763	0,384	0,165	0,2844
3	90	1,403	1,764	1,142	110,262	35,268	0,544	0,179	0,3460
3	120	1,403	1,874	1,108	110,203	40,857	0,690	0,199	0,3838
3	180	1,400	2,145	1,204	110,322	43,885	0,782	0,217	0,4334
3	240	1,404	2,250	1,210	110,374	46,200	0,858	0,223	0,4653
3	300	1,402	2,548	1,266	110,536	50,302	1,012	0,239	0,5358
3	360	1,401	2,528	1,204	110,498	52,374	1,099	0,241	0,5486
3	600	1,402	2,636	1,188	110,533	54,924	1,218	0,249	0,5796
3	840	1,405	2,554	1,153	110,486	54,852	1,214	0,245	0,5701
3	1080	1,402	2,627	1,123	110,521	57,232	1,338	0,250	0,6010

Tabela C-2. Processo de hidratação dos grãos de café a temperatura de 40 °C.

Rep	Tempo (min)	Massa do grão (g)			Massa picnôm. (g)	Umidade		Volume (cm ³)	Conc. (g cm ⁻³)
		Inicial	Úmida	Seca		b. u. (%)	b.s. (g g ⁻¹)		
1	0	1,402	1,402	1,253	110,374	10,632	0,118	0,124	0,1196
1	15	1,404	1,582	1,233	110,326	22,046	0,282	0,151	0,2307
1	30	1,409	1,693	1,239	110,328	26,808	0,366	0,163	0,2771
1	45	1,409	1,926	1,276	110,389	33,720	0,508	0,183	0,3533
1	60	1,408	1,916	1,200	110,317	37,383	0,597	0,191	0,3748
1	90	1,403	2,194	1,227	110,382	44,060	0,787	0,215	0,4477
1	120	1,405	2,232	1,203	110,323	46,123	0,856	0,227	0,4532
1	180	1,409	2,295	1,157	110,362	49,573	0,983	0,230	0,4947
1	240	1,407	2,385	1,151	110,373	51,714	1,071	0,239	0,5158
1	300	1,407	2,428	1,129	110,392	53,508	1,150	0,242	0,5368
1	360	1,409	2,508	1,131	110,456	54,879	1,216	0,243	0,5645
1	600	1,402	2,598	1,161	110,508	55,304	1,237	0,248	0,5787
1	840	1,404	2,602	1,132	110,492	56,492	1,298	0,250	0,5865
1	1080	1,406	2,653	1,153	110,493	56,538	1,300	0,256	0,5849
2	0	1,405	1,405	1,251	110,372	10,966	0,123	0,125	0,1230
2	15	1,406	1,619	1,234	110,320	23,796	0,312	0,156	0,2467
2	30	1,404	1,714	1,226	110,373	28,485	0,398	0,161	0,3030
2	45	1,403	1,854	1,228	110,338	33,743	0,509	0,181	0,3448
2	60	1,406	1,905	1,209	110,302	36,491	0,574	0,191	0,3630
2	90	1,401	2,157	1,217	110,326	43,564	0,771	0,218	0,4308
2	120	1,402	2,182	1,191	110,331	45,390	0,831	0,220	0,4492
2	180	1,403	2,361	1,180	110,378	49,989	0,999	0,235	0,5006
2	240	1,402	2,457	1,165	110,473	52,573	1,108	0,236	0,5474
2	300	1,402	2,482	1,134	110,463	54,284	1,187	0,240	0,5613
2	360	1,407	2,507	1,128	110,478	54,994	1,221	0,241	0,5718
2	600	1,408	2,579	1,132	110,498	56,115	1,278	0,247	0,5854
2	840	1,402	2,523	1,110	110,492	56,003	1,272	0,241	0,5853
2	1080	1,402	2,560	1,121	110,523	56,206	1,283	0,242	0,5943
3	0	1,409	1,409	1,255	110,382	10,930	0,122	0,124	0,1237
3	15	1,409	1,600	1,208	110,330	24,497	0,324	0,152	0,2565
3	30	1,400	1,707	1,240	110,353	27,356	0,376	0,162	0,2872
3	45	1,403	1,794	1,210	110,333	32,564	0,482	0,175	0,3337
3	60	1,406	1,892	1,217	110,309	35,641	0,553	0,189	0,3563
3	90	1,403	2,249	1,267	110,403	43,659	0,774	0,219	0,4466
3	120	1,406	2,263	1,192	110,406	47,327	0,898	0,221	0,4843
3	180	1,406	2,393	1,182	110,428	50,605	1,024	0,233	0,5181
3	240	1,400	2,448	1,159	110,422	52,672	1,112	0,240	0,5354
3	300	1,408	2,463	1,142	110,417	53,631	1,156	0,243	0,5434
3	360	1,404	2,468	1,117	110,401	54,732	1,209	0,245	0,5499
3	600	1,402	2,624	1,168	110,533	55,470	1,245	0,248	0,5860
3	840	1,406	2,605	1,153	110,486	55,711	1,257	0,251	0,5767
3	1080	1,403	2,617	1,163	110,521	55,547	1,249	0,249	0,5838

Tabela C-3. Processo de hidratação dos grãos de café a temperatura de 50 °C.

Rep	Tempo (min)	Massa do grão (g)			Massa picnôm. (g)	Umidade		Volume (cm ³)	Conc. (g cm ⁻³)
		Inicial	Úmida	Seca		b. u. (%)	b.s. (g g ⁻¹)		
1	0	1,404	1,404	1,248	110,342	11,129	0,125	0,128	0,1215
1	15	1,407	1,659	1,252	110,436	24,484	0,324	0,147	0,2756
1	30	1,404	1,770	1,194	110,322	32,495	0,481	0,173	0,3314
1	45	1,401	1,974	1,242	110,381	37,067	0,588	0,190	0,3844
1	60	1,399	2,119	1,221	110,396	42,345	0,734	0,205	0,4367
1	90	1,403	2,274	1,210	110,411	46,792	0,879	0,221	0,4797
1	120	1,407	2,334	1,175	110,405	49,629	0,985	0,229	0,5045
1	180	1,409	2,467	1,154	110,457	53,189	1,136	0,238	0,5492
1	240	1,408	2,500	1,144	110,475	54,244	1,185	0,240	0,5634
1	300	1,405	2,486	1,110	110,459	55,326	1,238	0,241	0,5707
1	360	1,404	2,487	1,109	110,446	55,420	1,243	0,242	0,5681
1	600	1,403	2,562	1,132	110,508	55,817	1,263	0,244	0,5859
1	840	1,404	2,590	1,124	110,492	56,592	1,303	0,249	0,5881
1	1080	1,405	2,600	1,130	110,499	56,534	1,300	0,249	0,5890
2	0	1,403	1,403	1,253	110,383	10,695	0,119	0,123	0,1212
2	15	1,406	1,619	1,220	110,378	24,641	0,327	0,149	0,2669
2	30	1,407	1,839	1,232	110,390	32,996	0,492	0,173	0,3493
2	45	1,402	2,026	1,223	110,405	39,619	0,656	0,193	0,4145
2	60	1,407	2,112	1,233	110,388	41,603	0,712	0,205	0,4271
2	90	1,402	2,336	1,195	110,440	48,836	0,954	0,225	0,5053
2	120	1,405	2,351	1,177	110,430	49,925	0,997	0,228	0,5134
2	180	1,407	2,475	1,166	110,464	52,860	1,121	0,239	0,5472
2	240	1,405	2,440	1,124	110,388	53,916	1,169	0,243	0,5395
2	300	1,407	2,478	1,133	110,456	54,270	1,186	0,240	0,5594
2	360	1,403	2,499	1,135	110,465	54,582	1,201	0,241	0,5641
2	600	1,408	2,555	1,135	110,498	55,580	1,251	0,244	0,5810
2	840	1,402	2,518	1,120	110,482	55,519	1,248	0,242	0,5777
2	1080	1,402	2,530	1,122	110,493	55,647	1,254	0,242	0,5815
3	0	1,406	1,406	1,253	110,345	10,899	0,122	0,128	0,1192
3	15	1,403	1,614	1,243	110,390	22,970	0,298	0,147	0,2513
3	30	1,401	1,845	1,216	110,353	34,093	0,517	0,178	0,3522
3	45	1,406	2,025	1,208	110,354	40,367	0,676	0,199	0,4098
3	60	1,405	2,149	1,220	110,370	43,220	0,761	0,211	0,4381
3	90	1,403	2,236	1,201	110,349	46,270	0,861	0,224	0,4605
3	120	1,403	2,314	1,166	110,381	49,611	0,984	0,230	0,4991
3	180	1,405	2,411	1,164	110,407	51,725	1,071	0,238	0,5235
3	240	1,405	2,465	1,130	110,420	54,163	1,181	0,243	0,5493
3	300	1,409	2,449	1,122	110,440	54,178	1,182	0,238	0,5556
3	360	1,401	2,493	1,127	110,461	54,776	1,211	0,241	0,5655
3	600	1,402	2,624	1,178	110,533	55,089	1,226	0,248	0,5820
3	840	1,406	2,605	1,153	110,506	55,711	1,257	0,249	0,5821
3	1080	1,403	2,617	1,163	110,521	55,547	1,249	0,249	0,5838

Tabela C-4. Processo de hidratação dos grãos de café a temperatura de 60 °C.

Rep	Tempo (min)	Massa do grão (g)			Massa picnôm. (g)	Umidade		Volume (cm ³)	Conc. (g cm ⁻³)
		Inicial	Úmida	Seca		b. u. (%)	b.s. (g g ⁻¹)		
1	0	1,405	1,405	1,256	110,391	10,586	0,118	0,123	0,1209
1	15	1,407	1,797	1,243	110,383	30,794	0,444	0,169	0,3263
1	30	1,406	1,989	1,227	110,381	38,295	0,620	0,192	0,3964
1	45	1,406	2,256	1,310	110,425	41,928	0,722	0,218	0,4337
1	60	1,406	2,308	1,190	110,491	48,429	0,939	0,216	0,5162
1	90	1,404	2,405	1,152	110,519	52,068	1,086	0,224	0,5579
1	120	1,405	2,489	1,162	110,505	53,303	1,141	0,235	0,5624
1	180	1,408	2,527	1,148	110,549	54,544	1,199	0,235	0,5860
1	240	1,409	2,585	1,179	110,575	54,378	1,191	0,239	0,5882
1	300	1,401	2,509	1,120	110,485	55,348	1,239	0,240	0,5771
1	360	1,403	2,508	1,100	110,456	56,134	1,279	0,243	0,5775
1	600	1,402	2,527	1,122	110,508	55,602	1,252	0,240	0,5854
1	840	1,405	2,593	1,124	110,522	56,642	1,306	0,246	0,5969
1	1080	1,408	2,597	1,127	110,528	56,590	1,303	0,245	0,5978
2	0	1,405	1,405	1,254	110,342	10,772	0,120	0,128	0,1175
2	15	1,409	1,786	1,231	110,324	31,076	0,450	0,175	0,3168
2	30	1,403	1,917	1,222	110,275	36,233	0,568	0,196	0,3542
2	45	1,406	2,139	1,217	110,346	43,120	0,758	0,213	0,4317
2	60	1,405	2,315	1,181	110,457	48,967	0,959	0,221	0,5124
2	90	1,401	2,406	1,151	110,460	52,150	1,089	0,231	0,5418
2	120	1,407	2,492	1,157	110,500	53,558	1,153	0,236	0,5633
2	180	1,407	2,485	1,130	110,466	54,502	1,197	0,239	0,5644
2	240	1,406	2,486	1,107	110,438	55,439	1,244	0,243	0,5663
2	300	1,401	2,480	1,111	110,497	55,172	1,230	0,235	0,5801
2	360	1,407	2,525	1,114	110,458	55,858	1,265	0,245	0,5742
2	600	1,406	2,572	1,134	110,512	55,895	1,267	0,244	0,5873
2	840	1,405	2,526	1,116	110,497	55,808	1,262	0,241	0,5846
2	1080	1,402	2,566	1,127	110,528	56,064	1,276	0,242	0,5940
3	0	1,403	1,404	1,254	110,342	10,702	0,119	0,128	0,1168
3	15	1,404	1,729	1,231	110,324	28,796	0,404	0,168	0,2954
3	30	1,403	1,901	1,222	110,275	35,703	0,555	0,194	0,3494
3	45	1,406	2,130	1,217	110,380	42,866	0,750	0,208	0,4374
3	60	1,403	2,279	1,183	110,397	48,100	0,926	0,224	0,4893
3	90	1,401	2,388	1,150	110,460	51,831	1,076	0,229	0,5394
3	120	1,404	2,458	1,167	110,500	52,497	1,105	0,232	0,5539
3	180	1,402	2,497	1,158	110,509	53,598	1,155	0,236	0,5662
3	240	1,401	2,595	1,168	110,555	54,974	1,220	0,242	0,5884
3	300	1,400	2,489	1,112	110,475	55,313	1,237	0,239	0,5750
3	360	1,407	2,498	1,110	110,456	55,566	1,250	0,242	0,5721
3	600	1,402	2,519	1,118	110,508	55,612	1,252	0,239	0,5859
3	840	1,405	2,523	1,129	110,492	55,241	1,234	0,241	0,5773
3	1080	1,407	2,582	1,126	110,513	56,363	1,291	0,245	0,5919

Tabela C-5. Dados de calibração do picnômetro a 23 °C.

Propriedade	Valor
Volume do picnômetro (cm ³)	52,83 ±0,09
Densidade do tolueno (g cm ⁻³)	0,859 ±0,005
Massa do picnômetro seco (g)	64,662 ±0,006

Apêndice D. Extração de cafeína dos grãos de café usando água como solvente.

Tabela D-1. Concentração de cafeína no grão em função do tempo de extração a 30 °C.

Rep	Tempo (min)	Área	Concentração injetada (**) (mg L ⁻¹)	Massa amostra seca (g _{ums})	Concentração mássica (g g _{ums} ⁻¹)	Massa amostra úmida (g _{um})	Concentração mássica (g g _{um} ⁻¹)	Volume (cm ³)	Concentração volumétrica do grão (g cm ⁻³)	$\theta = \frac{c - c_{\infty}}{c_0 - c_{\infty}}$
1	Extrato(*)	401409	58,6760	11,200 L	0,00296	200,00000	0,00126	186,411	0,00135	0,2736
1	0	179641	26,7830	0,251	0,01065	0,588	0,00455	0,548	0,00488	1,0000
1	15	177315	26,4485	0,253	0,01041	0,594	0,00444	0,554	0,00477	0,9772
1	30	176756	26,3681	0,256	0,01027	0,601	0,00438	0,559	0,00470	0,9643
1	45	165010	24,6789	0,250	0,00983	0,587	0,00420	0,547	0,00450	0,9224
1	60	159232	23,8479	0,251	0,00949	0,588	0,00405	0,548	0,00434	0,8901
1	90	139053	20,9459	0,250	0,00836	0,586	0,00357	0,546	0,00383	0,7835
1	120	135040	20,3688	0,254	0,00800	0,595	0,00341	0,555	0,00366	0,7497
1	180	130838	19,7645	0,250	0,00789	0,586	0,00337	0,546	0,00361	0,7390
1	240	132552	20,0110	0,257	0,00777	0,602	0,00332	0,561	0,00356	0,7280
1	300	126139	19,0887	0,261	0,00730	0,611	0,00312	0,570	0,00334	0,6838
1	360	114732	17,4482	0,252	0,00690	0,591	0,00294	0,551	0,00316	0,6459

(*) Amostra do extrato tomado após 24 h de extração, empregado para o adimensional $c_{\infty} = \frac{\text{concentração após 24 horas} + \text{concentração inicial}}{2}$

(**) Concentração de cafeína na amostra de extrato injetado no HPLC (Figura B-1)

Tabela D-1. Concentração de cafeína no grão em função do tempo de extração a 30 °C. (Continuação)

Rep	Tempo (min)	Área	Concentração injetada (mg L ⁻¹)	Massa amostra seca (g _{ms})	Massa amostra úmida (g _{um})	Concentração mássica (g g _{ms} ⁻¹)	Concentração mássica (g g _{um} ⁻¹)	Volume (cm ³)	Concentração volumétrica do grão (g cm ⁻³)	$\theta = \frac{c - c_{\infty}}{c_0 - c_{\infty}}$
2	0 (grão) ^(*)	176528	26,3353	0,259	0,606	0,01018	0,00435	0,564	0,00467	1,0000
2	15	41509	6,9179	115,307	270,040	0,00940	0,00401	13200,000	0,00435	0,9324
2	30	55879	8,9845	115,307	270,040	0,00917	0,00392	13090,000	0,00426	0,9130
2	45	79523	12,3848	115,307	270,040	0,00880	0,00376	12980,000	0,00411	0,8811
2	60	93626	14,4130	115,307	270,040	0,00859	0,00367	12870,000	0,00403	0,8628
2	90	117622	17,8639	115,307	270,040	0,00822	0,00351	12760,000	0,00388	0,8314
2	120	147817	22,2063	115,307	270,040	0,00776	0,00331	12650,000	0,00370	0,7922
2	180	195768	29,1023	115,307	270,040	0,00704	0,00301	12540,000	0,00341	0,7300
2	240	231845	34,2906	115,307	270,040	0,00651	0,00278	12430,000	0,00320	0,6847
2	300	264380	38,9696	115,307	270,040	0,00605	0,00258	12320,000	0,00302	0,6449
2	360	291249	42,8337	115,307	270,040	0,00568	0,00242	12210,000	0,00287	0,6132
2	1440	391240	57,2136	85,710	200,730	0,00422	0,00092	12400,000	0,00147	0,3112
3	0 (grão) ^(*)	176734	26,3650	0,253	0,593	0,01042	0,00445	0,552	0,00477	1,0000
3	15	38170	6,4377	113,370	265,500	0,00968	0,00413	13000,000	0,00448	0,9381
3	30	50939	8,2741	113,370	265,500	0,00948	0,00405	12880,000	0,00440	0,9211
3	45	75656	11,8287	113,370	265,500	0,00909	0,00388	12760,000	0,00424	0,8883
3	60	91732	14,1406	113,370	265,500	0,00884	0,00377	12640,000	0,00414	0,8677
3	90	120178	18,2315	113,370	265,500	0,00840	0,00359	12520,000	0,00397	0,8311
3	120	143883	21,6406	113,370	265,500	0,00805	0,00344	12400,000	0,00383	0,8014
3	180	188216	28,0162	113,370	265,500	0,00738	0,00315	12280,000	0,00356	0,7454
3	240	226911	33,5810	113,370	265,500	0,00681	0,00291	12160,000	0,00334	0,6978
3	300	257667	38,0041	113,370	265,500	0,00638	0,00272	12040,000	0,00317	0,6613
3	360	293057	43,0937	113,370	265,500	0,00589	0,00251	11920,000	0,00297	0,6198
3	1440	409663	59,8631	85,740	200,800	0,00320	0,00137	10340,000	0,00190	0,3942

(*) No tempo zero é determinada a concentração inicial do grão e posteriormente por balanço são determinadas as concentrações seguintes.

Tabela D-2. Concentração de cafeína no grão em função do tempo de extração a 40 °C.

Tempo	Área	Concentração injetada (mg L ⁻¹)	Massa amostra seca (g _{ms})	Concentração mássica (g g _{ms} ⁻¹)	Massa amostra úmida (g _{um})	Concentração mássica (g g _{um} ⁻¹)	Volume (cm ³)	Concentração volumétrica do grão (g cm ⁻³)	$\theta = \frac{c - c_{\infty}}{c_0 - c_{\infty}}$
0	162102	24,2607	0,255	0,00953	0,596	0,00407	0,556	0,00436	1,0000
15	139857	21,0616	0,254	0,00829	0,595	0,00354	0,554	0,00380	0,8694
30	156696	23,4832	0,259	0,00907	0,607	0,00387	0,565	0,00415	0,9515
45	146195	21,9731	0,257	0,00854	0,603	0,00365	0,562	0,00391	0,8953
60	144113	21,6737	0,256	0,00846	0,600	0,00361	0,559	0,00387	0,8868
90	125289	18,9665	0,253	0,00748	0,593	0,00320	0,553	0,00343	0,7839
120	123001	18,6375	0,252	0,00740	0,589	0,00316	0,549	0,00339	0,7754
180	105523	16,1239	0,251	0,00643	0,587	0,00275	0,547	0,00295	0,6726
240	105803	16,1642	0,254	0,00635	0,596	0,00271	0,555	0,00291	0,6641
300	98553	15,1216	0,252	0,00599	0,591	0,00256	0,551	0,00275	0,6260
360	84021	13,0317	0,251	0,00518	0,589	0,00221	0,549	0,00237	0,5402
1440 ^(*)	560468	81,5507	9,600	0,00052	203,660	0,00022	189,822	0,00024	0,0466
0	186277	27,7374	0,251	0,01104	0,589	0,00471	0,549	0,00506	1,0000
15	179317	26,7364	0,259	0,01034	0,606	0,00441	0,564	0,00474	0,9362
30	169423	25,3135	0,257	0,00983	0,603	0,00420	0,562	0,00451	0,8902
45	161353	24,1530	0,254	0,00950	0,595	0,00406	0,555	0,00435	0,8598
60	150529	22,5964	0,256	0,00882	0,600	0,00377	0,559	0,00404	0,7976
90	139866	21,0629	0,252	0,00836	0,590	0,00357	0,550	0,00383	0,7551
120	128892	19,4847	0,253	0,00771	0,592	0,00329	0,552	0,00353	0,6963
180	113162	17,2225	0,252	0,00684	0,590	0,00292	0,550	0,00313	0,6168
240	100947	15,4658	0,253	0,00611	0,593	0,00261	0,553	0,00280	0,5500
300	94250	14,5027	0,252	0,00575	0,590	0,00246	0,550	0,00264	0,5176
360	82918	12,8730	0,250	0,00515	0,586	0,00220	0,546	0,00236	0,4621
1440 ^(*)	491055	71,5683	10,900	0,00194	200,830	0,00024	187,184	0,00089	0,1967

(*) Amostra do extrato tomado após 24 horas de extração.

Tabela D-2. Concentração de cafeína no grão em função do tempo de extração a 40 °C. (continuação)

Tempo	Área	Concentração injetada (mg L ⁻¹)	Massa amostra seca (g _{ms})	Concentração mássica (g g _{ms} ⁻¹)	Massa amostra úmida (g _{um})	Concentração mássica (g g _{um} ⁻¹)	Volume (cm ³)	Concentração volumétrica do grão (g cm ⁻³)	$\theta = \frac{c - c_{\infty}}{c_0 - c_{\infty}}$
0	176967	26,3985	0,253	0,01042	0,593	0,00223	0,553	0,00477	1,0000
15	165723	24,7814	0,252	0,00983	0,590	0,00210	0,550	0,00450	0,9428
30	156286	23,4243	0,255	0,00918	0,598	0,00196	0,557	0,00421	0,8798
45	158235	23,7046	0,253	0,00935	0,593	0,00200	0,553	0,00429	0,8968
60	139273	20,9776	0,252	0,00831	0,591	0,00178	0,551	0,00381	0,7962
90	127345	19,2622	0,250	0,00769	0,586	0,00164	0,547	0,00352	0,7360
120	120037	18,2112	0,256	0,00713	0,598	0,00152	0,558	0,00327	0,6814
180	100734	15,4352	0,254	0,00608	0,594	0,00130	0,554	0,00279	0,5804
240	98243	15,0770	0,253	0,00597	0,591	0,00127	0,551	0,00274	0,5695
300	92236	14,2131	0,251	0,00566	0,588	0,00121	0,548	0,00259	0,5392
360	80536	12,5305	0,250	0,00500	0,586	0,00107	0,547	0,00229	0,4760
1440 ^(*)	515701	75,1127	10,080	0,00166	202,300	0,00035	188,554	0,00076	0,1667

Tabela D-3. Concentração de cafeína no grão em função do tempo de extração a 50 °C.

Tempo	Área	Concentração injetada (mg L ⁻¹)	Massa amostra seca (g _{ms})	Concentração mássica (g g _{ms} ⁻¹)	Massa amostra úmida (g _{um})	Concentração mássica (g g _{um} ⁻¹)	Volume (cm ³)	Concentração volumétrica do grão (g cm ⁻³)	$\theta = \frac{c - c_{\infty}}{c_0 - c_{\infty}}$
0	167314	25,0102	0,254	0,00983	0,596	0,00420	0,55530	0,00450	1,0000
15	153102	22,9664	0,258	0,00889	0,605	0,00380	0,56382	0,00407	0,9034
30	143259	21,5508	0,252	0,00855	0,590	0,00365	0,55006	0,00392	0,8685
45	137379	20,7052	0,254	0,00814	0,596	0,00348	0,55508	0,00373	0,8263
60	133012	20,0772	0,252	0,00798	0,589	0,00341	0,54919	0,00366	0,8096
90	114353	17,3938	0,251	0,00692	0,588	0,00296	0,54832	0,00317	0,7011
120	108411	16,5393	0,254	0,00650	0,596	0,00278	0,55508	0,00298	0,6578
180	78512	12,2394	0,252	0,00485	0,591	0,00207	0,55094	0,00222	0,4877
240	71690	11,2583	0,251	0,00449	0,587	0,00192	0,54723	0,00206	0,4508
300	64035	10,1574	0,254	0,00400	0,594	0,00171	0,55378	0,00183	0,4007
360	54871	8,8395	0,256	0,00345	0,600	0,00147	0,55967	0,00158	0,3435
1440 ^(*)	654173	95,0267	8,800	0,00042	208,200	0,00018	194,05350	0,00019	0,0327

^(*) Amostra do extrato tomado após 24 horas de extração.

Tabela D-3. Concentração de cafeína no grão em função do tempo de extração a 50 °C. (continuação)

Tempo	Área	Concentração injetada (mg L ⁻¹)	Massa amostra seca (g _{ms})	Concentração mássica (g g _{ms} ⁻¹)	Massa amostra úmida (g _{um})	Concentração mássica (g g _{um} ⁻¹)	Volume (cm ³)	Concentração volumétrica do grão (g cm ⁻³)	$\theta = \frac{c - c_{\infty}}{c_0 - c_{\infty}}$
0	189433	28,1912	0,254	0,01109	0,595	0,00474	0,555	0,00508	1,0000
15	166248	24,8569	0,252	0,00988	0,589	0,00422	0,549	0,00453	0,8901
30	152093	22,8213	0,253	0,00904	0,591	0,00386	0,551	0,00414	0,8132
45	131108	19,8034	0,253	0,00784	0,592	0,00335	0,551	0,00359	0,7041
60	128875	19,4822	0,256	0,00763	0,598	0,00326	0,558	0,00349	0,6845
90	116023	17,6340	0,255	0,00693	0,596	0,00296	0,556	0,00317	0,6211
120	94157	14,4894	0,250	0,00579	0,586	0,00247	0,547	0,00265	0,5171
180	87011	13,4617	0,257	0,00524	0,602	0,00224	0,561	0,00240	0,4672
240	72378	11,3573	0,257	0,00441	0,603	0,00188	0,562	0,00202	0,3920
300	63110	10,0244	0,254	0,00395	0,594	0,00169	0,554	0,00181	0,3499
360	54871	8,8395	0,256	0,00345	0,600	0,00147	0,560	0,00158	0,3042
1440 ^(*)	672807	97,7065	9,200	0,00057	200,200	0,00025	186,597	0,00026	0,0426
0	183047	27,2729	0,254	0,01072	0,596	0,00458	0,555	0,00491	1,0000
15	154980	23,2365	0,251	0,00928	0,587	0,00396	0,547	0,00425	0,8639
30	144817	21,7749	0,251	0,00867	0,588	0,00370	0,548	0,00397	0,8067
45	140650	21,1756	0,258	0,00822	0,604	0,00351	0,563	0,00376	0,7641
60	138557	20,8746	0,257	0,00813	0,602	0,00347	0,561	0,00372	0,7555
90	114729	17,4479	0,252	0,00692	0,590	0,00296	0,550	0,00317	0,6423
120	95455	14,6760	0,253	0,00580	0,593	0,00247	0,553	0,00266	0,5360
180	90277	13,9314	0,251	0,00555	0,588	0,00237	0,548	0,00254	0,5125
240	81388	12,6530	0,254	0,00498	0,595	0,00213	0,555	0,00228	0,4589
300	69636	10,9629	0,252	0,00435	0,590	0,00186	0,550	0,00199	0,3997
360	53106	8,5857	0,251	0,00342	0,589	0,00146	0,549	0,00157	0,3118
1440 ^(*)	697093	101,1991	9,080	0,00049	210,400	0,00021	196,104	0,00023	0,0363

(*) Amostra do extrato tomado após 24 horas de extração.

Tabela D-4. Concentração de cafeína no grão em função do tempo de extração a 60 °C.

Tempo	Área	Concentração injetada (mg L ⁻¹)	Massa amostra seca (g _{ms})	Concentração mássica (g g _{ms} ⁻¹)	Massa amostra úmida (g _{um})	Concentração mássica (g g _{um} ⁻¹)	Volume (cm ³)	Concentração volumétrica do grão (g cm ⁻³)	$\theta = \frac{c - c_{\infty}}{c_0 - c_{\infty}}$
0	149659	22,4712	0,254	0,00884	0,595	0,00377	0,555	0,00405	1,0000
15	129003	19,5006	0,255	0,00765	0,597	0,00327	0,557	0,00350	0,8634
30	115702	17,5878	0,257	0,00684	0,603	0,00292	0,562	0,00313	0,7704
45	109487	16,6940	0,258	0,00648	0,603	0,00277	0,562	0,00297	0,7297
60	96508	14,8275	0,256	0,00579	0,600	0,00247	0,559	0,00265	0,6508
90	65658	10,3908	0,255	0,00408	0,596	0,00174	0,556	0,00187	0,4551
120	53922	8,7031	0,251	0,00347	0,588	0,00148	0,548	0,00159	0,3846
180	39667	6,6530	0,259	0,00257	0,606	0,00110	0,565	0,00118	0,2820
240	17650	3,4867	0,252	0,00138	0,591	0,00059	0,551	0,00063	0,1457
300	18923	3,6698	0,250	0,00147	0,585	0,00063	0,545	0,00067	0,1558
360	16988	3,3915	0,249	0,00136	0,584	0,00058	0,544	0,00062	0,1432
1440 ^(*)	691326	100,3697	8,000	0,00021	217,800	0,00009	203,001	0,00009	0,0110
0	172681	25,7821	0,251	0,01027	0,588	0,00438	0,548	0,00470	1,0000
15	142433	21,4320	0,257	0,00833	0,602	0,00356	0,561	0,00382	0,8095
30	113815	17,3164	0,255	0,00680	0,596	0,00290	0,556	0,00312	0,6587
45	112465	17,1223	0,252	0,00679	0,591	0,00290	0,551	0,00311	0,6573
60	105844	16,1701	0,253	0,00638	0,593	0,00272	0,553	0,00292	0,6174
90	85534	13,2493	0,253	0,00523	0,593	0,00223	0,553	0,00240	0,5041
120	58804	9,4052	0,258	0,00364	0,604	0,00156	0,563	0,00167	0,3479
180	52280	8,4669	0,257	0,00330	0,601	0,00141	0,560	0,00151	0,3141
240	22328	4,1594	0,252	0,00165	0,590	0,00071	0,550	0,00076	0,1517
300	20048	3,8316	0,244	0,00157	0,572	0,00067	0,533	0,00072	0,1436
360	14600	3,0481	0,241	0,00126	0,565	0,00054	0,526	0,00058	0,1136
1440 ^(*)	694087	100,7668	9,900	0,00022	232,600	0,00010	216,796	0,00010	0,0112

(*) Amostra do extrato tomado após 24 horas de extração.

Tabela D-4. Concentração de caféina no grão em função do tempo de extração a 60 °C. (continuação)

Tempo	Área	Concentração injetada (mg L ⁻¹)	Massa amostra seca (g _{ms})	Concentração mássica (g g _{ms} ⁻¹)	Massa amostra úmida (g _{um})	Concentração mássica (g g _{um} ⁻¹)	Volume (cm ³)	Concentração volumétrica do grão (g cm ⁻³)	$\theta = \frac{c - c_{\infty}}{c_0 - c_{\infty}}$
0	165683	24,7757	0,253	0,00979	0,593	0,00418	0,553	0,00448	1,0000
15	139005	20,9391	0,252	0,00831	0,590	0,00355	0,550	0,00381	0,8478
30	127940	19,3478	0,255	0,00758	0,598	0,00324	0,557	0,00347	0,7719
45	110393	16,8243	0,252	0,00667	0,591	0,00285	0,551	0,00306	0,6781
60	96961	14,8926	0,258	0,00578	0,603	0,00247	0,562	0,00265	0,5864
90	78811	12,2824	0,253	0,00485	0,593	0,00207	0,552	0,00222	0,4904
120	62299	9,9078	0,255	0,00388	0,598	0,00166	0,557	0,00178	0,3896
180	36769	6,2362	0,252	0,00248	0,589	0,00106	0,549	0,00114	0,2447
240	28227	5,0078	0,253	0,00198	0,592	0,00085	0,551	0,00091	0,1935
300	18188	3,5641	0,243	0,00147	0,568	0,00063	0,530	0,00067	0,1405
360	21928	4,1019	0,246	0,00167	0,577	0,00071	0,538	0,00076	0,1607
1440 ^(*)	701223	101,7931	8,900	0,00015	220,300	0,00007	205,331	0,00007	0,0045

^(*) Amostra do extrato tomado após 24 horas de extração.

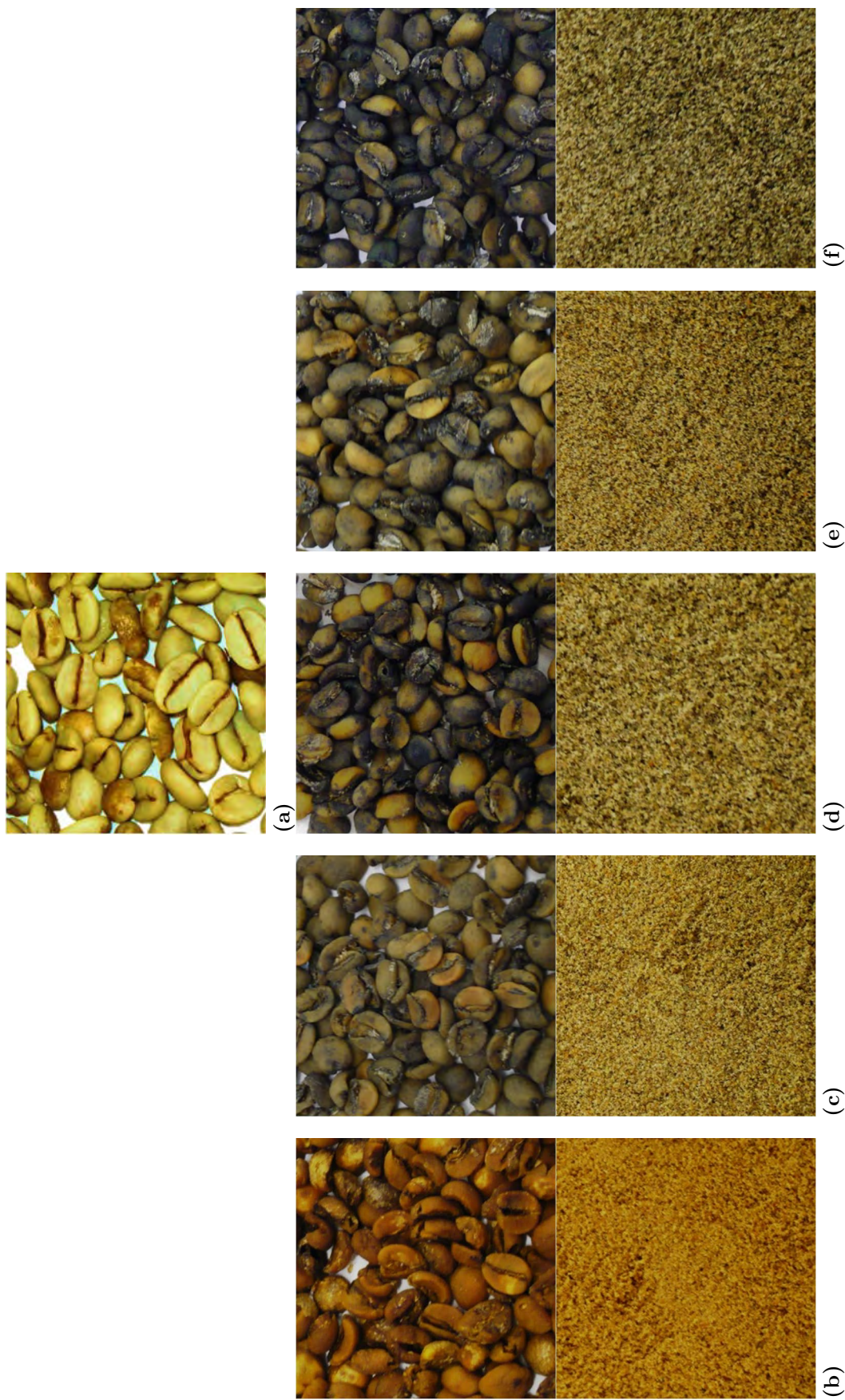


Figura D-1. Fotografia dos grãos em cada estágio do tratamento de extração (a) grão hidratado (b) grão secado em estufa após hidratação (c) grão seco em estufa após extração a 30 °C (d) grão seco em estufa após extração a 40 °C (e) grão seco em estufa após extração a 50 °C (f) grão seco em estufa após extração a 60 °C (em todos os tratamentos foi secado a 105 °C)

Apêndice E. Concentração de cafeína no grão em função do tempo no processo de extração auxiliado por ultrassom.

Tabela E-1. Concentração de cafeína para tempos de 15, 30 e 60 minutos.

Pot. (%)	Ciclo (%)	Temp. (°C)	Temp. (min)	Área	Concentração injetada (mg L ⁻¹)	Volume extrato (cm ³)	Massa amostra úmida (g)	Concentração mássica (g g _{úmido} ⁻¹)	Concentração mássica (g g _{úmido} ⁻¹)	Concentração mássica (g g _{úmido} ⁻¹)	Volume grão (cm ³)	Concentração volumétrica (g cm ⁻³)	$\theta = \frac{c - c_{\infty}}{c_0 - c_{\infty}}$
45	45	36	15	33717	5,7973	10500	115,0	0,00999	0,00650	0,00650	107,186	0,00697	0,9246
			30	45891	7,5481	10350	115,0	0,00964	0,00635	0,00635	107,186	0,00681	0,9032
			60	75878	11,8606	10200	115,0	0,00876	0,00597	0,00597	107,186	0,00641	0,8502
		53	15	95512	14,6842	10500	121,7	0,00888	0,00608	0,00608	113,403	0,00652	0,8271
			30	131762	19,8974	10350	121,7	0,00788	0,00565	0,00565	113,403	0,00606	0,7691
			60	186418	27,7576	10200	121,7	0,00640	0,00502	0,00502	113,403	0,00538	0,6825
85	85	36	15	44820	7,3941	10500	124,0	0,00969	0,00637	0,00637	115,575	0,00683	0,9104
			30	62907	9,9952	10350	124,0	0,00920	0,00616	0,00616	115,575	0,00661	0,8806
			60	97808	15,0144	10200	124,0	0,00826	0,00576	0,00576	115,575	0,00618	0,8232
		53	15	92785	14,2920	10500	124,7	0,00843	0,00583	0,00583	116,227	0,00626	0,8287
			30	124940	18,9163	10350	124,7	0,00757	0,00547	0,00547	116,227	0,00587	0,7765
			60	179354	26,7418	10200	124,7	0,00613	0,00485	0,00485	116,227	0,00520	0,6886
85	45	36	15	43573	7,2147	10500	122,7	0,00895	0,00591	0,00591	114,316	0,00634	0,9053
			30	53426	8,6317	10350	122,7	0,00869	0,00580	0,00580	114,316	0,00623	0,8884
			60	82511	12,8145	10200	122,7	0,00790	0,00546	0,00546	114,316	0,00586	0,8367
		53	15	85951	13,3092	10500	122,2	0,00772	0,00539	0,00539	113,916	0,00578	0,8246
			30	124084	18,7932	10350	122,2	0,00667	0,00494	0,00494	113,916	0,00530	0,7558
			60	192933	28,6946	10200	122,2	0,00479	0,00414	0,00414	113,916	0,00444	0,6326
65	85	36	15	48129	7,8700	10500	118,5	0,01021	0,00665	0,00665	110,420	0,00713	0,9049
			30	69068	10,8812	10350	118,5	0,00962	0,00639	0,00639	110,420	0,00686	0,8704
			60	105078	16,0599	10200	118,5	0,00861	0,00596	0,00596	110,420	0,00639	0,8115
		53	15	69404	10,9296	10500	123,0	0,00933	0,00624	0,00624	114,643	0,00670	0,8697
			30	125252	18,9612	10350	123,0	0,00778	0,00558	0,00558	114,643	0,00598	0,7771
			60	207881	30,8443	10200	123,0	0,00552	0,00462	0,00462	114,643	0,00495	0,6427
65	65	15	34639	5,9299	10500	139,0	0,01010	0,00655	0,00655	129,555	0,00702	0,9359	
		30	42321	7,0347	10350	139,0	0,00993	0,00647	0,00647	129,555	0,00694	0,9250	
		60	68983	10,8690	10200	139,0	0,00929	0,00620	0,00620	129,555	0,00665	0,8859	

Tabela E-1. Concentração de cafeína para tempos de 15, 30 e 60 minutos. (continuação)

Pot. (%)	Ciclo (%)	Temp. (°C)	Temp. (min)	Área	Concentração o injetada (mg L ⁻¹)	Volume extrato (cm ³)	Massa amostra úmida (g)	Concentração mássica (g g _{úmido} ⁻¹)	Concentração mássica (g g _{úmido} ⁻¹)	Concentração volumétrica (g cm ⁻³)	$\theta = \frac{c - c_{\infty}}{c_0 - c_{\infty}}$		
65	65	60	15	132943	20,0673	10500	131,3	0,00876	0,00621	122,416	0,00666	0,7943	
			30	193442	28,7678	10350	131,3	0,00721	0,00555	0,00555	122,416	0,00595	0,7093
			60	261656	38,5778	10200	131,3	0,00550	0,00482	0,00482	122,416	0,00517	0,6158
65	30	45	15	64064	10,1616	10500	122,4	0,00921	0,00617	114,037	0,00661	0,8759	
			30	82361	12,7929	10350	122,4	0,00872	0,00596	0,00639	114,037	0,00639	0,8460
			60	121307	18,3939	10200	122,4	0,00766	0,00550	0,00591	114,037	0,00591	0,7818
65	100	45	15	65960	10,4343	10500	111,3	0,01021	0,00683	103,775	0,00733	0,8739	
			30	91440	14,0986	10350	111,3	0,00945	0,00650	0,00698	103,775	0,00698	0,8321
			60	127311	19,2573	10200	111,3	0,00838	0,00605	0,00649	103,775	0,00649	0,7740
30	65	45	15	68754	10,8361	10500	148,0	0,01009	0,00668	137,944	0,00716	0,8966	
			30	113030	17,2035	10350	148,0	0,00908	0,00624	0,00670	137,944	0,00670	0,8383
			60	122483	18,5630	10200	148,0	0,00890	0,00617	0,00662	137,944	0,00662	0,8280
100	65	45	15	78931	12,2997	10500	128,0	0,00953	0,00644	119,303	0,00691	0,8643	
			30	109221	16,6557	10350	128,0	0,00874	0,00610	0,00654	119,303	0,00654	0,8189
			60	162570	24,3280	10200	128,0	0,00735	0,00551	0,00591	119,303	0,00591	0,7393
65	65	45	15	66197	10,4684	10500	132,8	0,00992	0,00657	123,758	0,00705	0,8880	
			30	91590	14,1202	10350	132,8	0,00929	0,00630	0,00676	123,758	0,00676	0,8510
			60	131568	19,8695	10200	132,8	0,00829	0,00587	0,00630	123,758	0,00630	0,7934
65	65	45	15	60270	9,6160	10500	125,3	0,00998	0,00659	116,749	0,00707	0,8909	
			30	89887	13,8753	10350	125,3	0,00918	0,00625	0,00671	116,749	0,00671	0,8448
			60	138923	20,9273	10200	125,3	0,00787	0,00569	0,00611	116,749	0,00611	0,7694
65	65	45	15	68849	10,8497	10500	123,0	0,00934	0,00625	114,643	0,00670	0,8707	
			30	88687	13,7027	10350	123,0	0,00881	0,00602	0,00646	114,643	0,00646	0,8390
			60	136574	20,5895	10200	123,0	0,00751	0,00547	0,00586	114,643	0,00586	0,7617
65	65	45	15	61008	9,7221	10500	122,5	0,00991	0,00657	114,177	0,00704	0,8872	
			30	90123	13,9092	10350	122,5	0,00911	0,00622	0,00668	114,177	0,00668	0,8409
			60	136987	20,6488	10200	122,5	0,00784	0,00568	0,00609	114,177	0,00609	0,7673

Tabela E-2. Concentração inicial de cafeína no grão usado para o balanço de massa na Tabela E-1.

Pot (%)	Ciclo (%)	Temp (°C)	Área	Concentração amostra (mg L ⁻¹)	Massa amostra seca (g _{ms})	Umidade (bu)	Concentração mássica (g g _{ms} ⁻¹)	Massa amostra úmida (g _{um})	Concentração mássica (g g _{um} ⁻¹)	Volume (cm ³)	Concentração volumétrica (g cm ⁻³)
45	45	36	189144	28,1497	0,255	0,016	0,01123	0,401	0,00703	0,373	0,00754
		53	196930	29,2694	0,253	0,025	0,01185	0,399	0,00734	0,372	0,00788
85	85	36	191511	28,4901	0,259	0,014	0,01115	0,407	0,00699	0,380	0,00750
		53	186300	27,7407	0,251	0,016	0,01125	0,394	0,00704	0,367	0,00755
	45	36	175342	26,1648	0,255	0,012	0,01040	0,401	0,00653	0,373	0,00701
		53	175342	26,1648	0,255	0,012	0,01040	0,401	0,00653	0,373	0,00701
65	85	36	196930	29,2694	0,253	0,025	0,01185	0,399	0,00734	0,372	0,00788
		53	193007	28,7052	0,254	0,020	0,01151	0,400	0,00717	0,373	0,00770
	65	30	191511	28,4901	0,259	0,014	0,01115	0,407	0,00699	0,380	0,00750
		60	208566	30,9428	0,252	0,018	0,01252	0,396	0,00782	0,369	0,00839
	30	30	186300	27,7407	0,251	0,016	0,01125	0,394	0,00704	0,367	0,00755
		45	208566	30,9428	0,252	0,018	0,01252	0,396	0,00782	0,369	0,00839
30	65	45	200289	29,7525	0,254	0,015	0,01189	0,400	0,00745	0,372	0,00799
100	65	45	200289	29,7525	0,254	0,015	0,01189	0,400	0,00745	0,372	0,00799
65	65	45	201698	29,9551	0,257	0,019	0,01186	0,405	0,00740	0,377	0,00794
65	65	45	201698	29,9551	0,257	0,019	0,01186	0,405	0,00740	0,377	0,00794
65	65	45	193007	28,7052	0,254	0,020	0,01151	0,400	0,00717	0,373	0,00770
65	65	45	198234	29,4569	0,254	0,018	0,01183	0,399	0,00739	0,372	0,00793
80 (*)	70	55	198234	29,4569	0,254	0,018	0,01183	0,399	0,00739	0,372	0,00793
80 (*)	70	55	195432	29,0540	0,252	0,020	0,01176	0,397	0,00733	0,370	0,00786

(*) Concentração inicial de cafeína usado para determinar o coeficiente de difusão às condições dadas.

Tabela E-3. Variação da concentração de cafeína no grão para o processo de extração a 55 °C, 70% de ciclo e 85% de potência ultrassom.

Tempo (min)	Área	Concentração amostra (mg L ⁻¹)	Volume extrato (cm ³)	Massa amostra úmida (g)	Concentração mássica (g g _{ums} ⁻¹)	Concentração mássica (g g _{ums} ⁻¹)	Volume do grão (cm ³)	Concentração volumétrica (g cm ⁻³)	$\theta = \frac{c - c_{\infty}}{c_0 - c_{\infty}}$
0 (*)	198234	29,4569	-	0,254	0,01183	0,00739	0,372	0,00793	1,0000
15	126531	19,1451	10500	125,12	0,00807	0,00578	116,619	0,00620	0,7819
30	172637	25,7758	10350	125,12	0,00684	0,00526	116,619	0,00564	0,7105
45	196012	29,1374	10200	125,12	0,00627	0,00501	116,619	0,00538	0,6775
60	236446	34,9523	10050	125,12	0,00526	0,00458	116,619	0,00491	0,6188
90	293447	43,1498	9900	125,12	0,00384	0,00397	116,619	0,00426	0,5364
120	325182	47,7136	9750	125,12	0,00313	0,00367	116,619	0,00394	0,4952
0 (*)	195432	29,0540	-	0,252	0,01176	0,00733	0,370	0,00786	1,0000
15	101453	15,5386	10500	121,2	0,00861	0,00598	112,965	0,00642	0,8157
30	153876	23,0777	10350	121,2	0,00714	0,00536	112,965	0,00575	0,7302
45	198769	29,5339	10200	121,2	0,00594	0,00484	112,965	0,00519	0,6597
60	229768	33,9919	10050	121,2	0,00516	0,00451	112,965	0,00484	0,6141
90	289622	42,5997	9900	121,2	0,00361	0,00385	112,965	0,00413	0,5236
120	336452	49,3344	9750	121,2	0,00247	0,00336	112,965	0,00360	0,4566

(*) Amostras de grão no tempo inicial (tabela F.2)

Víctor Justiniano Huamaní Meléndez.

Nascido em 05 de setembro de 1975 em Livitaca - Perú, obteve o título de Engenheiro Agroindustrial pela Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco – UNSAAC no ano 2002 mediante defesa da dissertação intitulada “Deshidratación de carne de alpaca (*Lama pacos* L.) utilizando secador solar con aire forzado”, com segunda especialidade em Toxicología y Control Alimentario pela Universidad Nacional San Agustín de Arequipa – UNSA no ano 2007 mediante defesa da dissertação intitulada “Control microbiológico de alimentos expendidos en kioskos por los alrededores de la Universidad Nacional Micaela Bastidas de Apurímac”. É Professor na categoria de Auxiliar na Universidad Nacional Micaela Bastidas de Apurímac – UNAMBA – Perú, desde o ano 2005 até a atualidade, se desempenhando nas áreas de Fenômenos de Transporte, Termodinâmica, Controle de Qualidade e Planejamento Industrial. Possui experiência no processamento de couro por ter trabalhado como chefe de planta no Centro de Innovación Tecnológica de la Peletería – CITE Peletería. Em 2010 da continuação à sua formação acadêmica na Universidade Estadual Paulista campus de São José do Rio Preto ingressando ao curso de mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos sob orientação do Prof. Dr. Róger Darros Barbosa.

Autorizo a reprodução xerográfica para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, ____/____/____

Assinatura