

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RONALD WBEIMAR PACHECO ORTIZ

**ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DA EXTRAÇÃO DE CAFÉ COM CICLOS
DE COMPRESSÃO E DESCOMPRESSÃO HIDROSTÁTICA**

CURITIBA

2015

RONALD WBEIMAR PACHECO ORTIZ

ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DA EXTRAÇÃO DE CAFÉ COM CICLOS
DE COMPRESSÃO E DESCOMPRESSÃO HIDROSTÁTICA

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do título de Mestre em Engenharia de
Alimentos, do programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia da
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Éverton Fernando Zanoelo

CURITIBA

2015

O77e

Ortiz, Ronald Wbeimar Pacheco

Estudo teórico e experimental da extração de café com ciclos de compressão e descompressão hidrostática/ Ronald Wbeimar Pacheco Ortiz.
– Curitiba, 2015.
74f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, 2015.

Orientador: Éverton Fernando Zanoelo .
Bibliografia: p. 66-74.

1. Café - Preparo. 2. Cinética química. 3. Hidrostática. 4. Lipídios. 5.
Difusão em sólidos. I. Universidade Federal do Paraná. II.Zanoelo, Éverton
Fernando. III. Título.

CDD: 663.93

RONALD WBEIMAR PACHECO ORTIZ

**ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DA EXTRAÇÃO DE CAFÉ
COM CICLOS DE COMPRESSÃO E DESCOMPRESSÃO
HIDROSTÁTICA**

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

Orientador:


Prof. Dr. ÉVERTON FERNAND ZANOELO
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof. Dr. MARCELO LANZA
Centro Tecnológico, UFSC


Prof. Dr. MARCELO KAMINSKI LENZI
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 23 de fevereiro de 2015.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre guiar minha vida.

Ao Prof. Dr. Éverton Fernando Zanoelo, por contribuir com minha formação acadêmica, pela orientação deste trabalho e por ser um exemplo na meta de ser um excelente pesquisador.

À OEA-GCUB (Organização dos Estados Americanos – Grupo Coimbra de Universidades Brasileiras) pela concessão da bolsa de estudos.

À Prof^a. Dr^a. Rosemary Hoffmann Ribani e o PPGEAL por me receber como aluno estrangeiro e permitir a realização do meu mestrado.

Ao secretario do PPGEAL Paulo Krainski pela ajuda e paciência em todos os assuntos acadêmicos.

À Cátia Frizon, por fazer minha chegada ao Brasil mais fácil, pelo seu apoio e companhia nos meus primeiros dias aqui.

Aos meus amigos e colegas do PPGEAL, especialmente Amanda Guedes, Ana Paula Stafussa, Daniela Sampaio, Elaine Kapschak, Fabiane Bach, Fernanda Fiorda, Heron Faggion, Loyse Tussolini, Marcelo Belletini e Thaisa Volpe, pelos momentos compartilhados, colaboração e amizade.

À Fernanda Fiorda pela ajuda na correção do português.

À minha família na Colômbia por acreditar em mim e ter a força de suportar a distância e a saudade.

À minha irmã Diana, por cuidar sempre de mim.

Ao meu melhor amigo Samuel que sempre esteve comigo nos momentos bons e ruins da vida.

Às minhas professoras da graduação na Universidad de Antioquia, Karina Motato, Ligia Corrales e Diana Granda, por incentivar meu interesse pela pesquisa.

A todos os que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

“Far better it is to dare mighty things, to win glorious triumphs, even though checkered by failure, than to take rank with those poor spirits who neither enjoy much nor suffer much, because they live in the gray twilight that knows neither victory nor defeat.”

– Theodore Roosevelt.

“É muito melhor arriscar coisas grandiosas, alcançar triunfos e glórias, mesmo expondo-se a derrota, do que formar fila com os pobres de espírito que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem nessa penumbra cinzenta que não conhece vitória nem derrota.” – Theodore Roosevelt.

RESUMO

O objetivo principal do presente trabalho foi investigar a influência da pressão e dos ciclos de compressão e descompressão hidrostática sobre a cinética da extração de solutos totais do café torrado e moído. Os experimentos de extração foram realizados com água destilada a baixa temperatura (≈ 17 °C), em um intervalo de pressão de 91,4 kPa a 338,2 kPa, durante 25200 s (7 h). As curvas experimentais de extração transiente foram descritas corretamente, usando um modelo matemático puramente difusivo no caso da extração com pressão constante, e um modelo híbrido difusivo-convectivo para a extração com ciclos de compressão e descompressão hidrostática. Com 80 % de probabilidade a modelagem matemática suporta e explica em termos dos fenômenos de transporte, o efeito positivo significativo dos fatores examinados sobre a cinética da extração. De acordo com o modelo, o aumento da pressão incrementa a difusividade, enquanto que os ciclos de compressão e descompressão hidrostática ocasionam um movimento de fluido através dos micro canais do sólido, gerando transferência de massa por convecção. Neste sentido, o tempo necessário para alcançar o máximo rendimento foi reduzido de 25200 s (7 h) a 91,4 kPa (a pressão constante) para 2400 s (40 min) a 338,2 kPa (com ciclos de compressão e descompressão hidrostática). Também foi observado um impacto positivo de ambos os fatores considerados sobre o rendimento da extração no equilíbrio, o qual aumentou de 13 % a 91,4 kPa e pressão constante, para 26 % a 338,2 kPa com ciclos de compressão e descompressão hidrostática, o que representa uma eficiência de 85 %. Foram extraídos também os lipídeos do café sob pressão constante e ciclos de compressão e descompressão, usando um solvente polar (água destilada) e um solvente não polar (clorofórmio). A fração de lipídeos totais na fase aquosa no equilíbrio foi desprezível, refutando uma importante vantagem da extração com ciclos de compressão e descompressão hidrostática alegada na literatura, isto é, de que a referida técnica permite a extração de compostos insolúveis. Além disso, foi observado que a influência da pressão e dos ciclos de compressão e descompressão hidrostática não foi significativa ($p > 0,02$) sobre a extração de lipídeos totais usando clorofórmio.

Palavras-chave: solutos em água, cinética, extração sólido-líquido, café, lipídeos totais, clorofórmio, pressão, ciclos de compressão e descompressão hidrostática.

ABSTRACT

The main aim of this study was to investigate the influence of pressure and pressure cycles on the kinetics of total solute removal from ground coffee. Extraction experiments were performed with water at a low temperature (≈ 17 °C) in the pressure range from 91.4 kPa to 338.2 kPa for 25200 s (7 h). A pure diffusive and an hybrid diffusive-convective model described correctly the transient experimental extraction curves at constant and cyclically pressurized conditions, respectively. With 80% of probability the modeling approach supports, and explains in terms of transport phenomena, the significant positive effect of the examined factors on the kinetics of extraction. According to it, the rise of pressure increases the diffusivity, while the pressure cycles cause a movement of fluid through the solid microchannels and consequent solute transfer by convection. In this regard, the time required to achieve maximum yield was reduced from 25200 s (7 h) at 91.4 kPa (constant pressure) to 2400 s (40 min) at 338.2 kPa (with pressure cycles). A positive effect of both factors considered over the equilibrium extraction yield was also observed, increasing from 13% at 91.4 kPa and constant pressure to 28% at 338.2 kPa with pressure cycles, which represents a 87% efficiency. Coffee lipids were also extracted under constant and cyclic pressurized conditions with a polar (water) and a nonpolar (chloroform) solvent. The negligible fraction of total lipids in the aqueous phase at equilibrium refutes an important alleged advantage of hydrostatic pressure cycling extraction, that is, it extracts insoluble compounds. Moreover, a non-significant influence of pressure and pressure cycles ($p > 0,02$) on total extracted lipids at equilibrium was observed when using chloroform.

Keywords: solutes in water, kinetics, extraction, coffee, total lipids, chloroform, pressure, cycles.

RESUMEN

El objetivo principal del presente estudio fue investigar la influencia de la presión y de los ciclos de compresión y descompresión hidrostática sobre la cinética de extracción de los solutos totales de café tostado y molido. Los experimentos de extracción se realizaron con agua destilada a baja temperatura (≈ 17 °C) en un intervalo de presión de 91,4 kPa a 338,2 kPa, durante 25200 s (7 h). Las curvas experimentales de extracción fueron descritas correctamente, usando un modelo matemático puramente difusivo en el caso de la extracción con presión constante y un modelo híbrido difusivo-convectivo para la extracción con ciclos de compresión y descompresión hidrostática. Con una probabilidad del 80 %, los modelos matemáticos sustentan y explican en términos de fenómenos de transporte, el efecto positivo significativo de los factores examinados sobre la cinética de extracción. De acuerdo con eso, el aumento de la presión incrementa la difusión, mientras que los ciclos de compresión y descompresión hidrostática ocasionan un movimiento del fluido a través de los microcanales de la partícula sólida, generando transferencia de masa por convección. En este sentido el tiempo requerido para alcanzar el máximo rendimiento se redujo de 25200 s (7 h) a 91,4 kPa (a presión constante) a 2400 s (40 min) a 338,2 kPa (con ciclos de compresión y descompresión hidrostática). También se observó un impacto positivo de los dos factores considerados sobre el rendimiento de la extracción en el equilibrio, el cual aumentó de 13 % a 91,4 kPa y presión constante a 26 % a 338.2 kPa y con ciclos de compresión y descompresión hidrostática, esto representa una eficiencia del 85 %. Fueron extraídos también los lípidos del café bajo presión constante y ciclos de compresión y descompresión, usando un solvente polar (agua destilada) y un solvente no polar (cloroformo). La fracción de lípidos encontrada en la fase acuosa en el equilibrio fue despreciable, refutando una importante ventaja de la extracción con ciclos de compresión y descompresión hidrostática afirmada en la literatura, esto es, que la referida técnica permite la extracción de compuestos insolubles. Por otra parte, se observó que la influencia de la presión y de los ciclos de compresión y descompresión hidrostática no fue significativa ($p > 0,02$) sobre la extracción de lípidos totales con cloroformo.

Palabras clave: solutos en agua, cinética, extracción sólido-líquido, café, lípidos totales, cloroformo, presión, ciclos de compresión y descompresión hidrostática.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Ramo do cafeeiro com flores, frutos verdes, frutos maduros e sementes.	6
Figura 2.2: Participação por país da produção mundial de café durante o ano 2013.	8
Figura 2.3: Participação por país do consumo mundial de café durante o ano 2013.	8
Figura 2.4: Participação por país das exportações mundiais de café solúvel durante o ano 2013.	9
Figura 2.5: Estrutura fisiológica da “cereja” de café.	10
Figura 2.6: Etapas na transformação dos grãos verdes de café em bebida e na fabricação do café solúvel.	12
Figura 2.7: Esquema das principais etapas da extração sólido-líquido.	20
Figura 2.8: Esquema de uma bateria de percolação de seis tanques usada na extração de café.	26
Figura 2.9: Esquema de um extrator Bollman com transportador de cestas vertical.	27
Figura 2.10: Esquema do extrator por lotes com vários estágios tipo “carrossel”.	28
Figura 2.11: Esquema de um extrator inclinado de duplo parafuso.	29
Figura 2.12: Curva típica de ESL por lotes de compostos ativos a partir de plantas.	33
Figura 3.1: Ilustração da configuração do sistema de extração a pressão constante e com ciclos de compressão e descompressão hidrostática.	39
Figura 3.2: Ilustração da configuração do sistema de extração a pressão constante e com ciclos de compressão e descompressão hidrostática, sob temperatura controlada.	40
Figura 4.1: (a) Fração mássica de soluto no equilíbrio na fase líquida, resultados ajustados (símbolos) e calculados (linha, Equação (4.1)). (b) Coeficiente efetivo de difusividade, resultados ajustados (símbolos) e calculados (linha, Equação (4.2)). Nas diferentes pressões durante a extração com o sistema permanentemente comprimido.	51
Figura 4.2: Fração mássica média de soluto na fase líquida e na fase sólida durante a extração com o sistema permanentemente comprimido a 91,4 kPa (Pressão atmosférica). Experimental fase líquida (○), experimental fase sólida (●) e calculada (linhas: Equação (3.29)).	52

- Figura 4.3: Fração mássica média de soluto na fase líquida e na fase sólida durante a extração com o sistema permanentemente comprimido a 135,3 kPa. Experimental fase líquida (○), experimental fase sólida (●) e calculada (linhas: Equação (3.29)). 52
- Figura 4.4: Fração mássica média de soluto na fase líquida e na fase sólida durante a extração com o sistema permanentemente comprimido a 202,9 kPa. Experimental fase líquida (○), experimental fase sólida (●) e calculada (linhas: Equação (3.29)). 53
- Figura 4.5: Fração mássica média de soluto na fase líquida e na fase sólida durante a extração com o sistema permanentemente comprimido a 270,5 kPa. Experimental fase líquida (○), experimental fase sólida (●) e calculada (linhas: Equação (3.29)). 53
- Figura 4.6: Fração mássica média de soluto na fase líquida e na fase sólida durante a extração com o sistema permanentemente comprimido a 338,2 kPa. Experimental fase líquida (○), experimental fase sólida (●) e calculada (linhas: Equação (3.29)). 54
- Figura 4.7: Rendimento da extração com o sistema permanentemente comprimido nas diferentes pressões (91,4; 135,3; 202,9; 270,5 e 338,2 kPa), comparado com o rendimento máximo obtido na extração exaustiva por infusão.....55
- Figura 4.8: Fração mássica média de soluto durante a ECCDH a 135,3 kPa. Experimental fase líquida (○), fase sólida (●) e calculada (linhas contínuas: Equação (3.7)). Comparadas com a cinética de extração com o sistema permanentemente comprimido na mesma pressão (linha tracejada) calculada com a Equação (3.29)..56
- Figura 4.9: Fração mássica média de soluto durante a ECCDH a 202,9 kPa. Experimental fase líquida (○), fase sólida (●) e calculada (linhas contínuas: Equação (3.7)). Comparadas com a cinética de extração com o sistema permanentemente comprimido na mesma pressão (linha tracejada) calculada com a Equação (3.29)..57
- Figura 4.10: Fração mássica média de soluto durante a ECCDH a 270,5 kPa. Experimental fase líquida (○), fase sólida (●) e calculada (linhas contínuas: Equação (3.7)). Comparadas com a cinética de extração com o sistema permanentemente comprimido na mesma pressão (linha tracejada) calculada com a Equação (3.29)..57
- Figura 4.11: Fração mássica média de soluto durante a ECCDH a 338,2 kPa. Experimental fase líquida (○), fase sólida (●) e calculada (linhas contínuas: Equação (3.7)). Comparadas com a cinética de extração com o sistema permanentemente comprimido na mesma pressão (linha tracejada) calculada com a Equação (3.29)..58
- Figura 4.12: Rendimento da ECCDH nas diferentes pressões (135,3; 202,9; 270,5 e 338,2 kPa), comparado com o rendimento máximo obtido na extração exaustiva por

infusão e com o rendimento da extração com o sistema permanentemente comprimido na pressão atmosférica (91,4 kPa).	58
Figura 4.13: (a) Fração mássica de soluto no equilíbrio na fase líquida em função da pressão, durante a ECCDH, resultados ajustados (símbolos) e calculados (linha contínua: Equação (4.5)), comparados com a extração com o sistema permanentemente comprimido (linha tracejada: Equação (4.1)). (b) Velocidade média do fluxo convectivo da solução através dos microcanais do sólido em função da pressão, durante a ECCDH, resultados ajustados (símbolos) e calculados (linha: Equação (4.6)).....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Técnicas de ESL usadas em pesquisas e na indústria de alimentos	22
Tabela 4.1: Rendimento da extração de lipídeos do café nas diferentes condições experimentais.....	63

LISTA DE SÍMBOLOS

D	Coeficiente efetivo de difusividade no interior do sólido, $m^2.s^{-1}$.
E	Eficiência da extração, %.
k_1	Constante de integração da Equação (2.4).
k_2	Constante de integração da Equação (2.5).
m_a	Massa amostra, kg.
m_{aq}	Massa alíquota, kg.
m_{a+s}	Massa do conjunto amostra+sachê, kg.
m_b	Massa béquer, kg.
m_{cf}	Massa conjunto final béquer+ resíduo seco, kg.
m_l	Massa de solvente alimentada na câmara de extração, kg.
\dot{m}_s	Fluxo mássico de soluto, $kg.s^{-1}$.
m_{si}	Massa seca do sólido alimentada na câmara de extração, kg.
M_o	Umidade dos grãos torrados e moídos de Café, % (b.s).
P	Pressão, kPa.
P_{atm}	Pressão atmosférica, 91,4 kPa.
q	Parâmetro da Equação (2.3) (0 para coordenadas cartesianas, 1 para cilíndricas e 2 para esféricas)
r	Direção radial de difusão dos solutos no interior do sólido, m.
R	Radio da partícula esférica de café torrado e moído, m.
R^2	Coeficiente de determinação
T	Temperatura, K.
t	Tempo, s.
\bar{u}	Velocidade média do fluxo convectivo nos micro canais do sólido, $m.s^{-1}$.
U	Incerteza da determinação do rendimento da extração, %.
\bar{X}_l	Fração mássica média de soluto na fase líquida, $kg.kg^{-1}$.
\bar{X}_s	Fração mássica média de soluto na fase sólida, $kg.kg^{-1}$.
X_l	Fração mássica de soluto na fase líquida, $kg.kg^{-1}$.
X_{li}	Fração mássica de soluto inicial na fase líquida, $kg.kg^{-1}$.
X_{le}	Fração mássica de soluto no equilíbrio na fase líquida, $kg.kg^{-1}$.
X_s	Fração mássica de soluto na fase sólida, $kg.kg^{-1}$.
X_{si}	Fração mássica de soluto inicial na fase sólida, $kg.kg^{-1}$.

- X_{se} Fração mássica de soluto no equilíbrio na fase sólida, kg.kg^{-1} .
 X_{sl} Fração mássica de soluto na interface sólido solvente, kg.kg^{-1} .
 Y Rendimento da extração de solutos totais, %.
 Y_{Lip} Rendimento da extração de lipídeos, %.
 Y_{∞} Rendimento máximo determinado na extração exaustiva, %.

Símbolos gregos

- β Constante de proporcionalidade da Equação (4.4), kg.kg^{-1} .
 ε Desvio absoluto, %.
 ρ Densidade, kg.m^{-3} .
 θ Concentração adimensional de soluto na fase sólida, Equação (3.8).

LISTA DE SIGLAS

ABIC	Associação Brasileira da Indústria do Café.
ANVISA	Agencia Nacional de Vigilância Sanitária.
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
EACEP	Extração Assistida por Pulsos Elétricos.
EAM	Extração Assistida por Micro-Ondas.
EAS	Extração Acelerada com Solvente.
EAU	Extração Assistida por Ultrassom.
EAV	Extração por Arraste de Vapor.
ECCDH	Extração com Ciclos de Compressão e Descompressão Hidrostática.
EFS	Extração com Fluidos Supercríticos.
ESL	Extração Sólido-Líquido.
ESx	Extração Soxhlet.
ICO	International Coffee Organization.
USDA	United States Department of Agriculture.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
RESUMEN	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE SÍMBOLOS	xiii
LISTA DE SIGLAS	xv
1. INTRODUÇÃO	3
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 CAFÉ	5
2.2 PROCESSAMENTO DO CAFÉ	10
2.2.1 Processamento do Café Verde.....	10
2.2.2 Transformação do Café Verde em Bebida	11
2.2.3 Operação de Extração na Indústria do Café.....	14
2.2.4 Óleo do Café	17
2.2.5 Outras Aplicações do Café	18
2.3 EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO.....	19
2.3.1 Técnicas de ESL	20
2.3.2 Extratores Industriais.....	25
2.4 EXTRAÇÃO COM CICLOS DE COMPRESSÃO E DESCOMPRESSÃO HIDROSTÁTICA.....	29
2.5 EXPERIMENTOS E MODELOS MATEMÁTICOS CLÁSSICOS UTILIZADOS NA CINÉTICA DA EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO.....	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 MATÉRIA-PRIMA	37
3.2 EXPERIMENTOS DE EXTRAÇÃO.....	37
3.2.1 Determinação de Umidade e Classificação Granulométrica.....	37
3.2.2 Determinação de Sólidos Solúveis Totais por Extração Exhaustiva.....	38

3.2.3	Extração com Ciclos de Compressão e Descompressão Hidrostática e com Sistema Permanentemente Comprimido.....	38
3.2.3.1	Cinética da Extração com Sistema Permanentemente Comprimido.	39
3.2.3.2	Cinética da Extração com Ciclos de Compressão e Descompressão Hidrostática (ECCDH).	41
3.2.4	Determinação de Lipídeos Totais	41
3.2.5	Extração de Lipídeos com Ciclos de Compressão e Descompressão Hidrostática usando um solvente polar (Água destilada) e um solvente não polar (Clorofórmio).	42
3.3	MODELAGEM MATEMÁTICA	43
3.3.1	Modelo Difusivo	44
3.3.2	Modelo Difusivo-Convectivo	49
4.	RESULTADOS E DISCUSÃO	50
4.1	EXTRAÇÃO DE SOLUTOS TOTAIS DO CAFÉ	50
4.1.1	Cinética da Extração de Solutos Totais do Café com o Sistema Permanentemente Comprimido.....	50
4.1.2	Cinética da Extração de Solutos Totais do Café com Ciclos de Compressão e Descompressão Hidrostática.....	56
4.2	EXTRAÇÃO DE LIPÍDEOS DO CAFÉ.....	61
4.2.1	Determinação de Lipídeos Totais	61
4.2.2	Extração de Lipídeos com Ciclos de Compressão e Descompressão Hidrostática usando Água como Solvente.....	62
4.2.3	Extração de Lipídeos com Ciclos de Compressão e Descompressão Hidrostática e com o Sistema Permanentemente Comprimido, usando Clorofórmio como Solvente.....	62
5.	CONCLUSÕES.....	64
	REFERÊNCIAS.....	66

1. INTRODUÇÃO

O café é um produto resultante do beneficiamento de sementes do fruto do cafeeiro (*Coffea arabica*, *Coffea canephora*). A partir do mesmo é possível produzir uma bebida com aroma característico e efeito estimulante cujo consumo diário mundial é de aproximadamente 2 bilhões de xícaras (ICO, 2014). A Finlândia é o país com maior consumo per capita deste produto (12 kg/habitante/ano), os Estados Unidos é o principal importador (2,1 milhões de toneladas no ano 2013), enquanto que o Brasil destaca-se como líder em produção e exportação (3,2 milhões de toneladas produzidas no ano 2013) (USDA, 2013; ICO, 2014).

O aroma associado à bebida, atribuído à presença de uma grande quantidade de compostos aromáticos nas sementes *in natura* e processadas do cafeeiro, é um elemento de importância no mercado de café. Embora o aroma seja influenciado por diversas variáveis, dentre as quais se destacam a espécie de cultivar do cafeeiro, o processamento pós-colheita dos frutos e a intensidade de torrefação das sementes, para o escopo desta investigação o fator de maior interesse é o método de extração. Neste ponto cabe lembrar que a produção da bebida de café envolve essencialmente uma operação de extração sólido-líquido, onde a fase sólida são os grãos torrados e moídos, e o solvente é água líquida próxima a temperatura de ebulição a pressão atmosférica. Para propósitos industriais, a extração é uma operação de interesse quando o objetivo é a produção de café solúvel em pó ou grânulos. Neste caso, emprega-se freqüentemente a extração por percolação a altas pressões, o que mantém o solvente na fase líquida em temperaturas superiores a 100 °C, e por conseqüência favorece a remoção dos solutos. O aspecto negativo da operação convencional é que as altas temperaturas, além de contribuírem para uma maior demanda energética do processo, ocasionam perdas e transformações indesejáveis dos compostos voláteis com impacto direto na qualidade do produto final.

Técnicas alternativas têm sido extensivamente reportadas na literatura com o objetivo geral de contornar dificuldades inerentes às operações convencionais de extração sólido-líquido, como por exemplo; às tipicamente encontradas na indústria de café solúvel, relatadas anteriormente. Em particular, pode-se citar a extração assistida por micro-ondas, a extração assistida por campos elétricos pulsados, a extração assistida com ultrassom, a extração com fluidos supercríticos e a extração

com líquido pressurizado. Entretanto, um procedimento recente e inovador de remoção de solutos de matrizes vegetais que tem se destacado em termos de eficiência e tempo de extração, qualidade e estabilidade do extrato e principalmente custo de operação é a Extração com Ciclos de Compressão e Descompressão Hidrostática (ECCDH).

Neste contexto, a ECCDH apresenta-se como uma técnica promissora para substituir a extração por percolação empregada em escala industrial na produção de café solúvel. Em especial, a presente investigação visa a obtenção experimental de curvas cinéticas de remoção de solutos do café a baixas temperaturas (da ordem de 17 °C) e pressões entre aproximadamente 91,4 kPa e 338,2 kPa. Do ponto de vista prático as curvas permitem estimar o tempo necessário para atingir o equilíbrio, calcular o rendimento de extrato e a eficiência da operação de extração. Assim como evidenciado em estudos anteriores do mesmo grupo de pesquisa do autor desta dissertação (KOTOVICZ e ZANOELO, 2013; KOTOVICZ, WYPYCH e ZANOELO, 2014), espera-se que os ciclos de compressão e descompressão favoreçam a ruptura das paredes celulares, permitindo uma maior acessibilidade do solvente as regiões do grão de café ricas nos solutos. Estes experimentos também podem corroborar evidências anteriores reportadas na literatura, as quais atribuem à descompressão cíclica do sistema a formação de um fluxo convectivo no interior do sólido, o qual seria o responsável pela redução dos tempos de extração.

Além das curvas cinéticas de extração, pretende-se realizar experimentos de extração de lipídeos com dois diferentes solventes (água e clorofórmio) a fim de verificar se a técnica de extração considerada permite a remoção por arraste de compostos não solúveis, como alegado na literatura (NAVIGLIO *et al.*, 2003). O propósito da extração de lipídeos, cuja fração considerável é constituída de substâncias aromáticas, é também examinar a retenção de compostos voláteis a baixa temperatura quando comparados com extração a quente por infusão.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CAFÉ

O cafeeiro ou árvore de café é uma planta originária da Etiópia, centro da África, onde ainda hoje faz parte da vegetação natural (ABIC, 2014). Seu descobrimento se deu provavelmente ao observar os efeitos estimulantes nos animais que consumiam seus frutos ou bagas (“cerejas”) (VARNAM e SUTHERLAND, 1994; DEIBLER, ACREE e LAVIN, 1998). Foi a Arábia a responsável pela propagação da cultura do café (as primeiras plantas do café foram cultivadas no atual Iêmen no século XII). O nome café deriva da palavra árabe *qahwa*, que significa vinho, por esse motivo o café era conhecido como “vinho da Arábia” quando chegou a Europa no século XVII (DEIBLER, ACREE e LAVIN, 1998; MURTHY e NAIDU, 2012; ABIC, 2014).

Na atualidade o café é o produto alimentício mais importante no mundo, e o segundo produto em importância comercial depois do petróleo. Em torno de 60 países produzem café extensivamente, sendo a maioria países em desenvolvimento. Para alguns destes países é considerado o principal produto de exportação (DEIBLER, ACREE e LAVIN, 1998; ESQUIVEL e JIMÉNEZ, 2012; MURTHY e NAIDU, 2012; ICO, 2014).

As espécies de café mais cultivadas são: *Coffea arabica* (Arábica) e *Coffea canephora* (Var. Robusta), e em menor proporção *Coffea liberica*, *Coffea excelsa* e uma espécie híbrida chamada Arbusta (VARNAM e SUTHERLAND, 1994; DEIBLER, ACREE e LAVIN, 1998; PUERTAQUINTERO, 1999; VINCZE e VATAI, 2004; CAPRIOLI *et al.*, 2012; CAGLIANI *et al.*, 2013). Durante o ano de 2013, do total da produção mundial de café, 57,6 % correspondia a *Coffea arabica* e 42,4 % a *Coffea canephora* (USDA, 2013).

O café da espécie Arábica permite ao consumidor degustar um produto mais fino e de melhor qualidade, ao contrario do café da espécie Robusta que apresenta menor acidez, maior teor de cafeína, sabor amargo e terroso, e menor qualidade sensorial (ORMOND, DE PAULA e FILHO, 1999; CAPRIOLI *et al.*, 2012; ESQUIVEL e JIMÉNEZ, 2012; BRASIL, 2013).

O gênero *Coffea* faz parte da família *Rubiaceae* e subfamília *Cinchonoideae*, formada por árvores ou arbustos de folhas perenes, de 1 a 3 metros de altura, com flores em forma de funil e frutos ou “cerejas” contendo duas sementes, que após processadas, são conhecidas como grãos de café, como apresentado na Figura 2.1 (DEIBLER, ACREE e LAVIN, 1998; VINCZE e VATAI, 2004; MURTHY e NAIDU, 2012).

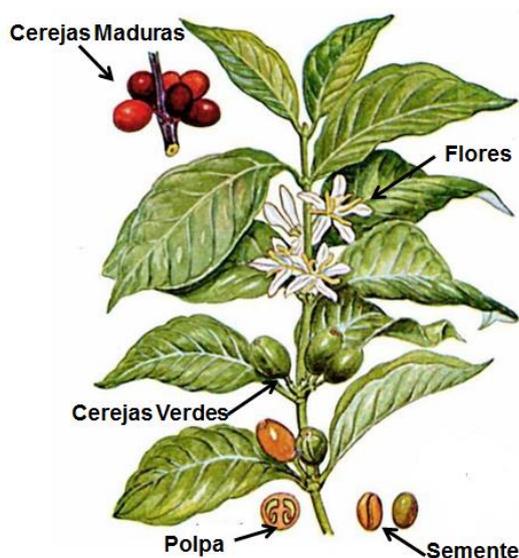


Figura 2.1: Ramo do cafeeiro com flores, frutos verdes, frutos maduros e sementes. Fonte: Adaptado de REVISTA CAFEICULTURA (2007).

O café da espécie Arábica pode ser cultivado em uma ampla zona geográfica compreendida entre os trópicos de Câncer e Capricórnio, especificamente em lugares com altitude entre 900 e 2000 metros sobre o nível do mar, e onde a temperatura ambiente esteja entre 15 e 24 °C. O plantio se faz normalmente com um espaçamento de 1,5 m entre as arvores e 2,57 m entre linhas, o que proporciona um alto rendimento e permite o acesso de tratores para fumigar. O padrão de pluviosidade ideal compreende um período de nove meses de chuvas e um período seco de três meses (as chuvas concentram a floração e posteriormente proporcionam um tempo bem definido para realizar a colheita). Entretanto, em grandes países produtores, como Quênia, Tanzânia e Colômbia, apresentam-se duas estações úmidas e duas secas, resultando em dois períodos de colheita (VARNAM e SUTHERLAND, 1994; MURTHY e NAIDU, 2012). Por outro lado, o café da espécie Robusta exige menos cuidados, é mais resistente a doenças e pode ser

cultivado em terras planas ao nível do mar com temperaturas maiores de 25 a 30 °C, facilitando a colheita mecanizada (ORMOND, DE PAULA e FILHO, 1999; CAGLIANI *et al.*, 2013).

Para conseguir um produto final de máxima qualidade, o café deve ser colhido quando as “cerejas” estão completamente maduras, devido ao fato de que os frutos verdes ou demasiadamente maduros diminuem a qualidade do sabor do produto final (MURTHY e NAIDU, 2012). Porém, no Brasil são colhidas as “cerejas” imaturas, maduras e excessivamente maduras todas juntas, pois no final da estação a colheita se realiza uma única vez e quase completamente de forma mecanizada (VARNAM e SUTHERLAND, 1994).

A importância econômica do café se deve principalmente à bebida de café, uma infusão preparada com os grãos torrados e moídos, sendo uma das bebidas mais populares do mundo, principalmente devido ao seu aroma e, quando consumida, pelo efeito fisiológico causado pela cafeína (alcalóide que aumenta o estado de alerta através da estimulação do sistema nervoso central, elevação do fluxo sanguíneo e da respiração). Este produto cresceu significativamente em importância comercial durante os últimos 150 anos (MURTHY e NAIDU, 2012; ESQUIVEL e JIMÉNEZ, 2012).

Segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA, 2013) e a Organização Internacional do café (ICO, 2014), nos últimos quatro anos, a tendência na produção de café foi ascendente (particularmente no Brasil e no Vietnã) enquanto a tendência no consumo permaneceu estável. No ano de 2013 a produção mundial de café foi de 150,5 milhões de sacas (sacas de 60 kg de café verde), 2,8 milhões a menos do que no ano 2012. O Vietnã registrou uma produção recorde de 28,5 milhões de sacas, ao passo que a produção declinou no Brasil, no México e América Central. No futuro imediato espera-se um leve aumento na produção de café no Vietnã e na Colômbia.

O consumo mundial de café no ano de 2013 foi de 144,4 milhões de sacas, 0,3 milhões a menos do que o ano 2012. Observa-se que apesar da diminuição na produção de café ter sido maior que a diminuição no consumo, a quantidade de café produzido excedeu a quantidade de café consumido. A Figura 2.2 e a Figura 2.3 apresentam respectivamente os principais países produtores e consumidores de café no mundo.

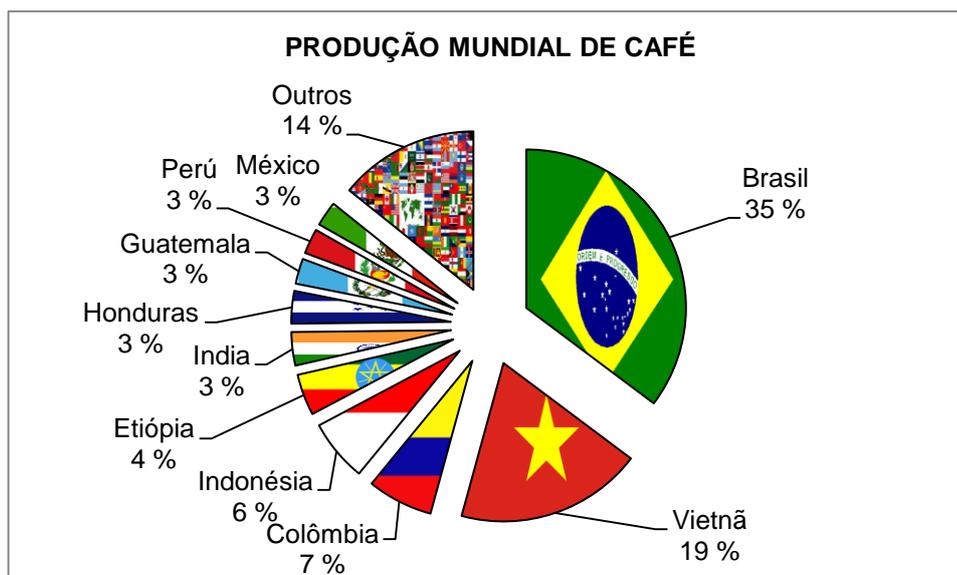


Figura 2.2: Participação por país da produção mundial de café durante o ano 2013.
Fonte: O autor com informação do USDA (2013).



Figura 2.3: Participação por país do consumo mundial de café durante o ano 2013.
Fonte: O autor com informação do USDA (2013).

As exportações de café alcançaram um valor de 102,7 milhões de sacas durante o ano 2013, sendo que os principais países exportadores correspondem a os principais produtores: o Brasil, o Vietnã e a Colômbia. Para o caso específico do café solúvel, foram exportadas 13,7 milhões de sacas equivalentes de café verde (usando o fator 2,6 para transformar a quantidade de café solúvel para a correspondente de café verde necessário na sua fabricação), este valor representa

9% do total da produção de café e 13 % das exportações e manteve-se estável durante os últimos três anos (2011, 2012 e 2013) (USDA, 2013). A Figura 2.4 apresenta os principais países exportadores de café solúvel no mundo.



Figura 2.4: Participação por país das exportações mundiais de café solúvel durante o ano 2013. Fonte: O autor com informação do USDA (2013).

Nota-se que os principais países exportadores de café solúvel não são necessariamente os mesmos principais produtores (Ex. Malásia, Equador e Tailândia), isto indica que a produção e exportação de café solúvel estão mais relacionadas com o nível de industrialização do país. A fabricação de café solúvel requer a transformação do café verde por meio de um processo industrial mais complexo que será explicado no item 2.2.2.

Como observado, o Brasil é o primeiro produtor, segundo consumidor mundial de café e o principal exportador de café solúvel, sendo responsável por mais da terceira parte da produção mundial. Portanto, o cultivo e processamento do café são de grande importância econômica no país, principalmente nos estados de Minas Gerais, São Paulo, Espírito Santo e Paraná, e em menor proporção na Bahia e Rondônia (ABIC, 2014). São cerca de 290 mil produtores, predominando pequenos produtores, em aproximadamente 1900 municípios. Além disso, a cadeia produtiva de café é responsável pela geração de mais de oito milhões de empregos no Brasil, proporcionando renda, acesso à saúde e à educação para os trabalhadores e suas famílias (BRASIL, 2013).

2.2 PROCESSAMENTO DO CAFÉ

A preparação de uma boa xícara de café requer várias etapas tecnológicas a partir do fruto do café. Inicialmente os grãos de café são isolados a partir da “cereja” no lugar de cultivo, posteriormente segue o processo industrial para produzir grãos de café torrado e moído e finalmente a bebida é obtida pela infusão destes grãos, seja em casa, para consumo direto, ou industrialmente na produção de café solúvel.

2.2.1 Processamento do Café Verde

O objetivo principal do processamento do café verde é o isolamento da semente, o que é obtido por remoção das diversas camadas que formam a “cereja” (Figura 2.5) e posterior secagem até um teor de umidade de 10 a 12 % (b. u.) (VARNAM e SUTHERLAND, 1994; MURTHY e NAIDU, 2012).

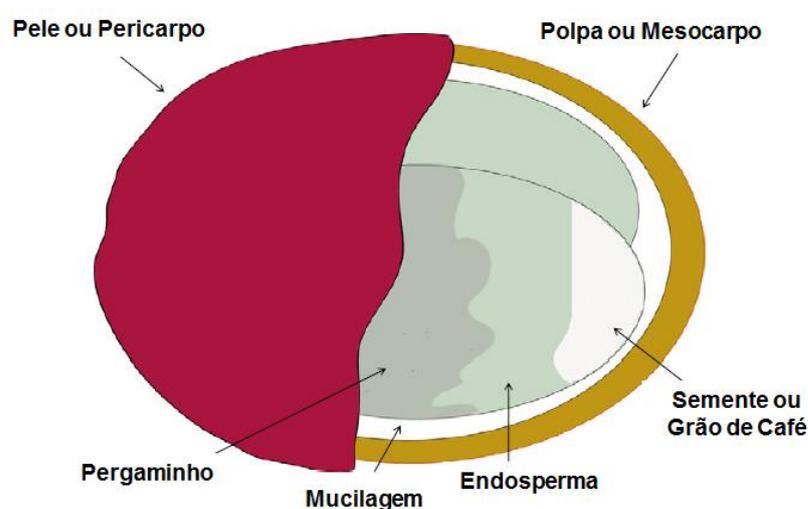


Figura 2.5: Estrutura fisiológica da “cereja” de café. Fonte: ESQUIVEL e JIMENEZ (2012).

A “cereja” de café é formada por um pericarpo exterior resistente e liso, de cor verde quando os frutos estão imaturos, mas torna-se vermelho-roxo ou vermelho escuro (em alguns genótipos, amarelos e alaranjados) quando amadurecem. O pericarpo cobre um mesocarpo amarelado, fibroso, macio e doce conhecido como polpa. Imediatamente depois, se encontra uma fina camada translúcida, incolor, viscosa e altamente hidratada conhecida como mucilagem. Em seguida, tem-se um

endocarpo amarelado comumente chamado de pergaminho, e finalmente uma camada prateada (endosperma) que cobre cada semente ou grão de café (ESQUIVEL e JIMÉNEZ, 2012).

Existem dois métodos de processamento: seco (natural) e úmido (lavagem). No processo seco as “cerejas” são colhidas e posteriormente secas, tradicionalmente no sol (12 a 15 dias), ou modernamente em secadores com ar quente. A etapa final do processamento a seco é a remoção das camadas secas (Figura 2.5).

Por outro lado, no processo úmido, após a colheita unicamente das “cerejas” maduras, ocorre a remoção mecânica da casca e da polpa do fruto. Em seguida, os grãos sem polpa passam pela etapa de fermentação, de 12 a 48 horas, onde, por ação enzimática e posterior lavagem com água, elimina-se todo fragmento de polpa ainda aderido junto com a mucilagem, resultando em grãos de café cobertos só com o pergaminho. Existe também uma forma de remoção mecânica da mucilagem onde não é mais necessária a etapa de fermentação e lavagem, porém nem todos os produtores de café possuem o equipamento necessário. Em seguida, ocorre a etapa de secagem solar ou com ar quente, para finalmente retirar o pergaminho (a remoção do endosperma é opcional e se faz normalmente na elaboração de “cafés premium”). Neste tipo de processamento obtém-se uma bebida de café com melhor qualidade e maior aceitação pelo consumidor (DEIBLER, ACREE e LAVIN, 1998; PUERTA QUINTERO, 1999; HERNANDEZ DIAZ *et al.*, 2008; MURTHY e NAIDU, 2012; ESQUIVEL e JIMENEZ, 2012).

Com exceção do Brasil, todo o café da espécie Arábica cultivado no mundo é processado por meio do método úmido, enquanto que no processamento da espécie Robusta utiliza-se comumente o método seco (VARNAM e SUTHERLAND, 1994).

2.2.2 Transformação do Café Verde em Bebida

A qualidade da bebida de café está influenciada por parâmetros como: espécie (Arábica ou Robusta), região de cultivo, condições climáticas e método de processamento (úmido ou seco) (DEIBLER, ACREE e LAVIN, 1998; COSTA FREITAS e MOSCA, 1999; BHUMIRATANA, ADHIKARI e CHAMBERS IV, 2011), além das etapas de torrefação e extração. Em particular, o café da espécie Arábica

processado pelo método úmido é altamente apreciado por ter qualidade superior e delicioso sabor (PUERTA QUINTERO, 1999; CHEONG *et al.*, 2013). A Figura 2.6 apresenta as diferentes etapas na elaboração da bebida de café e do café solúvel.

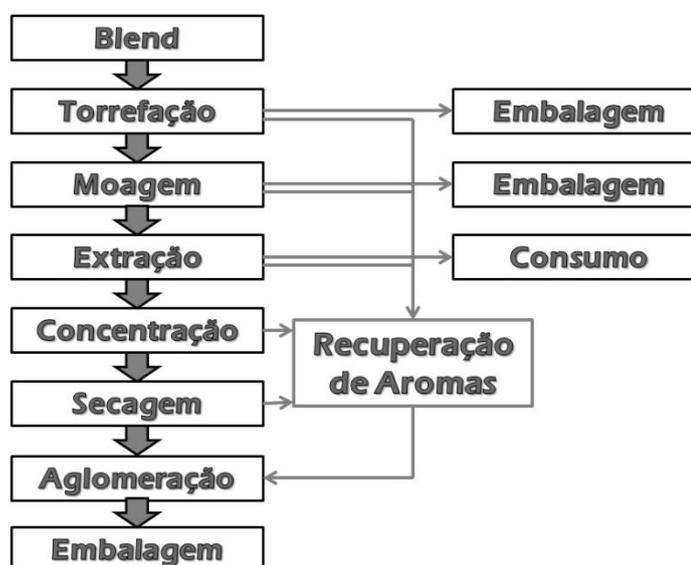


Figura 2.6: Etapas na transformação dos grãos verdes de café em bebida e na fabricação do café solúvel. Fonte: Adaptado de VARNAM e SUTHERLAND (1994).

Na etapa do “Blend”, se misturam diferentes tipos de café de acordo com o produto final que se deseja fabricar. Por exemplo, para “cafés premium” utilizam-se somente misturas de café Arábica, porém para “cafés solúveis” e “cafés econômicos”, podem-se misturar café Arábica e café Robusta ou somente utilizar Robusta (ORMOND, DE PAULA e FILHO, 1999). Em resumo, a proporção Arábica/Robusta é considerada um parâmetro importante na produção da bebida de café, pois determina a qualidade e o preço do produto final. O café Arábica é responsável pelo aroma da bebida e o café Robusta pelo corpo, sendo assim quanto maior a quantidade de arábica maior qualidade terá o produto, e conseqüentemente maior preço (DEIBLER, ACREE e LAVIN, 1998; COSTA FREITAS e MOSCA, 1999; CAGLIANI *et al.*, 2013).

As propriedades aromáticas do café só aparecem quando este é submetido a altas temperaturas durante o processo de torração ou torrefação, normalmente de 160 a 240 °C por 8 a 20 min (FABBRI *et al.*, 2011). Este processo pode ser dividido em três estágios: secagem, pirólise e resfriamento. O primeiro estágio se caracteriza pela lenta liberação de água e substâncias voláteis, quando a cor dos grãos passa

de verde a amarelo. No segundo estágio ocorre a reação de pirólise, resultando em mudanças consideráveis das propriedades físicas e químicas dos grãos. Por fim, o resfriamento é necessário para evitar a incineração dos grãos. (FRANCA, MENDONÇA e OLIVEIRA, 2005; MURTHY e NAIDU, 2012).

Industrialmente os grãos de café são torrados pela ação de uma corrente de gases quentes que passam através de um leito móvel de grãos verdes. Os tambores rotativos são os equipamentos comumente utilizados para este processo e as variáveis de operação (tempo e temperatura) são programadas dependendo do grau de torrefação desejado (FABBRI *et al.*, 2011).

Durante a torrefação iniciam-se importantes mudanças bioquímicas no grão de café, principalmente a degradação de polissacarídeos, proteínas e compostos fenólicos para substâncias de menor massa molecular que posteriormente por reações de escurecimento não enzimático (Caramelização e Reação de Maillard) desenvolvem substâncias responsáveis pela cor, sabor e aroma característicos do café torrado. O grau de torrefação determina as propriedades específicas de sabor, aroma e cor da bebida de café (COSTE, 1969; COSTA FREITAS e MOSCA, 1999; FRANCA, MENDONÇA e OLIVEIRA, 2005; ANDUEZA *et al.*, 2007; BHUMIRATANA, ADHIKARI e CHAMBERS IV, 2011; ESQUIVEL e JIMÉNEZ, 2012; CHO *et al.*, 2013), sendo a variação da cor dos grãos em função da intensidade da torrefação uma característica utilizada como um sistema simples de classificação. Os grãos de café torrados podem ser comercializados diretamente depois da embalagem (VARNAM e SUTHERLAND, 1994; ESQUIVEL e JIMÉNEZ, 2012).

A moagem do café é uma operação empregada para permitir a rápida extração do material solúvel com água quente. Por isso, o tamanho da partícula do café moído pode variar conforme o método de extração a ser aplicado e tem influência de forma indireta sobre o aroma da bebida. Industrialmente, a moagem é realizada com moinho de rolos múltiplos onde o tamanho dos grãos de café se reduz progressivamente quando passam através da série de rolos. O café torrado e moído também pode ser comercializado diretamente após a embalagem (VARNAM e SUTHERLAND, 1994; DEIBLER, ACREE e LAVIN, 1998).

A seguinte etapa na produção da bebida de café é a extração (descrita no item 2.2.3), neste ponto o produto está pronto para ser consumido, porém, na fabricação do café solúvel existem três etapas adicionais: concentração, secagem e aglomeração (VARNAM e SUTHERLAND, 1994).

A concentração se realiza para diminuir custos na posterior etapa de secagem, a operação mais empregada é a evaporação térmica, no entanto um problema importante apresentado nos evaporadores é a perda de substâncias voláteis com os consequentes efeitos adversos sobre o aroma e sabor da bebida, é por isso que na atualidade existe um interesse crescente por utilizar outras técnicas como a crio-concentração e nano-filtração, que permitem realizar a remoção de água em baixas temperaturas (VARNAM e SUTHERLAND, 1994; VINCZE e VATAI, 2004; MORENO *et al.*, 2014).

A secagem por “spray drying” é a operação mais utilizada na produção comercial de café solúvel. A bebida de café concentrada é atomizada e imediatamente secada por uma corrente de ar quente, produzindo assim o pó de café. Devido a que o pó de café apresenta baixa solubilidade, é necessária à etapa de aglomeração, esta operação consiste em molhar o pó de café com uma corrente de vapor de água (que geralmente contem os aromas recuperados nas etapas de torrefação, moagem, extração, concentração e secagem) transformando o café solúvel em grânulos que permitem a sua dissolução instantânea (VARNAM e SUTHERLAND, 1994). Com esta técnica de secagem inevitavelmente são perdidos compostos voláteis que fazem parte do aroma, por esta razão a liofilização é a técnica escolhida na elaboração de café solúvel de alta qualidade. Neste caso o extrato concentrado de café é congelado e desidratado por sublimação da água pela aplicação de vácuo. Outra técnica alternativa para conseguir uma menor perda de aromas durante a secagem é a “Spray Freeze Drying” (VARNAM e SUTHERLAND, 1994; MACLEOD *et al.*, 2006; PADMA-ISHWARYA e ANANDHARAMAKRISHNAN, 2015). Uma vez terminadas as etapas de secagem e aglomeração, o café solúvel está pronto para ser embalado e comercializado.

2.2.3 Operação de Extração na Indústria do Café

A etapa final na obtenção da bebida do café é a extração do material solúvel a partir dos grãos torrados e moídos. A extração sólido-líquido é um processo físico-químico que consiste em uma série de etapas cujo resultado é a transferência de massa dos compostos de uma fase sólida para uma fase líquida. O rendimento da extração aumenta com o incremento da temperatura do solvente e a diminuição do

tamanho de partícula, e diminui com o aumento da intensidade da torrefação e com o aumento da relação café moído/solvente, enquanto que o efeito da agitação é mínimo. A composição do extrato está diretamente relacionada com os mesmos fatores que afetam o rendimento da extração, principalmente a temperatura do solvente e o tamanho da partícula (COSTE, 1969; VARNAM e SUTHERLAND, 1994). Em quaisquer das condições de processamento utilizadas comercialmente, só uma pequena parte do óleo do café passa para o extrato, acarretando na perda dos compostos voláteis presentes no óleo e, portanto diminuindo a qualidade do aroma da bebida de café (VARNAM e SUTHERLAND, 1994; BUDRYN *et al.*, 2012). Do mesmo modo que o grau de torrefação, o método de extração também tem influência direta na qualidade sensorial da bebida de café (DEIBLER, ACREE e LAVIN, 1998; BHUMIRATANA, ADHIKARI e CHAMBERS IV, 2011).

A extração do café pode ser realizada de forma caseira para consumo direto ou industrial na fabricação de café solúvel. Para preparar café em uma cafeteira empregam-se, por exemplo, por litro de água, 50 g de café para café normal, 100 g para café mocca e 150 g para café expresso italiano. Dependendo do grau de moagem e tipo de preparação é extraído entre 18 e 35 % do café torrado e moído, sendo uma extração de 22 % suficiente para conseguir uma bebida com boas características sensoriais (COSTE, 1969; BELITZ e GROSCH, 1992; CHO *et al.*, 2013). A bebida de café pode ser preparada de forma caseira por diversas técnicas, sendo que todas elas envolvem café torrado e moído e água quente (ESQUIVEL e JIMÉNEZ, 2012). As técnicas mais utilizadas são: o café turco, o café filtro e o café expresso.

O café turco é um método de preparação desenvolvido na Turquia quando o café chegou a Constantinopla (atual Istambul) no século XV. Neste método os grãos de café finamente moídos são cozidos em água usualmente com açúcar, deixando ferver três vezes para finalmente filtrar (ZHANG, LINFORTH e FISK, 2012; MURTHY e NAIDU, 2012).

O café filtro é o método mais tradicional de preparação da bebida de café em casa, consiste em passar água fervendo por um filtro contendo o café torrado e moído, este processo leva de 2 a 10 min dependendo da cafeteira utilizada (DEIBLER, ACREE e LAVIN, 1998; CHO *et al.*, 2013).

O café expresso se prepara por percolação usando um equipamento especial chamado máquina de café expresso. A máquina de café expresso mais comum

opera com uma bomba que fornece um fluxo contínuo de água a pressão de 9 ± 2 bar e temperatura de 90 ± 5 °C (Ideal 92 °C), que passa por um leito de café torrado e moído durante 30 ± 5 segundos. O café expresso é uma das formas regulares de consumo de café com maior qualidade sensorial, pois possui um particular sabor e creme (camada de óleos em emulsão em forma de espuma coloidal flutuante na superfície do líquido) (DEIBLER, ACREE e LAVIN, 1998; ANDUEZA *et al.*, 2007; NAVARINI *et al.*, 2009; CAPRIOLI *et al.*, 2012; PARENTI, *et al.*, 2014).

Por outro lado, a extração industrial de café é realizada por dois métodos. O primeiro consiste no contato livre do café torrado e moído com água quente em tanques pressurizados. Inicialmente este procedimento era realizado com água a 100 °C e obtinham-se rendimentos de 25 a 30 % e um produto final com aroma escasso (VARNAM e SUTHERLAND, 1994; IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2003). O segundo método é a percolação, esta técnica foi desenvolvida para melhorar a eficácia da extração. Os percoladores são tanques verticais que contêm o leito de café torrado e moído, por onde circula água quente a temperaturas entre 175 e 200 °C com pressão suficiente para mantê-la em estado líquido, e conseqüentemente favorecer a solubilidade dos compostos do café em água (VARNAM e SUTHERLAND, 1994; BERK, 2013). Na percolação, para minimizar as perdas de aroma do café, a extração é realizada em duas etapas: primeiro utiliza-se temperatura menor para obter um extrato que contém a maior parte dos aromas, depois se mistura com um segundo extrato obtido sob condições mais drásticas e submetido à concentração. Além disso, durante a extração também podem ser obtidos concentrados de aromas por destilação que posteriormente são adicionados ao café solúvel na etapa de aglomeração (BELITZ e GROSCH, 1992).

O aumento da temperatura favorece a hidrólise de carboidratos insolúveis, que deste modo se tornam solúveis, aumentando o teor de sólidos solúveis na solução final (IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2003), alcançando rendimentos entre 36 e 46 % (BELITZ e GROSCH, 1992). No entanto, temperaturas muito elevadas podem hidrolisar substâncias que conferem aromas e sabores indesejáveis ao extrato (IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2003). O tempo de extração por percolação é de 15 a 30 min (DEIBLER, ACREE e LAVIN, 1998). O licor aquoso de café obtido industrialmente também pode ser envasado e comercializado. Este produto é

consumido em alguns países como Japão e Taiwan, em muitas preparações como: Cappuccino, Latte, Mocha, com açúcar e leite, etc. (SOPELANA *et al.*, 2013).

Um aspecto relevante a ser destacado é que todos os métodos de extração mencionados implicam na utilização do solvente a altas temperaturas, o que pode resultar na perda de compostos voláteis e conseqüente diminuição da qualidade da bebida. (ZUIM *et al.*, 2011).

2.2.4 Óleo do Café

Durante a torrefação ocorrem importantes mudanças na composição química do café, sendo a etapa mais importante no desenvolvimento do aroma. Além disso, as altas temperaturas provocam desidratação fazendo com que a proporção do óleo presente aumente e seja visível na superfície, conferindo a aparência brilhante característica do café torrado. Este material oleoso atua como fixador de aromas e facilita a posterior moagem (COSTE, 1969).

O óleo do café representa de 8 a 20 % da massa do grão torrado, dependendo do tipo de cultivar (BELITZ e GROSCH, 1992; DEIBLER, ACREE e LAVIN, 1998; AL-HAMMANRE *et al.*, 2012; ESQUIVEL e JIMÉNEZ, 2012; BUDRYN *et al.*, 2012). Por exemplo, nos casos dos cafés Robusta e Arábica o teor de óleo é da ordem de 10 % e 15 %, respectivamente (BARBOSA *et al.*, 2014). A composição do óleo do café é similar à de outros óleos vegetais comestíveis, composto principalmente por triglicerídeos de ácidos graxos insaturados (75 - 78 %), é líquido a temperatura ambiente e apresenta uma grande porção de material insaponificável (14 - 15 %) (LÓPEZ FONTAL, 2007; DEIBLER, ACREE e LAVIN, 1998; DE AZEVEDO *et al.*, 2008; BARBOSA *et al.*, 2014). Dentro desta porção insaponificável encontram-se substâncias de estrutura química diterpénica, o cafestol e o kahweol, conhecidos por seu efeito fisiológico em benefício da saúde e cuja presença na bebida de café depende do grau de torrefação e o método de extração (DE AZEVEDO *et al.*, 2008; ZHANG, LINFORTH e FISK, 2012; BARBOSA *et al.*, 2014; TSUKUI *et al.*, 2014). O óleo de café torrado é muito utilizado como fonte de sabor e aroma em produtos alimentícios (ARAÚJO e SANDI, 2006; DE AZEVEDO *et al.*, 2008) e como ingrediente umectante na elaboração de cosméticos (RIBEIRO *et al.*, 2013).

Uma das operações utilizadas na recuperação de aromas no processamento do café solúvel é a separação do óleo por prensagem após a torrefação, adicionando-o posteriormente na etapa final de aglomeração. Durante este processo, parte significativa do conteúdo volátil do café separa-se junto com o óleo resultando em um produto com elevada carga aromática e excelentes características sensoriais (LÓPEZ 0046ONTAL, 2007). O óleo de café também é obtido a partir da borra resultante do processo de extração, esta recuperação se faz por extrusão deste resíduo e o óleo separado é adicionado por atomização ao café solúvel antes da embalagem (VINCZE e VATAI, 2004; BUDRYN *et al.*, 2012). Extração com fluidos supercríticos também foi estudada na refinação do óleo de café verde obtido por prensagem (DE AZEVEDO *et al.*, 2008) e na extração de óleo e diterpenos a partir da borra do café (COUTO *et al.*, 2009; BARBOSA *et al.*, 2014).

2.2.5 Outras Aplicações do Café

Além da bebida, o café também pode ser utilizado como matéria-prima na fabricação de outros produtos. Por exemplo, como aromatizante na fabricação de sobremesas, sorvetes e bolos. O extrato de café concentrado é utilizado para produzir licor de café e na elaboração de outras bebidas. A cafeína também pode ser extraída e utilizada como ingrediente de bebidas energéticas e medicamentos (ESQUIVEL e JIMÉNEZ, 2012; SERESHTI e SAMADI, 2014).

O sabor adstringente característico do café se deve à presença de compostos fenólicos, por isso o café e os resíduos de seu processo, constituem uma boa fonte para a extração destas substâncias, conhecidas por serem antioxidantes naturais (CONTINI *et al.*, 2012; ESQUIVEL e JIMÉNEZ, 2012; VILLANUEVA BERMEJO *et al.*, 2013). Outros compostos antioxidantes presentes no café são a cafeína, ácido clorogênico e os produtos da reação de Maillard (melanoidinas) (CHO *et al.*, 2013).

O uso de óleo de café na indústria de alimentos e de medicamentos vem crescendo nos últimos anos (OLIVEIRA *et al.*, 2006). O óleo do café verde obtido por prensagem mecânica, extração com solventes ou extração com fluidos supercríticos, é industrialmente empregado na fabricação de cosméticos e, devido a suas propriedades umectantes, também é utilizado na fabricação de protetores solares (ARAUJO e SANDI, 2006; ESQUIVEL e JIMÉNEZ, 2012; VILLANUEVA BERMEJO

et al., 2013; RIBEIRO *et al.*, 2013). O Cafestol e o Kaweol, diterpenos presentes na fração insaponificável do óleo do café e que são conhecidos por seu efeito anti-carcinogênico, podem ser extraídos a partir dos grãos verdes e dos grãos torrados e utilizados na fabricação de medicamentos (ARAUJO e SANDI, 2006).

Finalmente, os grãos de café defeituosos que não são utilizados para produzir bebida de café, podem ser empregados como matéria-prima na produção de biodiesel (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

2.3 EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

A extração sólido-líquido (ESL), também conhecida como lixiviação, é um processo de separação de um ou vários compostos presentes em uma matriz sólida e que são solúveis em um determinado solvente (WANKAT, 2007; MILIĆ *et al.*, 2013). Alguns exemplos da aplicação desta operação são: extração de sal a partir de rochas usando água como solvente, extração de café solúvel a partir de grãos de café torrados e moídos, extração de óleos comestíveis a partir de sementes oleaginosas com solventes orgânicos, etc. (TZIA, IADAKIS e AGUILERA, 2003; TOLEDO, 2007; WANKAT, 2007; NAVIGLIO e FERRARA, 2008).

O mecanismo da ESL (Figura 2.7) envolve o umedecimento da superfície do sólido com o solvente, penetração do solvente no interior do sólido, solubilização das substâncias extraíveis, transporte dos solutos do interior para a superfície do sólido e dispersão dos solutos no solvente circundante às partículas sólidas por difusão e agitação. (TZIA, IADAKIS e AGUILERA, 2003; BERK, 2013).

O rendimento da ESL é influenciado por muitos fatores: a utilização de alta temperatura melhora o rendimento da extração, pois aumenta a solubilidade dos solutos e diminui a viscosidade do solvente, permitindo uma maior penetração; a alta pressão normalmente é requerida quando se aplica alta temperatura para manter o solvente em estado líquido; o rendimento da extração aumenta quando o tamanho de partícula diminui, pois a redução de tamanho facilita a transferência de massa interna (reduzindo a distância até a superfície) e externa (incrementando a área de contato com o solvente); a agitação acelera a transferência de massa externa; a aplicação de ultrassom facilita a saída de solutos intracelulares devido à ruptura da parede celular; aplicação de pulsos elétricos é recomendada para abrir os poros das

membranas celulares e facilitar a extração de solutos intracelulares; etc. (BERK, 2013; MAHNIC-KALAMIZA e VOROBIEV, 2014).

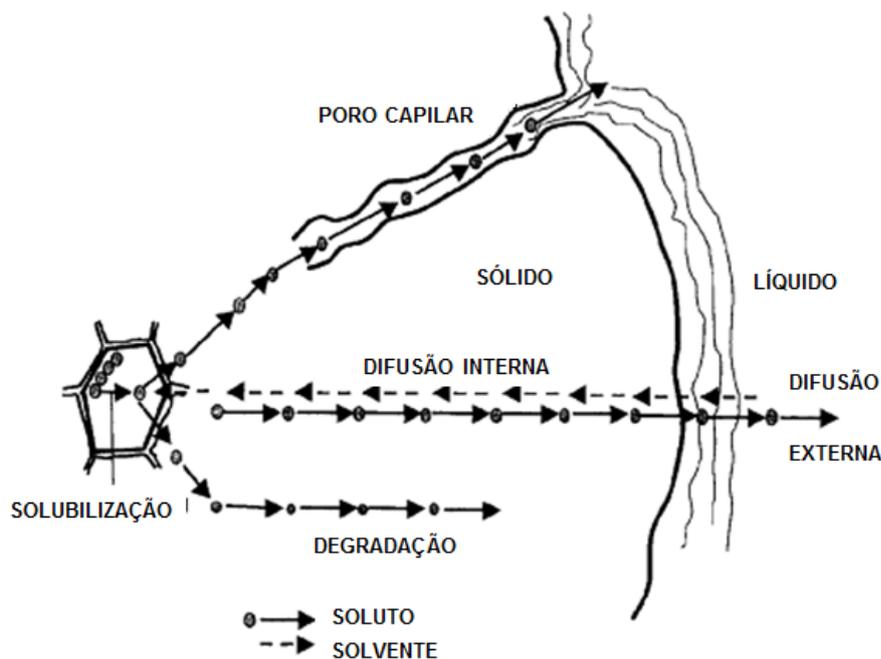


Figura 2.7: Esquema das principais etapas da extração sólido-líquido. Fonte: TZIA, IADAKIS e AGUILERA (2003).

A manipulação das variáveis mencionadas é o fundamento do desenvolvimento das técnicas de extração, porém algumas delas são oriundas de experimentações empíricas e, portanto conhecidas como técnicas clássicas (prensagem, maceração, percolação, arraste de vapor e extração soxhlet). As técnicas modernas são produto dos avanços dos métodos convencionais de extração ou da aplicação de novas tecnologias (fluidos supercríticos, ultrassom, micro-ondas, pulsos elétricos, líquidos pressurizados).

2.3.1 Técnicas de ESL

Na Tabela 2.1 são apresentadas as técnicas de ESL mais utilizadas em escala de laboratório, a título investigativo e na indústria de alimentos. As técnicas clássicas de extração, embora sejam as mais utilizadas, apresentam várias desvantagens, dentro das quais se destacam: o longo tempo de extração

(Maceração, ESx e EAV), o menor rendimento (Maceração e Prensagem), a impureza do extrato (Prensagem), e a necessidade de grandes quantidades de solvente (ESx). Devido a estas limitações é que estes métodos tendem a aumentar a temperatura (Infusão, Percolação, ESx e EAV), pois desta forma podem ser alcançados maiores rendimentos em tempos mais curtos, ainda que isto resulte na diminuição da qualidade do extrato. O baixo custo de operação dos equipamentos constitui a maior vantagem destas técnicas, pois elas estão baseadas em tecnologias pouco complexas e acessíveis, facilitando assim aplicações em escala industrial (ver referências da Tabela 2.1).

As técnicas modernas foram desenvolvidas na expectativa de se obter melhores resultados em termos de qualidade do extrato e custo operacional. Sendo que com todas elas é possível conseguir maiores rendimentos em menores tempos de extração. Técnicas como a EAU e a EACEP evitam o aumento da temperatura sendo isto muito desejável para conservar a qualidade do extrato. Contudo, o alto custo dos equipamentos e a difícil otimização a escala industrial, constituem as principais desvantagens das técnicas modernas de extração, isto devido a que são tecnologias emergentes e a variáveis críticas como a alta pressão; atualmente se limitam a escala de laboratório ou piloto (ver referências da Tabela 2.1).

Algumas das técnicas de ESL mencionadas na Tabela 2.1 são utilizadas no processo tecnológico da bebida de café assim como no aproveitamento dos resíduos gerados na indústria do café. Alguns exemplos destas aplicações são: elaboração da bebida de café por infusão (VARNAM e SUTHERLAND, 1994), produção de café expresso e café solúvel por percolação (VARNAM e SUTHERLAND, 1994; BERK, 2013; PARENTI, *et al.*, 2014), descafeinização do café por extração com solventes orgânicos (Benzeno, Clorofórmio, Tricloroetileno e Acetato de Etila) ou por EFS com dióxido de carbono (VILLANUEVA BERMEJO *et al.*, 2013) e extração de óleo de café por prensagem (VINCZE e VATAI, 2004; LÓPEZ FONTAL, 2007), EFS (ARAUJO e SANDI, 2006; DE AZEVEDO *et al.*, 2008; COUTO *et al.*, 2009; BARBOSA *et al.*, 2014) ou EAM (TSUKUI *et al.*, 2014).

Tabela 2.1: Técnicas de ESL usadas em pesquisas e na indústria de alimentos. Continua.

Método de ESL	Descrição	Escala / Exemplo / Variáveis Importantes	Vantagens	Desvantagens	Referências
Técnicas Clássicas					
Prensagem	Extração de líquidos mediante aplicação de alta pressão sobre a matriz sólida. Os compostos de interesse são liberados pela ruptura dos tecidos vegetais.	Industrial / Extração de óleo a partir de sementes oleaginosas / Pressão e Teor de Umidade.	Processo mecânico que não requer o uso de solvente nem de altas temperaturas.	Apresenta menor rendimento e requer etapas posteriores de purificação do extrato.	MAHNIC-KALAMIZA e VOROBIEV, 2014; NAVIGLIO e FERRARA, 2008; MARTÍNEZ, MATTEA e MAESTRI, 2008.
Maceração	Matriz sólida em contato direto com o solvente. A extração está dada pela transferência de massa por difusão até alcançar o equilíbrio.	Industrial e Laboratório / Extração de produtos fito terapêuticos a partir de plantas medicinais / Tempo	Fácil operação, conserva a qualidade do extrato.	É um processo bastante longo que requer dias ou até semanas para se completar. Extração incompleta.	NAVIGLIO <i>et al.</i> , 2007;
Infusão	É uma variante da Maceração onde por aumento da temperatura do solvente se consegue diminuir o tempo de extração.	Laboratório ou Caseira / Elaboração de Chá / Temperatura	Tempo de extração menor quando comparado com a Maceração	As altas temperaturas podem degradar substâncias termo lábeis diminuindo a qualidade do extrato	SHARAPIN, 2000; NAVIGLIO e FERRARA, 2008.
Percolação	Passagem do solvente através de um leito de material sólido, o solvente deve ser recirculado até conseguir a extração completa de todos os solutos.	Industrial / Fabricação de café solúvel / Pressão e Temperatura	Extração completa de todo o material extraível.	Condições drásticas de extração e alto custo de operação.	SHARAPIN, 2000; NAVIGLIO <i>et al.</i> , 2007; NAVIGLIO e FERRARA, 2008
Extração por Arraste de Vapor (EAV)	Extração das substâncias voláteis e insolúveis em água, presentes na matriz sólida por meio de uma corrente de vapor e posterior separação por diferença de densidade.	Industrial e Laboratório / Extração de Óleos essenciais / Temperatura e Tempo	Possibilidade de extrair substâncias insolúveis com água sem usar solventes orgânicos.	Longo tempo de extração e alta temperatura.	CHARLES e SIMON, 1990; NAVIGLIO <i>et al.</i> , 2007; NAVIGLIO e FERRARA, 2008.

Tabela 2.1: Técnicas de ESL usadas em pesquisas e na indústria de alimentos. Continuação.

Método de ESL	Descrição	Escala / Exemplo / Variáveis Importantes	Vantagens	Desvantagens	Referências
Extração Soxhlet (ESx)	Extração de compostos presentes em matrizes sólidas usando solventes orgânicos. Realiza-se em ciclos onde o solvente se evapora e recircula até conseguir a extração exaustiva.	Laboratório / Determinação de Lipídeos / Temperatura de ebulição do solvente e Afinidade dos solutos pelo solvente.	Efetiva recuperação do solvente e pureza do extrato.	Longo tempo de extração, alta temperatura e o uso de grandes volumes de solventes orgânicos.	DEAN, 2009; CRESPO e YUSTY, 2006; VIROT <i>et al.</i> , 2007; RODRÍGUEZ-SOLANA <i>et al.</i> , 2014.
Técnicas Modernas					
Extração com Fluidos Supercríticos (EFS)	Solvatação dos compostos de interesse em um solvente mantido acima da sua pressão e temperatura crítica, o solvente se recupera imediatamente quando o sistema volta nas condições atmosféricas.	Laboratório / Extração de Cafeína / Pressão e Temperatura Crítica do solvente.	Curto tempo de extração, baixa quantidade de solvente, ambientalmente benigna, fácil recuperação do solvente.	Alto custo do equipamento e operação, difícil otimização.	BORGES <i>et al.</i> , 2012; BERK, 2013; DE AZEVEDO <i>et al.</i> , 2008; CRESPO e YUSTY, 2006; TELLO, VIGUERA e CALVO, 2011; COUTO <i>et al.</i> , 2009; BARBOSA <i>et al.</i> , 2014.
Extração Assistida por Ultrassom (EAU)	As ondas de ultrassom geram bolhas de cavitação que quando colapsam facilitam a destruição da superfície do sólido. Entretanto, na fase líquida gera-se micro turbulência proporcionando um efeito mecânico que permite uma maior penetração do solvente dentro do material sólido.	Laboratório / Maceração assistida por ultrassom / Frequência dos ultrassons.	Menor tempo de extração, alto rendimento, não requer o aumento da temperatura e facilidade do controle dos parâmetros de processo.	Não tem aplicações industriais.	TAO, ZHANG e SUN, 2014; MILIĆ <i>et al.</i> , 2013; RATHOD e RATHOD, 2014; NAVIGLIO e FERRARA, 2008.

Tabela 2.1: Técnicas de ESL usadas em pesquisas e na indústria de alimentos. Conclusão.

Método de ESL	Descrição	Escala / Exemplo / Variáveis Importantes	Vantagens	Desvantagens	Referências
Extração Assistida por Micro-ondas (EAM)	As micro-ondas penetram dentro da matriz sólida gerando calor no interior das células, ocasionando a destruição da estrutura celular dos tecidos vegetais resultando na extração mais eficiente dos compostos intracelulares.	Laboratório / ESx assistida por micro-ondas / Temperatura	Menor tempo de extração, maior rendimento, em alguns casos não precisa de solvente (ex. Extração de óleos essenciais).	Não tem aplicações industriais.	XIE <i>et al.</i> , 2014; TAGHVAEI <i>et al.</i> , 2014; TSUKUI <i>et al.</i> , 2014.
Extração Assistida por Campos Elétricos Pulsados (EACEP)	Os campos elétricos pulsados aumentam o tamanho dos poros da membrana celular, incrementando as taxas e os rendimentos de extração.	Laboratório / Maceração assistida por campos elétricos pulsados / Intensidade do campo elétrico.	Menor tempo de extração, maior rendimento, não requer o aumento da temperatura e evita a destruição da estrutura celular da matriz sólida.	Não tem aplicações industriais.	LÓPEZ <i>et al.</i> , 2009; LUENGO, ÁLVAREZ e RASO, 2013; MAHNIC-KALAMIZA e VOROBIEV, 2014.
Extração Acelerada com Solvente (EAS) ou Extração com Líquidos Pressurizados	Modificação da ESx, onde, por aplicação de alta pressão, o solvente permanece em estado líquido em temperaturas maiores, aumentando assim a cinética da extração.	Laboratório / Mesmas aplicações da ESx / Pressão e Temperatura	Menor tempo de extração, maior rendimento, menor quantidade e maior seletividade do solvente, o extrato também permanece líquido e, portanto se evita a perda de substâncias voláteis.	Maior custo de operação, não tem aplicações industriais.	NAVIGLIO <i>et al.</i> , 2007; NAVIGLIO e FERRARA, 2008; BORGES <i>et al.</i> , 2012; RODRÍGUEZ-SOLANA <i>et al.</i> , 2014

2.3.2 Extratores Industriais

Antes de alimentar um equipamento de ESL a nível industrial, costuma-se submeter a matriz sólida a pré-tratamentos com o objetivo de diminuir o tempo de extração. O mais comum é a redução de tamanho, a qual permite conseguir uma maior área de contato com o solvente e facilita o transporte de solutos do interior da partícula sólida para a fase líquida (McCABE, SMITH e HARRIOTT, 1993; SEADER, HENLEY e ROPER, 2011).

O método para colocar em contato o sólido com o solvente pode ser por percolação do solvente através de um leito de sólidos ou por imersão do sólido no solvente seguida da agitação da mistura (SEADER, HENLEY e ROPER, 2011). Os equipamentos industriais estão desenhados para processamento por lotes com leito de sólidos fixo e um único estágio de solvente, por lotes com leito fixo e vários estágios, por lotes com leito móvel e vários estágios e contínuo em contracorrente. Em qualquer caso um extrator deve ser eficiente, a fim de minimizar a necessidade de solvente, visto o elevado custo do solvente virgem ou de recuperação (IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2003; TOLEDO, 2007; SEADER, HENLEY e ROPER, 2011).

O processamento por lotes e imersão é conveniente quando as partículas do sólido são muito finas, realiza-se em um tanque cilíndrico onde se coloca o sólido e o solvente sob agitação por corrente de ar (bolhas) (SEADER, HENLEY e ROPER, 2011). Quando os sólidos são demasiadamente grosseiros para serem facilmente suspensos por imersão, pode ser utilizada a extração por percolação. Neste caso também se emprega um recipiente cilíndrico, porém o solvente é bombeado através do leito de sólidos contido no tanque, extraíndo os solutos até atingir o equilíbrio. Para alcançar a máxima concentração de soluto uma série de tanques (bateria) é disposta em arranjo contracorrente (Figura 2.8). Na extração por percolação proposta por James Shanks em 1841 os tanques estão conectados por tubulações, trocadores de calor e bombas, operando de forma que o leito de sólidos esteja sempre em contato com solvente fresco e na mesma temperatura. Neste caso a ESL é por lotes com respeito ao sólido e contínua com respeito ao solvente e o extrato, um exemplo de aplicação industrial é a extração de café (TOLEDO, 2007; SEADER, HENLEY e ROPER, 2011).

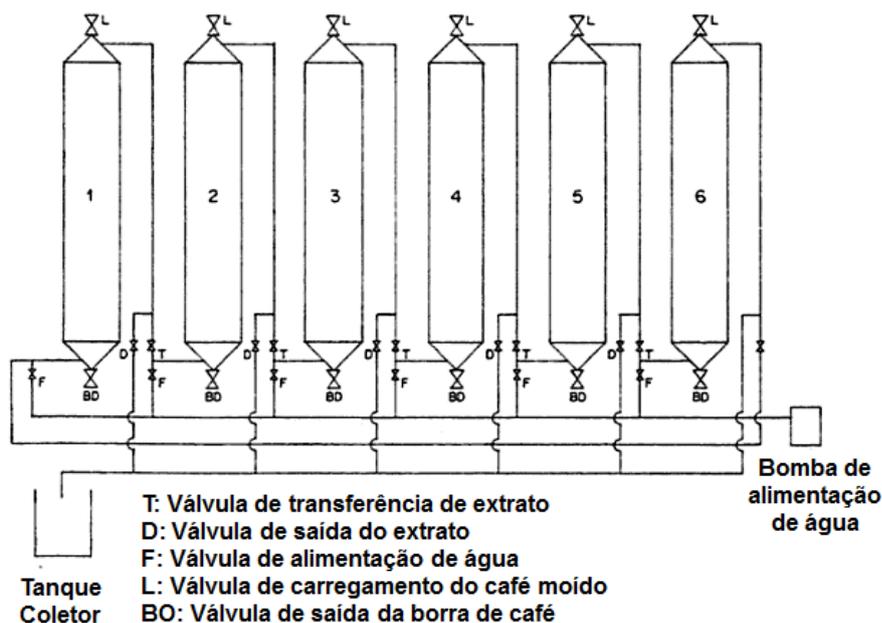


Figura 2.8: Esquema de uma bateria de percolação de seis tanques usada na extração de café. Fonte: ROUSSEAU (1987).

A extração de óleo a partir de sementes oleaginosas é o exemplo mais comum do uso de extratores por lotes com vários estágios de solvente. A Figura 2.9 apresenta um tipo de extrator (Bollman) onde as sementes oleaginosas são colocadas dentro de cestas com fundo perfurado movimentando-se através de um circuito vertical acionado por motores e cadeias, o solvente infiltra-se de uma cesta para outra e quando a cesta chega ao topo do extrator é invertida para deixar os sólidos extraídos e ser preenchida com sólidos frescos. Neste caso tanto os sólidos como o solvente são recirculados até extração exaustiva (McCABE, SMITH e HARRIOTT, 1993; SEADER, HENLEY e ROPER, 2011).

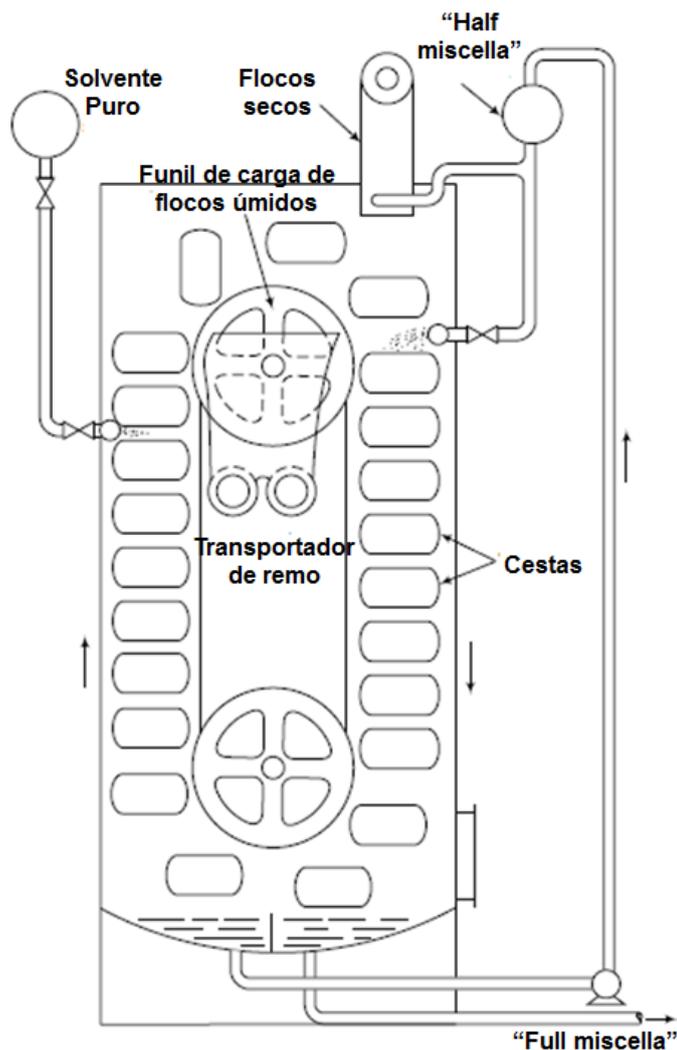


Figura 2.9: Esquema de um extrator Bollman com transportador de cestas vertical.
 Fonte: SEADER, HENLEY e ROPER (2011).

Outro exemplo deste tipo de extratores é o que se assemelha a um carrossel (Figura 2.10), neste sistema dois tanques cilíndricos são colocados um acima do outro, o tanque superior gira enquanto que o tanque inferior é estacionário, e estão separados em compartimentos. Os compartimentos do tanque superior estão equipados com um fundo falso oscilante para reter os sólidos, enquanto que o solvente é bombeado e adicionado por spray. A "miscella" (solvente + extrato) obtida em um compartimento é utilizada como solvente no seguinte, quando se completa o ciclo de extração, o fundo falso oscila e deixa cair os sólidos para o tanque inferior onde um transportador de parafuso separa os sólidos esgotados e a "miscella" final e levada ao processo de remoção do solvente (ROUSSEAU 1987; IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2003; TOLEDO, 2007).

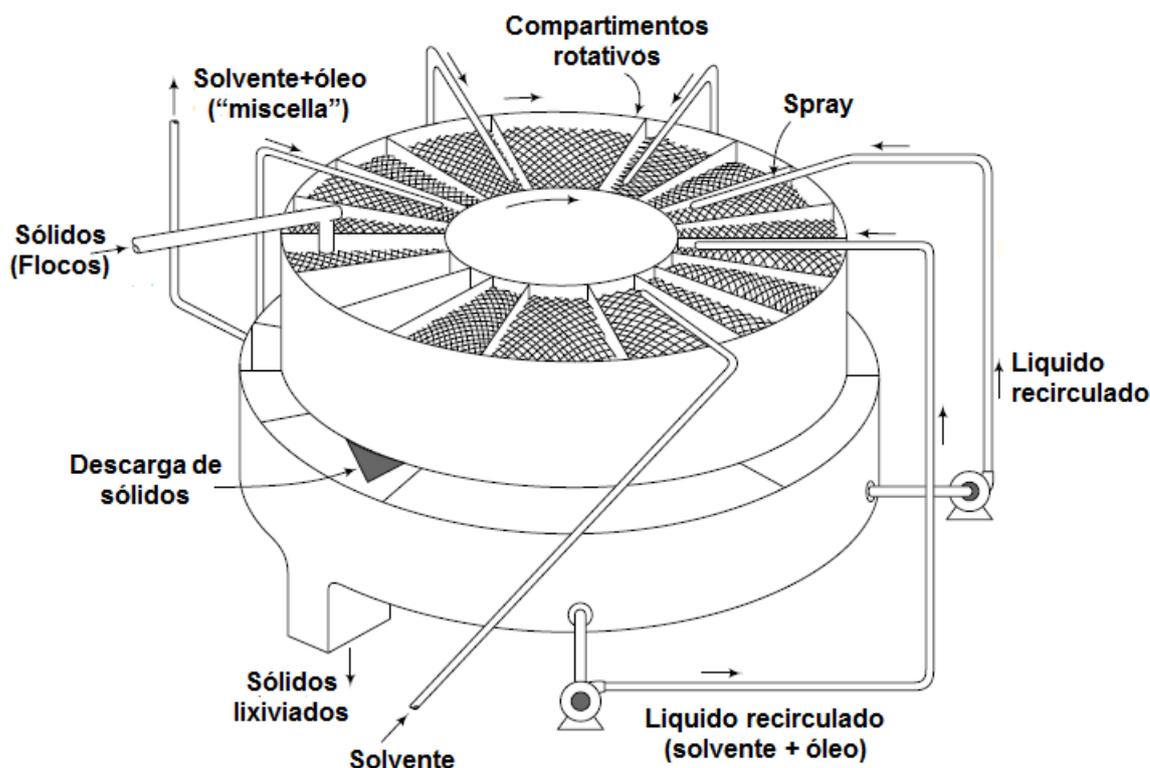


Figura 2.10: Esquema do extrator por lotes com vários estágios tipo "carrossel".
Fonte: SEADER, HENLEY e ROPER (2011).

Quando a ESL é realizada em grande escala, é preferível usar um dispositivo de extração que opere com um fluxo contínuo de ambos o sólido e o solvente. A forma mais simples deste tipo de extratores é um transportador de parafuso inclinado (Figura 2.11). Inicialmente o extrator é preenchido com solvente na extremidade inferior onde também são colocados os sólidos. O parafuso move os sólidos para cima através do solvente, posteriormente solvente fresco é introduzido pela extremidade superior movendo-se em contracorrente com o fluxo de sólidos. Finalmente o solvente rico em solutos é recolhido na extremidade inferior e os sólidos esgotados na extremidade superior. De forma análoga às baterias de percolação, os extratores de parafuso também podem-se acoplar em serie para melhorar o processo de extração industrial (TOLEDO, 2007)

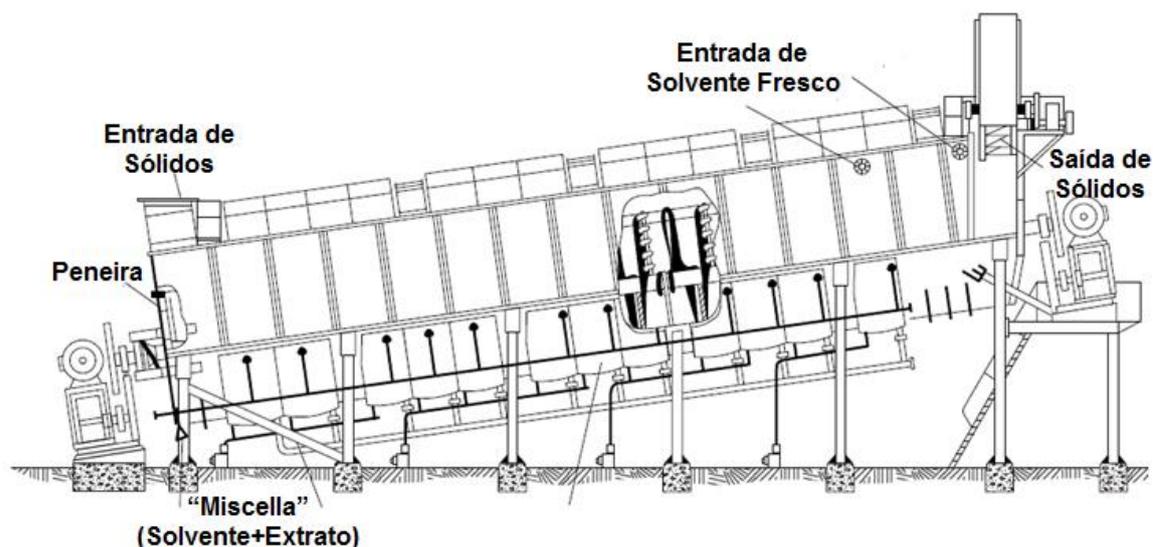


Figura 2.11: Esquema de um extrator inclinado de duplo parafuso. Fonte: SEADER, HENLEY e ROPER (2011).

Em geral, os extratores industriais estão baseados em técnicas clássicas de ESL, como a maceração e a percolação, sendo os extratores em contracorrente contínuos os mais eficientes por conseguir o esgotamento da matriz sólida. Porém, estes equipamentos apresentam as principais desvantagens mencionadas na Tabela 2.1, como a necessidade de alta temperatura, o uso de grandes quantidades de solvente e o longo tempo de extração. A literatura não reporta equipamentos de grande escala para técnicas de extração modernas, no entanto a tendência é conseguir aplicações industriais para estes métodos, sendo a EAU a mais promissória por ser de fácil operação e relativo baixo custo e a extração com líquidos pressurizados a mais factível de se adaptar aos equipamentos já existentes.

2.4 EXTRAÇÃO COM CICLOS DE COMPRESSÃO E DESCOMPRESSÃO HIDROSTÁTICA.

A extração com ciclos de compressão e descompressão hidrostática (ECCDH) é uma nova técnica de ESL desenvolvida e patenteada por NAVIGLIO (2000). O método é inovador (NAVIGLIO, 2003), pois não requer aumento de temperatura nem aplicação de tecnologias complexas (ex. sondas de ultrassom, micro-ondas e campos elétricos pulsados), para conseguir bons rendimentos de extração.

A ECCDH consiste na geração de um gradiente de pressão negativa entre o exterior e o interior da matriz sólida (Fase estática), seguida de uma repentina restauração das condições iniciais (Fase dinâmica), induzindo à extração forçada dos compostos solubilizados. A fase dinâmica também cria um efeito de agitação que permite a mistura completa dos compostos extraídos com o solvente, evitando a saturação de solutos na superfície do sólido (NAVIGLIO, 2003; NAVIGLIO *et al.*, 2007; NAVIGLIO *et al.*, 2013; FERRARA, NAVIGLIO e GALLO, 2014). Este ciclo se repete até que o sólido esteja completamente esgotado.

As técnicas convencionais como a maceração ou infusão, tendem a aumentar a temperatura do sistema para melhorar a cinética da extração, pois a alta temperatura acelera a transferência de massa por difusão. No caso da ECCDH, a transferência de massa não depende exclusivamente do fenômeno difusivo, mas também do efeito de sucção gerado em cada ciclo. Como resultado, é possível operar a temperatura ambiente ou menor e por ser um processo mecânico, a extração vai depender de variáveis facilmente controláveis como a pressão e a frequência dos ciclos de compressão e decompressão hidrostática. (NAVIGLIO *et al.*, 2007). Além disso, segundo NAVIGLIO *et al.* (2003) este tipo de extração é independente da afinidade química dos solutos pelo solvente, podendo-se extrair compostos em fase heterogênea como óleos essenciais em água.

Para realizar a ECCDH, a matriz sólida, contida em um material poroso (ex. papel filtro), é colocada no interior de uma câmara de extração do tipo cilindro pistão, preenchida com o solvente. Os ciclos de compressão e decompressão se realizam devido ao movimento do pistão; quando desce, o sistema encontra-se na fase estática, e quando se eleva acontece a fase dinâmica (NAVIGLIO, 2003; NAVIGLIO *et al.* 2007, 2008; NAVIGLIO *et al.*, 2013)

Segundo NAVIGLIO *et al.* (2007), experimentos realizados em mais de duzentas matrizes vegetais, demonstraram que a extração exaustiva do sólido consegue-se com 30 ciclos (aproximadamente 2 horas), a uma pressão perto de 9 atm. Portanto as principais vantagens da ECCDH são: o tempo curto de extração, a possibilidade de usar baixas temperaturas, não precisa de tecnologias ou equipamentos caros, as variáveis do processo são facilmente controláveis e a técnica pode ser empregada na extração de diversas matrizes vegetais usando qualquer tipo de solvente (FORMATO *et al.*, 2013; FERRARA, NAVIGLIO e GALLO, 2014). É por isso que a ECCDH é uma boa alternativa na ESL além das técnicas

mencionadas no item 2.3.1, especialmente por ser rápida e barata e, conseqüentemente, de fácil projeção industrial.

O desenvolvimento da ECCDH é recente e, portanto ainda não se encontram aplicações industriais, contudo na literatura reportam-se algumas pesquisas sobre a ECCDH de substâncias de interesse na indústria de alimentos e farmacêutica. Estas pesquisas são apresentadas a seguir.

NAVIGLIO *et al.* (2007), produziram Limoncello com uma redução do tempo de extração de 48 horas por maceração até 2 horas por ECCDH, além disso, a quantidade de matéria-prima também foi reduzida, pois com a ECCDH consegue-se o completo esgotamento das cascas do limão (*Citrus x limon*) o que é impossível com a maceração.

NAVIGLIO *et al.* (2008), empregaram a ECCDH para obter licopeno a partir de resíduos da indústria do tomate (*Solanum lycopersicum*), o licopeno é um composto facilmente degradável (principalmente pela ação da alta temperatura) e normalmente extraído com grandes quantidades de solventes orgânicos ou por EFS. Neste caso utilizou-se água como solvente e foi necessária apenas uma rápida etapa posterior de purificação com metanol; o extrato final era composto de 98 % de licopeno e o rendimento da extração foi 14 % maior do que a extração com solventes orgânicos.

FORMATO *et al.* (2013), confrontaram a EFS e a ECCDH, na obtenção de α - e β -ácidos a partir de lúpulo (*Humulus lupulus*). O lúpulo além de ser a substância responsável pelo sabor característico da cerveja, contem compostos bioativos de interesse na indústria farmacêutica. Os resultados permitiram afirmar que tanto a EFS como a ECCDH podem ser utilizadas neste processo, pois ambas as técnicas apresentaram bons rendimentos de extração, porém a seletividade do solvente pelos diferentes solutos variou segundo o método de extração e os parâmetros de processo utilizados.

FERRARA, NAVIGLIO e GALLO (2014), compararam a extração de compostos bioativos do açafão (*Crocus sativus* L.) por ECCDH e EAU, concluindo que a ECCDH foi mais conveniente pois teve como resultado um extrato com maior atividade antioxidante.

NAVIGLIO *et al.* (2014), comprovaram a eficiência da ECCDH na preparação de licores amargos e elixires, neste caso além da extração mais rápida o produto

obtido por ECCDH foi mais apreciado sensorialmente quando comparado com o extrato obtido por maceração.

Finalmente KOTOVICZ e ZANOELO (2013), corroboraram as vantagens do uso dos ciclos de compressão e descompressão hidrostática no processo de extração do material solúvel das folhas de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) e KOTOVICZ, WYPYCH e ZANOELO (2014), empregaram a ECCDH assistida por ultrassom no mesmo processo. Evidenciou-se o potencial da ECCDH na obtenção de extratos de erva-mate de melhor qualidade aromática, pois esta técnica evita os impactos negativos típicos da alta temperatura usada na extração por infusão, além disso, a ECCDH assistida por ultrassom melhorou significativamente os rendimentos de extração. Nos dois trabalhos foram propostos modelos matemáticos derivados da segunda lei de Fick, que descrevem a cinética da extração, os quais permitem otimizar o processo e facilitar sua posterior aplicação industrial.

Como mencionado nos parágrafos anteriores, todas as pesquisas evidenciam que a ECCDH apresenta maior eficiência que as técnicas de ESL tradicionais e é equiparável com as técnicas de ESL modernas quanto aos rendimentos de extração, no entanto continua sendo uma melhor alternativa pelo baixo custo de operação. A literatura não reporta a aplicação da ECCDH no processo tecnológico do café, portanto é interessante o estudo da produção da bebida de café por meio deste método, visando à obtenção de um produto final com melhor qualidade aromática e também no caso da fabricação industrial de café solúvel, diminuir os custos de produção.

2.5 EXPERIMENTOS E MODELOS MATEMÁTICOS CLÁSSICOS UTILIZADOS NA CINÉTICA DA EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

Independentemente da técnica de ESL utilizada, o efeito das variáveis mencionadas na Tabela 2.1 (ex. temperatura) sobre a cinética da extração, se determina realizando experimentos separados com condições de operação estabelecidas, tendo assim como única variável de resposta a massa de soluto extraída. Os pontos experimentais são obtidos em determinados intervalos de tempo, por meio de filtração, centrifugação, evaporação do solvente e secagem até

massa constante das amostras coletadas. Esta análise gravimétrica permite calcular a concentração dos solutos no solvente, bem como o rendimento da extração. As curvas cinéticas são construídas plotando estes resultados versus o tempo de extração (QU, PAN e MA, 2010; GOULA, 2013; XI, YAN e HE, 2014). A Figura 2.12 é um exemplo de uma curva típica de ESL.

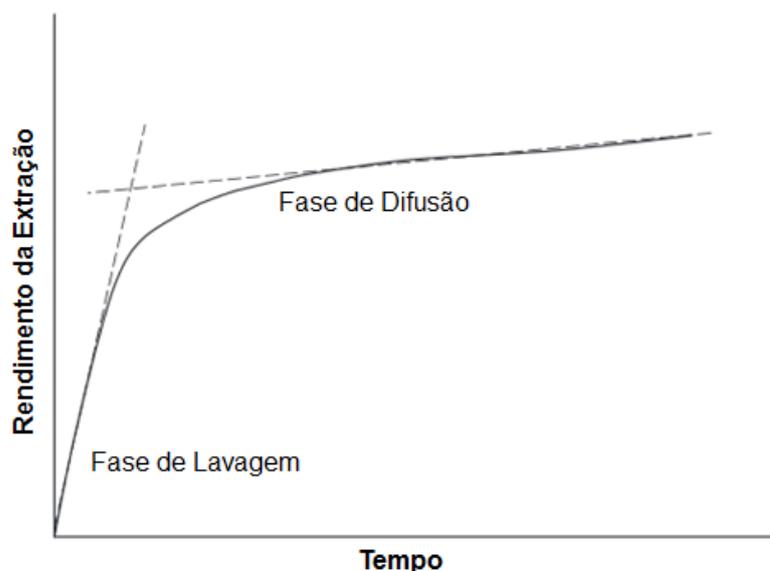


Figura 2.12: Curva típica de ESL por lotes de compostos ativos a partir de plantas. Fonte: CHAN, YUSOFF e NGOH (2014).

Como observado na Figura 2.12, o rendimento da extração incrementa-se rapidamente no começo do processo e logo tende a estabilizar-se até chegar ao equilíbrio, isto pode ser atribuído ao fato que este processo apresenta duas etapas: a primeira (lavagem), caracterizada por uma taxa de extração rápida, envolve a penetração do solvente dentro da estrutura celular seguida da dissolução dos constituintes solúveis no solvente; enquanto que a segunda (difusão) abarca a difusão externa dos solutos através da estrutura porosa dos sólidos residuais e a sua transferência a partir da solução circundante às partículas sólidas para o resto da solução (TZIA, IADAKIS e AGUILERA, 2003; BERK, 2013; GOULA, 2013; CHAN, YUSOFF e NGOH, 2014).

As curvas de extração podem ser ajustadas a partir dos dados experimentais usando modelos matemáticos. Os modelos matemáticos descrevem a cinética de extração assim como os mecanismos de transporte de solutos envolvidos, sendo uma ferramenta importante para a simulação, otimização e design eficiente de um

processo industrial de extração (GOULA, 2013). Os modelos cinéticos típicos de ESL incluem difusão instável (STANKOVIC *et al.*, 1994), a lei de Fick para difusão (CACACE e MAZZA, 2003) e modelos empíricos (PELEG, 1988).

KOTOVICZ (2014) apresenta uma revisão de vários modelos matemáticos encontrados na literatura que descrevem o processo de ESL de diversas matrizes vegetais, agrupando-os em dois tipos: i) modelos empíricos ou semi-empíricos de equilíbrio e ii) modelos puramente difusivos. No primeiro tipo, a taxa de extração é proporcional à diferença entre a concentração de soluto na fase líquida e a concentração de equilíbrio (Equação (2.1), ex. JENSEN e ZANOELO, 2012) ou a esta diferença ao quadrado (Equação (2.2), ex. QU, PAN e MA, 2010), sendo de primeira e de segunda ordem respectivamente. Entretanto no segundo tipo, os modelos são obtidos a partir da resolução da segunda lei de Fick, de acordo com as coordenadas geométricas do sólido, (Equação (2.3), ex. PIN *et al.*, 2009).

$$\frac{\partial X_l}{\partial t} = k_1(X_{le} - X_l) \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial X_l}{\partial t} = k_2(X_{le} - X_l)^2 \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial X_s}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 X_s}{\partial r^2} + \frac{q}{r} \frac{\partial X_s}{\partial r} \right) \quad (2.3)$$

As Equações (2.1) e (2.2) representam a taxa de extração com a concentração da fase líquida, enquanto a Equação (2.3) em concentração da fase sólida. O parâmetro q varia conforme a geometria da partícula sólida, sendo 0, 1 e 2 para coordenadas cartesianas, cilíndricas e esféricas respectivamente. Para resolver as Equações (2.1) e (2.2) basta aplicar o método de separação de variáveis e integração, resultando nas Equações (2.4) e (2.5).

$$X_l = X_{le} - (X_{le} - X_{li}) \exp(-k_1 t) \quad (2.4)$$

$$X_l = \frac{X_{le}(X_{le} - X_{li})k_2 t + X_{li}}{1 + (X_{le} - X_{li})k_2 t} \quad (2.5)$$

Os parâmetros k_1 e k_2 podem ser obtidos pela linearização das equações correspondentes, sendo que ambos são normalmente expressos como coeficientes efetivos de transporte de massa. Por outro lado, a resolução do modelo matemático derivado da segunda lei de Fick (Equação (2.3)), requer condições iniciais e de contorno.

A solução do problema de transferência de massa em operações de extração pode ser obtida analiticamente ou numericamente, dependendo da complexidade das equações envolvidas. Algumas suposições básicas apresentadas por CHAN, YUSOFF e NGOH (2014) e baseadas em CRANK (1975), podem ser utilizados para simplificar o equacionamento:

- (1) as partículas são simétricas e porosas, ex. esférica;
- (2) a partícula sólida é assumida como sendo de uma forma pseudo-homogênea, a concentração na fase sólida depende do tempo e do raio (ex. esfera);
- (3) distribuição uniforme dos solutos na matriz sólida;
- (4) mistura homogênea entre as partículas sólidas e o solvente, a concentração na fase líquida somente depende do tempo;
- (5) a transferência de massa dos solutos a partir do sólido é um fenômeno de difusão no qual o coeficiente de difusão é independente do tempo;
- (6) a difusão do soluto e outros compostos estão em paralelo e sem interação entre eles.
- (7) a resistência externa à transferência de massa é desprezível. A concentração do soluto no solvente no interior da partícula sólida é igual à concentração do soluto no solvente fora da partícula.

A partir das suposições anteriormente apresentadas e considerando a partícula sólida com geometria esférica, as respectivas, condição inicial e condições de contorno são as seguintes:

$$t = 0, \quad X_s = X_{si}, \quad \forall r \quad (2.6)$$

$$t > 0, \quad X_s = X_{sl} = 0, \quad r = R \quad (2.7)$$

$$t > 0, \quad \frac{\partial X_s}{\partial r} = 0, \quad r = 0 \quad (2.8)$$

onde, X_{si} é a concentração inicial de solutos na fase sólida e X_{sl} é a concentração de soluto na interface da partícula sólida com o solvente. Com a suposição que a resistência externa à transferência de massa é desprezível a concentração na interface da partícula sólida com o solvente vai ser zero, como descrito na Equação (2.7), segundo CRANK (1975) a solução da Equação (2.3) para uma esfera é dada por:

$$\frac{X_s - X_{si}}{X_{sl} - X_{si}} = 1 + \left[\frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \operatorname{sen} \frac{\pi n r}{R} \exp \left\{ - \frac{D n^2 \pi^2 t}{R^2} \right\} \right] \quad (2.9)$$

A resolução detalhada da Equação (2.3), junto com um modelo difusivo-convectivo proposto para a ECCDH, será apresentada no capítulo de Materiais e Métodos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos realizados no presente trabalho seguem a metodologia desenvolvida e aplicada por KOTOVICZ e ZANOELO, (2013), na extração do material solúvel das folhas de erva-mate (*Ilex paráguariensis*) com ciclos de compressão e descompressão hidrostática.

3.1 MATÉRIA-PRIMA

A matéria-prima utilizada foi café comercial torrado e moído (Melitta® Tradicional) comprado no comércio local. Após classificação granulométrica, o café foi embalado a vácuo e armazenado sob refrigeração a aproximadamente 4 °C até utilização nos experimentos de extração.

3.2 EXPERIMENTOS DE EXTRAÇÃO

3.2.1 Determinação de Umidade e Classificação Granulométrica

A umidade foi determinada por gravimetria segundo o método da AOAC (1990), secando três amostras de 3×10^{-3} kg (m_a) colocadas em um béquer de massa conhecida (m_b) em estufa a 105 °C por 24 horas. Após a secagem a massa final também foi determinada (m_{cf}), e a porcentagem de umidade em base seca foi calculada usando a Equação (3.1).

$$M_o = 100 \frac{m_a - (m_{cf} - m_b)}{m_{cf} - m_b} \quad (3.1)$$

A classificação granulométrica foi necessária para garantir um tamanho homogêneo de partícula visando a posterior modelagem matemática da cinética de ECCDH. A operação foi realizada nas peneiras de 32 e 35 “mesh” da serie Tyler (ASTM – E-11-61). Somente o material retido na peneira 35 “mesh” foi utilizado nos experimentos de extração.

3.2.2 Determinação de Sólidos Solúveis Totais por Extração Exaustiva

Para determinar a quantidade máxima de sólidos solúveis extraíveis, foram colocadas 7×10^{-3} kg de amostra (m_a) dentro de um sachê de papel filtro qualitativo Qualy® (gramatura de 80 g/m^2 e porosidade de $1,4 \times 10^{-5} \text{ m}$). Determinou-se a massa total do sachê com a amostra (m_{a+s}), e posteriormente o sachê foi submerso em um béquer com aproximadamente 400 mL de água destilada em ebulição (a pressão atmosférica de 91,4 kPa) durante 5 horas. A água perdida por evaporação foi substituída adicionando periodicamente água quente. Terminado o processo de infusão, o sachê foi colocado em um béquer de massa conhecida (m_b) e secado em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. Após a secagem foi determinada a massa final (m_{cf}), e a fração mássica inicial de sólidos solúveis foi calculada através da Equação (3.2). O procedimento foi realizado em triplicata.

$$X_{si} = 1 - \left[100 \frac{m_{cf} - m_b - (m_{a+s} - m_a)}{m_a(100 - M_o)} \right] \quad (3.2)$$

Ressalta-se que a fração inicial de sólidos solúveis presentes no sólido, determinada com o procedimento descrito acima, é a condição inicial necessária para resolver o modelo matemático derivado da segunda lei de Fick.

3.2.3 Extração com Ciclos de Compressão e Descompressão Hidrostática e com Sistema Permanentemente Comprimido

Para determinar o efeito dos ciclos de compressão e descompressão hidrostática sobre a cinética e o rendimento da extração, foram realizados experimentos com o sistema mantido a pressão constante e com ciclos na mesma pressão, em ambos os casos com temperatura constante de aproximadamente $17,2 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.3.1 Cinética da Extração com Sistema Permanentemente Comprimido.

Os experimentos foram realizados em duplicata usando sete câmaras de extração de polycarbonato do tipo pistão-cilindro com volume interno de $6 \times 10^{-5} \text{ m}^3$. Dentro da câmara de extração foi colocado um sachê de papel filtro qualitativo Qualy® (gramatura de 80 g/m^2 e porosidade de $1,4 \times 10^{-5} \text{ m}$) contendo $1,5 \times 10^{-3} \text{ kg}$ de amostra (m_a), junto com aproximadamente $3 \times 10^{-2} \text{ kg}$ de água destilada (m_l). O sistema foi comprimido pela ação de uma prensa hidráulica sobre o pistão colocando-o na posição necessária para atingir a pressão de trabalho (91,4 kPa, 135,3 kPa, 202,9 kPa, 270,5 kPa e 338,2 kPa). A relação entre a posição do pistão e a pressão exercida foi determinada por KOTOVICZ, (2014), por meio de uma curva de calibração de acordo com a lei de Boyle. A montagem do experimento é apresentada na Figura 3.1.

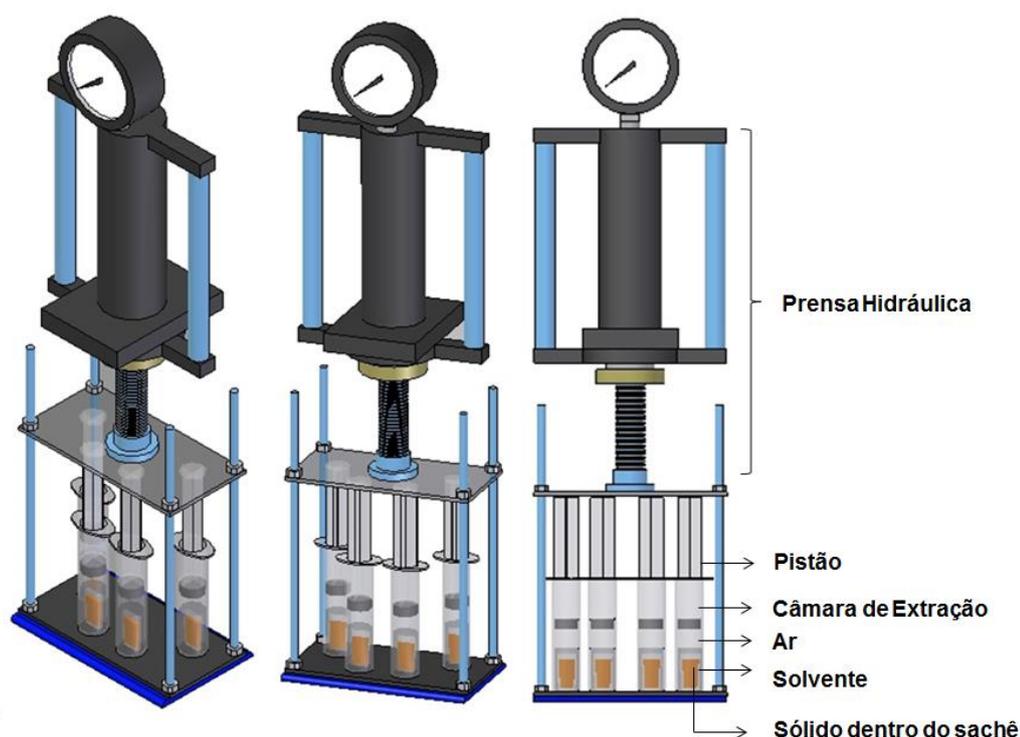


Figura 3.1: Ilustração da configuração do sistema de extração a pressão constante e com ciclos de compressão e decompressão hidrostática. Fonte: O autor (2014).

O tempo de extração foi 25200 s (7 h), e para determinar a cinética foram retiradas da fase líquida duas alíquotas de $5 \times 10^{-3} \text{ kg}$ (m_{aq}) a partir de uma câmara

de extração a cada 3600 s (1 h) (Câmara 1 em 3600 s (1 h), Câmara 2 em 7200 s (2 h), Câmara 3 em 10800 s (3 h), Câmara 4 em 14400 s (4 h), Câmara 5 em 18000 s (5 h), Câmara 6 em 21600 s (6 h) e Câmara 7 em 25200 s (7 h)). As alíquotas foram colocadas em béqueres de massa conhecida (m_b) e os sólidos extraídos em cada tempo foram determinados por gravimetria secando em estufa a 105 °C por 24 horas, após determinação da massa final (m_{cf}), a concentração média de solutos na fase líquida (\bar{X}_l) foi calculada através da Equação (3.3).

$$\bar{X}_l = \frac{m_{cf} - m_b}{m_{aq}} \quad (3.3)$$

Para todos os experimentos a temperatura do sistema de extração manteve-se constante em 17,2 °C usando um banho de água destilada ultra termostático Solab L 152/10 com precisão de $\pm 0,5$ °C (Figura 3.2). As determinações de massa foram realizadas em balança analítica Radwag Wagi Elektroniczne AS 220/C/2 com precisão de ± 1 mg, e a secagem das amostras foi feita em estufa com circulação de ar Ethiktechnology Série 400/ND com precisão de $\pm 0,1$ °C.

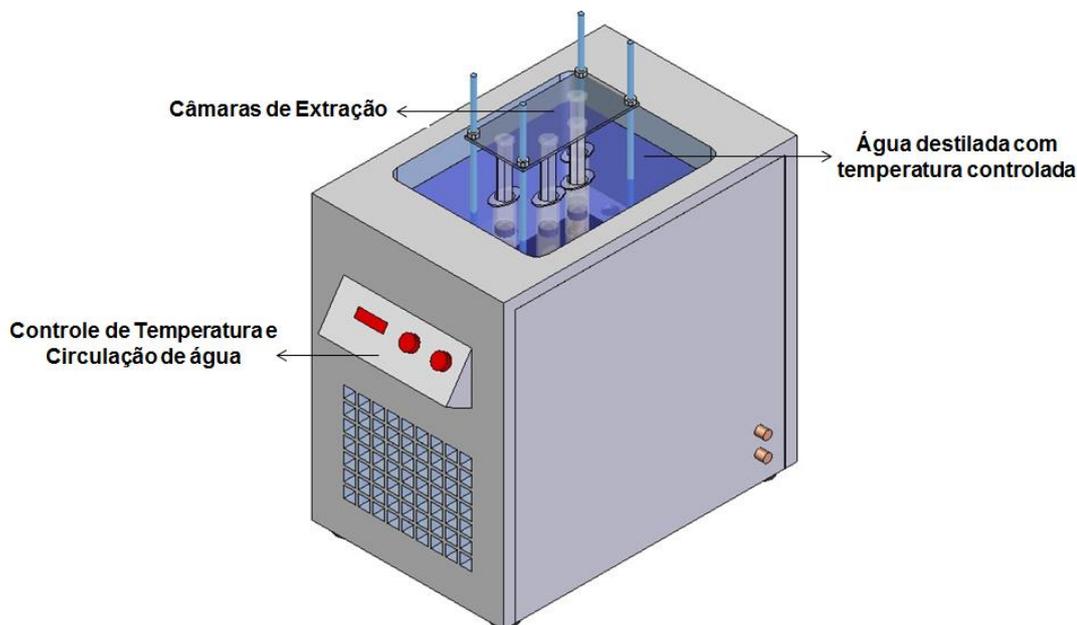


Figura 3.2: Ilustração da configuração do sistema de extração a pressão constante e com ciclos de compressão e descompressão hidrostática, sob temperatura controlada. Fonte: O autor (2014).

3.2.3.2 *Cinética da Extração com Ciclos de Compressão e Descompressão Hidrostática (ECCDH).*

Para realizar os experimentos de ECCDH procedeu-se de forma idêntica aos experimentos com sistema permanentemente comprimido, porém neste caso as câmaras de extração foram comprimidas e descomprimidas pela ação da prensa hidráulica em ciclos de 600 s (10 min). O ciclo consistiu em 300 s (5 min) em fase estática com o sistema comprimido nas mesmas pressões utilizadas nos experimentos com pressão constante (135,3 kPa, 202,9 kPa, 270,5 kPa e 338,2 kPa) e imediatamente o sistema foi descomprimido até pressão atmosférica (91,4 kPa) dando passo a uma fase dinâmica de 300 s (5 min).

O tempo total de todos os experimentos foi de 25200 s (7 h) e para determinar a cinética da extração, foram retiradas duas alíquotas adicionais de $1,5 \times 10^{-3}$ kg da fase líquida no tempo 1200 (20 min) e 2400 s (40 min), além das duas alíquotas de 5×10^{-3} kg retiradas a cada 3600 s, imediatamente colocadas em béqueres de massa conhecida para posteriormente determinar a massa de sólidos extraídos por secagem em estufa a 105 °C por 24 horas. A concentração de solutos na fase líquida (\bar{X}_l) foi calculada através da Equação (3.3).

3.2.4 Determinação de Lipídeos Totais

A determinação do teor de lipídeos do café torrado e moído foi realizada em triplicata seguindo o método desenvolvido por BLIGH e DYER (1959), que consiste na extração dos lipídeos a frio com solventes orgânicos. Este método foi escolhido por apresentar resultados similares à extração Soxhlet, aliás, não precisa de aquecimento o qual é importante para manter intacta a fração volátil do óleo do café.

Foram transferidas $3,5 \times 10^{-3}$ kg (m_a) de amostra, secada previamente em estufa a 60 °C por 24 horas, a um funil de separação, adicionou-se exatamente: 10 mL de clorofórmio (CHCl_3 estabilizado com amileno, P. A. ACS, Vetec), 20 mL de metanol (CH_3OH P. A. ref. 00495, Neon) e 8 mL de água destilada. Agitou-se com agitador magnético durante 30 min e após adicionou-se exatamente: 10 mL de clorofórmio e 10 mL de solução de sulfato de sódio anidro 1,5 % (Na_2SO_4 P. A. cód. 121, Vetec) e agitou-se por mais 2 min. O funil de separação foi colocado em um

suporte para separar naturalmente as camadas por diferença de densidade, a camada superior (metanol) foi descartada e aproximadamente 15 mL da camada inferior (clorofórmio + lipídeos) foram transferidos para outro recipiente onde se adicionou aproximadamente 1 g de Sulfato de Sódio enquanto agitava-se para eliminar possíveis traços de água presentes. Em seguida, filtrou-se em um funil pequeno com papel filtro qualitativo, e 5 mL da solução filtradas foram transferidos para um béquer de massa conhecida (m_b) onde o solvente foi evaporado em estufa a 65 °C por 20 min. Após remoção do solvente, a massa dos lipídeos separados (m_{cf}) foi determinada e a porcentagem de lipídeos na amostra inicial foi calculada por meio da Equação (3.4). Este experimento foi realizado em triplicata.

$$\% \text{ Lipídeos} = 100 \frac{4(m_{cf} - m_b)}{m_a} \quad (3.4)$$

3.2.5 Extração de Lipídeos com Ciclos de Compressão e Descompressão Hidrostática usando um solvente polar (Água destilada) e um solvente não polar (Clorofórmio).

A extração de lipídeos do café com ciclos de compressão e descompressão hidrostática usando água e clorofórmio como solvente se fez com o objetivo de corroborar o afirmado por NAVIGLIO *et al.* (2003), sobre a capacidade da ECCDH para extrair substâncias em fase heterogênea que não são afins quimicamente com o solvente. Além disso, buscou-se comprovar se o efeito da pressão e dos ciclos de compressão e descompressão sobre o rendimento da extração é independente da natureza química do solvente.

Estes experimentos foram realizados em duplicata seguindo o procedimento de ECCDH descrito no item 3.2.3.2, trabalhando unicamente na pressão de 338,2 kPa durante 25200 s (7 h) e sem determinar a cinética da extração. Uma vez finalizado o processo de extração, em ambos os casos com água e com clorofórmio, a fase sólida foi secada em estufa a 60°C por 24 horas, registrando a massa após da secagem (m_a). Em seguida determinou-se o teor de lipídeos aplicando o método de BLIGH e DYER (1959) citado no item 3.2.4. A quantidade de lipídeos extraídos foi calculada pela diferença entre este resultado e o teor de lipídeos totais da amostra

inicial encontrado no item 3.2.4. Para observar o efeito dos ciclos de compressão e descompressão sobre a extração de lipídeos, foram realizados dois experimentos adicionais usando clorofórmio como solvente, com o sistema permanentemente comprimido na pressão atmosférica (91,4 kPa) e na maior pressão (338,2 kPa).

3.3 MODELAGEM MATEMÁTICA

Conforme mencionado no item 2.5, os modelos matemáticos derivados da segunda lei de Fick, simulam a cinética de ESL em função da fração mássica do soluto na fase sólida (X_s). Com os dados obtidos nos experimentos de extração, foi possível calcular a fração mássica de solutos na fase líquida (X_l) através da Equação (3.3). Para calcular X_s a partir de X_l , utilizou-se a relação apresentada por KOTOVICZ (2014), baseada em um balanço de massa simples que considera que a massa de soluto que sai do sólido é igual à massa de soluto ganhada pelo solvente. A relação para calcular X_s é dada pela Equação (3.5).

$$X_s = \frac{m_{si}X_{si} - m_l X_l}{m_{si} - m_l X_l} \quad (3.5)$$

Onde m_{si} é a massa seca inicial do sólido, m_l é a massa de solvente e X_{si} é a fração inicial de sólidos solúveis presentes no sólido que foi determinada com o procedimento descrito no item 3.2.2. Foram sugeridos dois modelos para descrever a cinética da extração. O primeiro é o clássico modelo difusivo proposto para simular a variação da fração mássica na fase sólida durante a extração com o sistema permanentemente comprimido (Equação (3.6)), e o segundo é um modelo híbrido difusivo-convectivo utilizado no caso da ECCDH (Equação (3.7)).

$$\frac{\partial X_s}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 X_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial X_s}{\partial r} \right) \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial X_s}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 X_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial X_s}{\partial r} \right) - \bar{u} \left(\frac{\partial X_s}{\partial r} + \frac{2}{r} X_s \right) \quad (3.7)$$

Onde X_s é a fração mássica de soluto na fase sólida, t é o tempo de extração, D é o coeficiente efetivo de difusividade, r a posição radial dos solutos dentro da partícula sólida e \bar{u} a velocidade média do fluxo convectivo da solução através dos micro canais do sólido. Considerando que a partícula de café torrado e moído tem geometria esférica ($q = 2$) e que a transferência de massa ocorre por difusão e convecção em regime transiente, como indicado na Equação (3.8), a Equação (3.7) é obtida substituindo a Equação (3.8) no balanço de massa dado pela Equação (3.9) e seguindo o procedimento apresentado nas Equações (3.10), (3.11) e (3.12).

$$\dot{m}_s = D(4\pi r^2)\rho \frac{\partial X_s}{\partial r} + \bar{u}(4\pi r^2)\rho X_s \quad (3.8)$$

$$(4\pi r^2)\rho \frac{\partial X_s}{\partial t} = -\frac{\partial \dot{m}_s}{\partial r} \quad (3.9)$$

$$(4\pi r^2)\rho \frac{\partial X_s}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial r} \left(-D4\pi r^2 \frac{\partial X_s}{\partial r} + \bar{u}4\pi r^2 X_s \right) \quad (3.10)$$

$$(4\pi r^2)\rho \frac{\partial X_s}{\partial t} = D4\pi 2r \frac{\partial X_s}{\partial r} + D4\pi r^2 \frac{\partial^2 X_s}{\partial r^2} - \bar{u}4\pi 2r X_s - \bar{u}4\pi r^2 \frac{\partial X_s}{\partial r} \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial X_s}{\partial t} = D \frac{2}{r} \frac{\partial X_s}{\partial r} + D \frac{\partial^2 X_s}{\partial r^2} - \bar{u} \frac{2}{r} X_s - \bar{u} \frac{\partial X_s}{\partial r} \quad (3.12)$$

No caso particular que a transferência de massa ocorra somente por difusão, \bar{u} é igual à zero, portanto o modelo fica conforme a Equação (3.6).

3.3.1 Modelo Difusivo

CREMASCO (2002) apresenta a resolução da segunda lei de Fick para partícula esférica (Equação (3.6)), encontrando a concentração média do soluto na fase sólida (\bar{X}_s) em função do tempo de extração. Esta solução foi aplicada para simular a cinética de extração com o sistema permanentemente comprimido.

A partir da forma adimensional da concentração (θ) apresentada na Equação (3.13) e com X_{se} como a fração mássica de equilíbrio do soluto na fase sólida, obtém-se a Equação (3.14).

$$\theta = \frac{X_s - X_{se}}{X_{si} - X_{se}} \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) \quad (3.14)$$

A condição inicial e as condições de contorno associadas ao fenômeno de transferência de massa por difusão são:

$$i) t = 0, \quad \theta = 1 \quad \forall r \quad (3.15)$$

$$ii) r = 0, \quad \theta = \textit{finito} \quad (3.16)$$

$$iii) r = R, \quad \theta = 0 \quad (3.17)$$

Sendo R o raio da partícula sólida (determinado na classificação granulométrica). A solução da Equação (3.14) é conseguida por substituição e separação de variáveis segundo a Equação (3.18).

$$\theta(r, t) = \psi(r)\beta(t) \quad (3.18)$$

Onde ψ é somente função de r e β de t . Sendo $\theta(r, t) = \theta$, $\psi(r) = \psi$ e $\beta(t) = \beta$, substituindo as derivadas parciais das variáveis θ , ψ e β na Equação (3.14) e igualando a uma constante tem-se:

$$\left(\frac{1}{D\beta} \right) \left(\frac{d\beta}{dt} \right) = \left(\frac{1}{\psi} \right) \left(\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} \right) = -\lambda^2 \quad (3.19)$$

A solução do lado esquerdo da Equação (3.19) é dada pela Equação (3.20), e para resolver o lado direito é necessário fazer uma nova substituição de variáveis (Equação (3.21)).

$$\beta = C_1 \exp(-\lambda^2 Dt) \quad (3.20)$$

$$r\psi = \varepsilon \quad (3.21)$$

Desta forma a Equação (3.19) se torna em uma equação diferencial de segunda ordem homogênea com raízes diferentes (função de Bessel esférica) cuja solução é apresentada na Equação (3.22). Com estas soluções e voltando na primeira substituição de variáveis obtém-se a Equação (3.23).

$$\psi = \frac{C_2}{r} \cos(\lambda r) + \frac{C_3}{r} \text{sen}(\lambda r) \quad (3.22)$$

$$\theta(r, t) = \frac{\exp(-\lambda^2 Dt)}{r} [A \cos(\lambda r) + B \text{sen}(\lambda r)] \quad (3.23)$$

Aplicando a condição de contorno *ii*) (Equação (3.16)) na Equação (3.23) e a regra de L'hospital para eliminar a indeterminação 0/0, e para que $\theta(r, t)$ seja finita em $r = 0$, precisa-se que $A = 0$, conseqüentemente o resultado fica:

$$\theta(r, t) = B \exp(-\lambda^2 Dt) \frac{\text{sen}(\lambda r)}{r} \quad (3.24)$$

Aplicando a condição de contorno *iii*) (Equação (3.17)) e considerando o principio de superposição, $\text{sen}(\lambda R) = 0$, a distribuição do soluto no interior do sólido é:

$$\theta(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_n}{r} \text{sen}\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \exp\left[-\left(\frac{n^2\pi^2}{R^2}\right)Dt\right] \quad (3.25)$$

Para determinar os valores de B_n , utiliza-se o problema de Sturm-Liouville, condição inicial i) (Equação (3.15)), e substituindo esse valor na Equação (3.23) consegue-se uma expressão para a distribuição de concentração adimensional do soluto na fase sólida, para qualquer posição radial.

$$\theta(r, t) = \frac{X_s - X_{se}}{X_{si} - X_{se}} = \frac{2R}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{nr} \text{sen} \left(\frac{n\pi r}{R} \right) \exp \left[- \left(\frac{n\pi}{R} \right)^2 Dt \right] \quad (3.26)$$

Contudo, os valores calculados com os dados experimentais correspondem à fração mássica média de soluto na fase sólida. Considerando que a difusão em regime transiente, somente ocorre na direção radial e segundo a Equação (3.27), a concentração média de soluto na fase sólida fica conforme a Equação (3.28).

$$\bar{X}_s(t) = \bar{X}_s = \frac{3}{R^3} \int_0^R X_s(r, t) r^2 dr \quad (3.27)$$

$$\bar{X}_s(t) = \bar{X}_s = \frac{3}{R^3} \int_0^R \left\{ X_{se} + (X_{si} - X_{se}) \frac{2R}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{nr} \text{sen} \left(\frac{n\pi r}{R} \right) \exp \left[- \left(\frac{n\pi}{R} \right)^2 Dt \right] \right\} r^2 dr \quad (3.28)$$

Resolvendo a integral obtém-se a expressão algébrica para simular os valores de \bar{X}_s em função do tempo de extração:

$$\bar{X}_s = X_{se} + (X_{si} - X_{se}) \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[- \left(\frac{n\pi}{R} \right)^2 Dt \right] \quad (3.29)$$

Na Equação (3.29) existem dois parâmetros desconhecidos: a fração mássica de soluto na fase sólida no equilíbrio (X_{se}) e o coeficiente efetivo de difusividade (D). O valor de X_{se} foi encontrado a partir da fração de soluto na fase líquida no equilíbrio (X_{le}), por meio do balanço de massa (Equação (3.5)). O valor de X_{le} para cada pressão foi determinado a partir dos dados experimentais aplicando o modelo de primeira ordem (Equação (2.4)), que assumindo a concentração inicial de soluto na fase líquida como igual a zero fica:

$$\bar{X}_l = X_{le}[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (3.30)$$

A relação entre os valores de X_{le} e a pressão de trabalho foi ajustada pelo método de Levenberg-Marquardt usando o modelo racional de três parâmetros apresentado por KOTOVICZ, WYPYCH e ZANOELO (2014):

$$X_{le} = A + \frac{B(P - P_{atm})}{C + (P - P_{atm})} \quad (3.31)$$

A literatura reporta o cálculo D , em função da temperatura absoluta (T) através da Equação de Arrhenius (Equação (3.32), GOLMOHAMMADI *et al.*, 2014) como utilizado no estudo da transferência de massa nos grãos de café verde durante a secagem (HERNANDEZ *et al.*, 2008) e torrefação (FABBRI *et al.*, 2011). Também se encontram expressões em função da pressão (P) como as apresentadas por KOTIVICZ e ZANOELO (2013) e KOTOVICZ, WYPYCH e ZANOELO (2014), na extração do material solúvel de erva-mate, por ECCDH (Equação (3.33)) e ECCDH assistida por ultrassom (Equação (3.34)) respectivamente.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (3.32)$$

$$D = A + B \exp(CP) \quad (3.33)$$

$$D = A \exp[B(P - P_{atm})] \quad (3.34)$$

No presente trabalho o D foi calculado ajustando os dados experimentais registrados nas diferentes pressões por meio da solução da segunda lei de Fick (Equação (3.29)) e com X_{se} calculado a partir das Equações (3.5) e (3.30). Os valores do D encontrados foram ajustados em função da pressão pelo método de Levenberg-Marquardt usando a Equação (3.34).

3.3.2 Modelo Difusivo-Convectivo

NAVIGLIO *et al.* (2013) utilizaram o modelo difusivo anteriormente apresentado para simular a cinética da hidratação do feijão com CCDH obtendo uma boa correlação entre os dados experimentais e os dados simulados ($R^2 = 0,99$), contudo, no presente trabalho foi aplicado o modelo difusivo-convectivo derivado da segunda lei de Fick (Equação (3.7)) que também foi utilizado por KOTOVICZ, WYPYCH e ZANOELO (2014) para representar a cinética da ECCDH assistida por ultrassom. Assume-se que o incremento da transferência de massa na ECCDH, quando comparada com a extração à pressão constante, se deve ao fenômeno de transporte interno convectivo quando o sistema encontra-se na fase dinâmica (KOTOVICZ e ZANOELO, 2003; KOTOVICZ, WYPYCH e ZANOELO, 2014).

A solução do Modelo Difusivo (Equação (3.6)), torna a Equação (3.7) como um modelo de um único parâmetro (\bar{u}), que pode ser aplicado para descrever a transferência de solutos por convecção durante a transição da compressão para a descompressão. A velocidade média do fluxo convectivo foi ajustada em função da pressão de trabalho, a partir dos resultados experimentais da fração mássica de soluto na fase líquida em função do tempo de extração, usando um modelo de dois parâmetros (Equação (3.35)). O modelo híbrido difusivo-convectivo foi resolvido aplicando o método de otimização das linhas e usando as mesmas condições de contorno e condição inicial do modelo difusivo.

$$\bar{u} = \frac{A(P - P_{atm})}{B + (P - P_{atm})} \quad (3.35)$$

4. RESULTADOS E DISCUSÃO

4.1 EXTRAÇÃO DE SOLUTOS TOTAIS DO CAFÉ

A porcentagem de umidade em base seca do café torrado e moído determinada por gravimetria foi $M_0 = 5,4 \pm 0,1\%$, este resultado está dentro dos parâmetros estabelecidos na legislação do café que estipula uma umidade máxima de 6 % (ANVISA, 1999). Na classificação granulométrica, o diâmetro médio da fração retida na peneira 35 “mesh” foi estimado como sendo aproximadamente $4,63 \times 10^{-4}$ m, a partir deste resultado se obteve 006F raio médio da partícula esférica necessário para resolver o modelo matemático derivado da segunda lei de Fick (Equação (3.6)), $R = 2,315 \times 10^{-4}$ m.

A extração exaustiva teve um rendimento (Y_∞) de 31,9 % de sólidos solúveis totais, este resultado cumpre com a legislação de qualidade do café torrado e moído (ANVISA, 1999) que especifica um mínimo de 25 % de extrato aquoso e confirma o valor citado por VARNAM e SUTHERLAND (1994) de um rendimento de 30 % na extração por infusão com água a 100 °C. Este valor será usado como referência para medir a eficiência da ECCDH e como condição inicial ($X_{si} = 0,32$) para resolver os modelos matemáticos apresentados no capítulo de materiais e métodos.

4.1.1 Cinética da Extração de Solutos Totais do Café com o Sistema Permanentemente Comprimido.

Como explicado no capítulo de materiais e métodos, para simular os dados obtidos experimentalmente na extração com o sistema permanentemente comprimido, por meio da segunda lei de Fick (Equação (3.29)), foi necessário ajustar a concentração de equilíbrio na fase líquida e o coeficiente efetivo de difusividade (D) e em função da pressão de trabalho. O resultado foram as Equações (4.1) e (4.2), para uma faixa de pressão de 91,4 kPa a 338,2 kPa.

$$X_{le} = 0,65 \times 10^{-2} + \frac{0,42 \times 10^{-2}(P - P_{atm})}{22 + (P - P_{atm})} \quad (4.1)$$

$$D = 4,83 \times 10^{-13} \exp[3,79 \times 10^{-3}(P - P_{atm})] \quad (4.2)$$

Na Figura 4.1 observa-se que estes modelos descrevem corretamente a relação destes parâmetros com a pressão, sendo o coeficiente de determinação $R^2 = 0,98$ para X_{le} e $R^2 = 0,96$ para D .

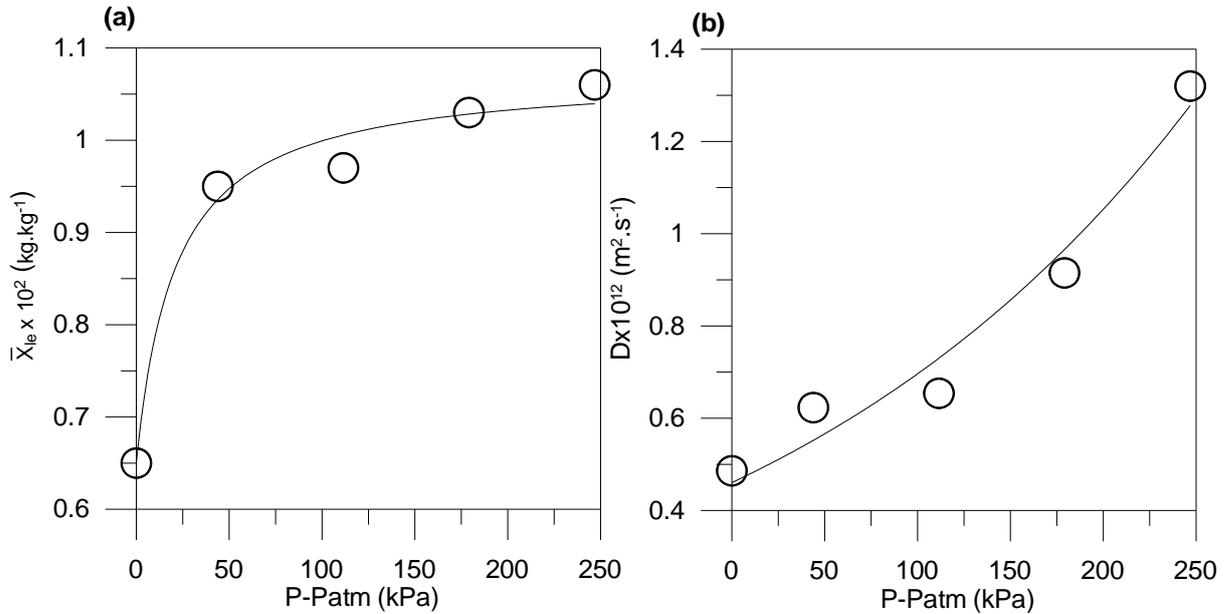


Figura 4.1: (a) Fração mássica de soluto no equilíbrio na fase líquida, resultados ajustados (símbolos) e calculados (linha, Equação (4.1)). (b) Coeficiente efetivo de difusividade, resultados ajustados (símbolos) e calculados (linha, Equação (4.2)). Nas diferentes pressões durante a extração com o sistema permanentemente comprimido.

As Figuras 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6, mostram as curvas da cinética de extração com pressão constante, comparadas com os resultados simulados por meio da Equação (3.29). O cálculo dos resultados simulados da fração mássica de soluto na fase líquida (\bar{X}_l) a partir dos valores da fração mássica de soluto na fase sólida (\bar{X}_s), obtidos por meio da Equação (3.29), foi realizado através do balanço de massa (Equação (4.3)).

$$\bar{X}_l = \frac{m_{sl} (X_{sl} - \bar{X}_s)}{m_l (1 - \bar{X}_s)} \quad (4.3)$$

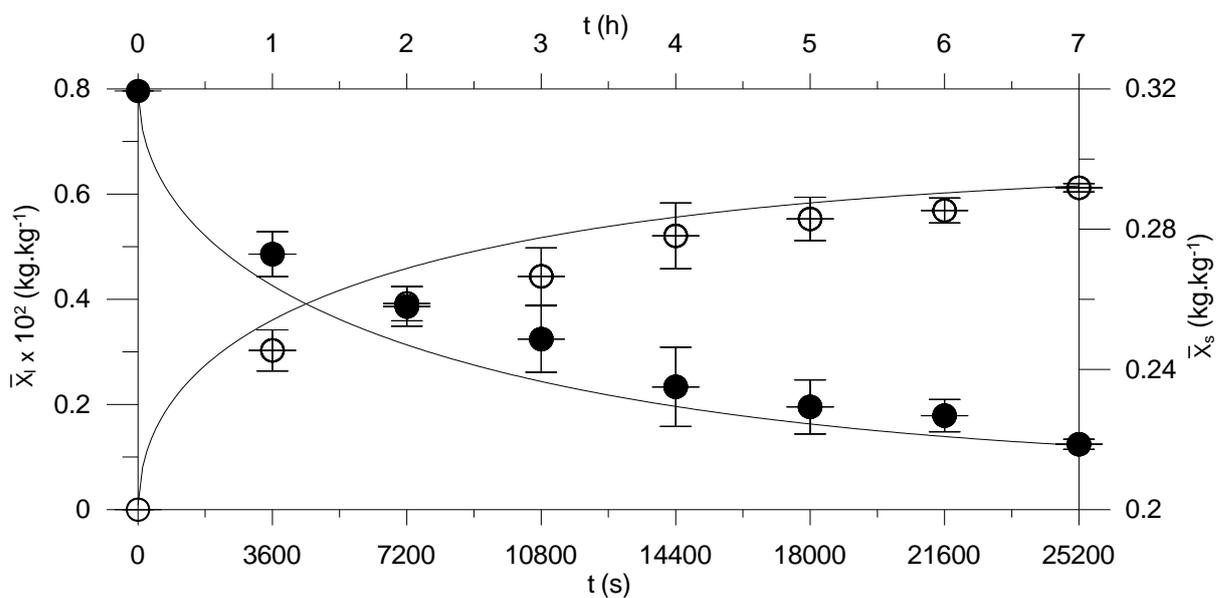


Figura 4.2: Fração mássica média de soluto na fase líquida e na fase sólida durante a extração com o sistema permanentemente comprimido a 91,4 kPa (Pressão atmosférica). Experimental fase líquida (○), experimental fase sólida (●) e calculada (linhas: Equação (3.29)).

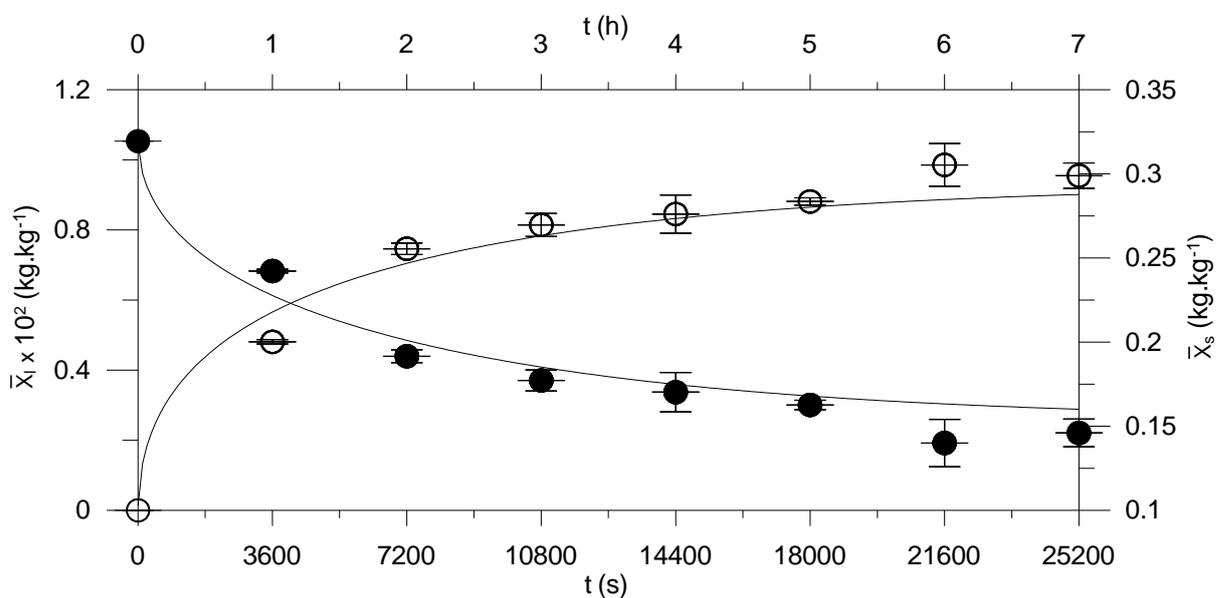


Figura 4.3: Fração mássica média de soluto na fase líquida e na fase sólida durante a extração com o sistema permanentemente comprimido a 135,3 kPa. Experimental fase líquida (○), experimental fase sólida (●) e calculada (linhas: Equação (3.29)).

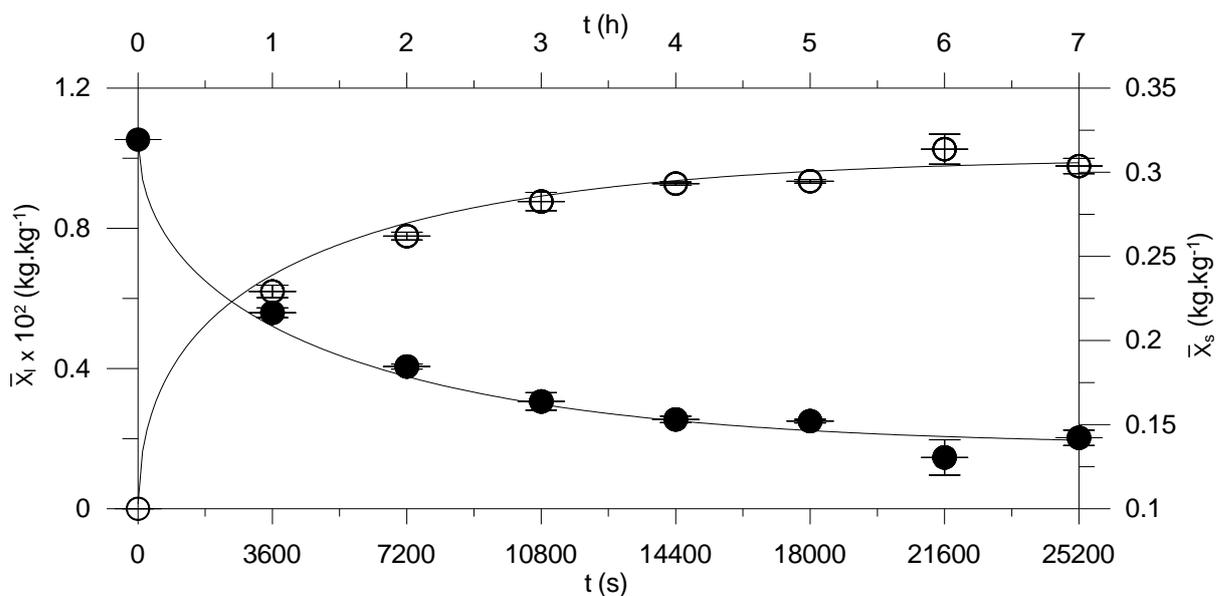


Figura 4.4: Fração mássica média de soluto na fase líquida e na fase sólida durante a extração com o sistema permanentemente comprimido a 202,9 kPa. Experimental fase líquida (○), experimental fase sólida (●) e calculada (linhas: Equação (3.29)).

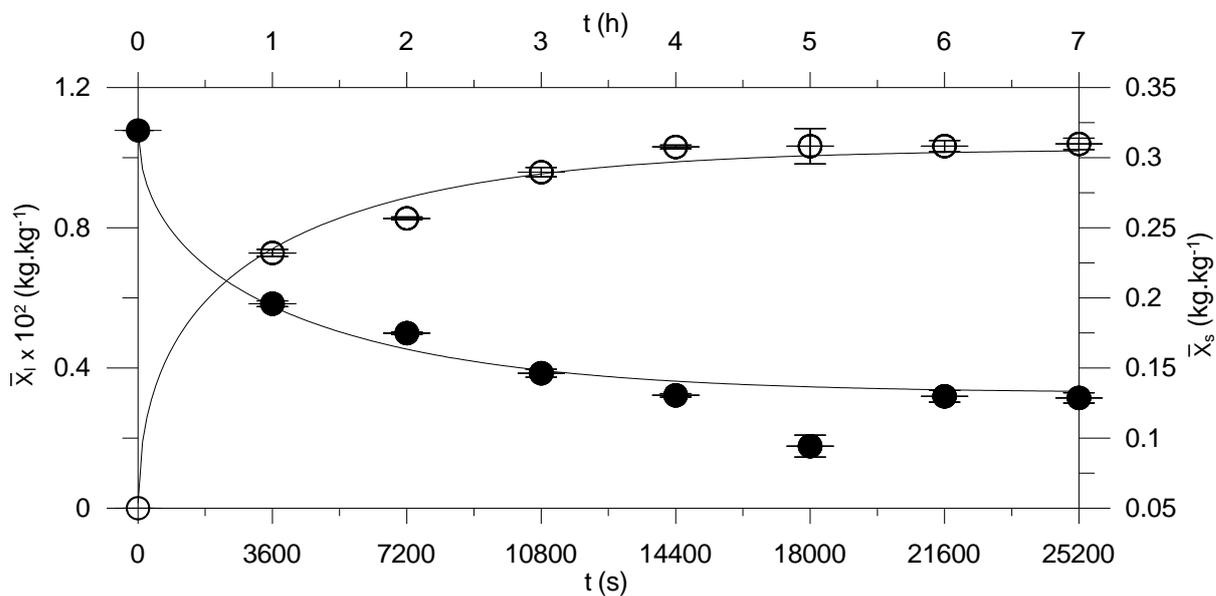


Figura 4.5: Fração mássica média de soluto na fase líquida e na fase sólida durante a extração com o sistema permanentemente comprimido a 270,5 kPa. Experimental fase líquida (○), experimental fase sólida (●) e calculada (linhas: Equação (3.29)).

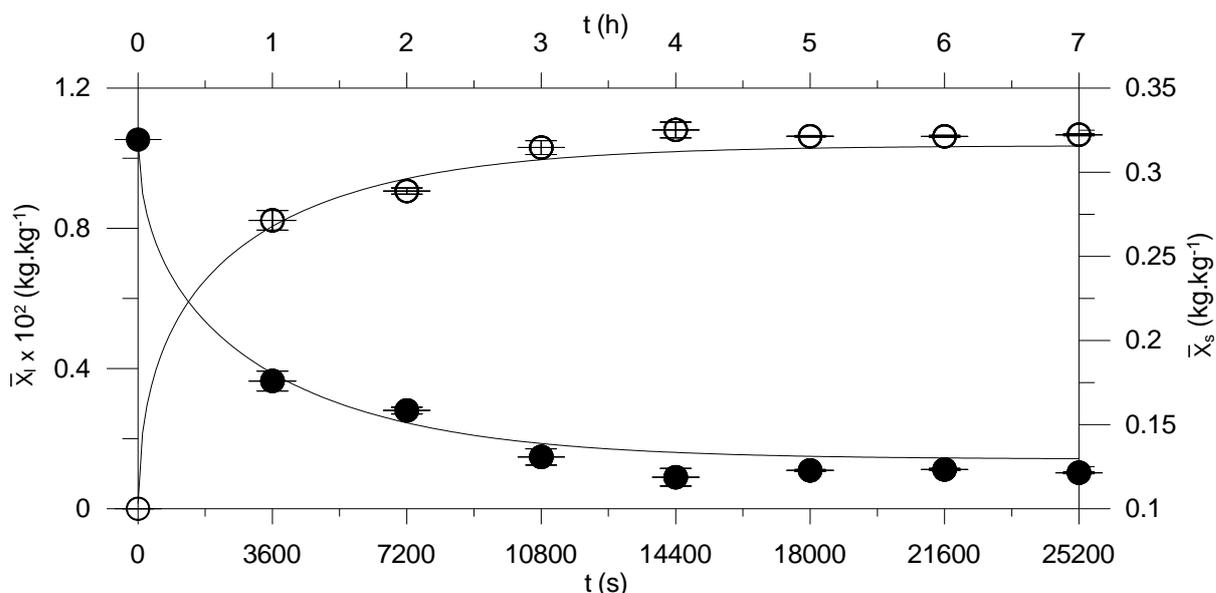


Figura 4.6: Fração mássica média de soluto na fase líquida e na fase sólida durante a extração com o sistema permanentemente comprimido a 338,2 kPa. Experimental fase líquida (○), experimental fase sólida (●) e calculada (linhas: Equação (3.29)).

Observa-se que todas as curvas apresentam um período inicial aproximadamente linear de queda da fração mássica na fase sólida e simultâneo incremento na fase líquida. Entretanto, a medida que o tempo passa a taxa de transporte de massa é reduzida de modo aproximadamente exponencial. Como foi explicado no item 2.5 (Figura 2.11) este comportamento é normal e amplamente citado na literatura (ex. ESPINOZA-PÉREZ *et al.*, 2007) pois no começo da extração o gradiente de concentração é maior permitindo a rápida transferência de massa da fase sólida para a fase líquida.

Nota-se que a cinética de extração é bem descrita pelo modelo difusivo derivado da segunda lei de Fick (Equação (3.29)) e pelo modelo de primeira ordem (Equação (2.4)) que foi utilizado para encontrar a fração mássica de equilíbrio na fase líquida (\bar{X}_{le}). Sendo que o coeficiente de determinação para a fração mássica de soluto na fase sólida e na fase líquida foi de $R^2 = 0,97$ e $R^2 = 0,99$ respectivamente, ao mesmo tempo o desvio absoluto foi $\varepsilon = 2,1\%$ para \bar{X}_s e $\varepsilon = 5,9\%$ para \bar{X}_l .

A Figura 4.7 revela o efeito positivo do aumento da pressão sobre o rendimento da extração. O rendimento da extração (Y) para cada experimento foi

calculado por meio da Equação (4.4). Lembrando que o rendimento máximo (Y_{∞}) foi determinado através da extração exaustiva por infusão (item 3.2.2)

$$Y = 100\beta(\bar{X}_l) \quad (4.4)$$

O parâmetro β é a relação entre a massa de solvente e a massa do sólido seco. Observa-se que simplesmente mantendo a câmara de extração sob pressão constante de 338,2 kPa, o rendimento no equilíbrio aumenta de aproximadamente 13 % a 22%. Além disso, reduz-se pela metade o tempo para atingir o 95 % do rendimento no equilíbrio, isto é, de ≈ 18240 s a 91,4 kPa para ≈ 9600 s a 338,2 kPa. Isto junto com o apresentado na Figura 4.1b onde se observa que o coeficiente efetivo de difusividade varia exponencialmente entre 91,4 kPa e 338,2 kPa, permite afirmar que o aumento da pressão tem um efeito direto sobre a transferência de massa por difusão.

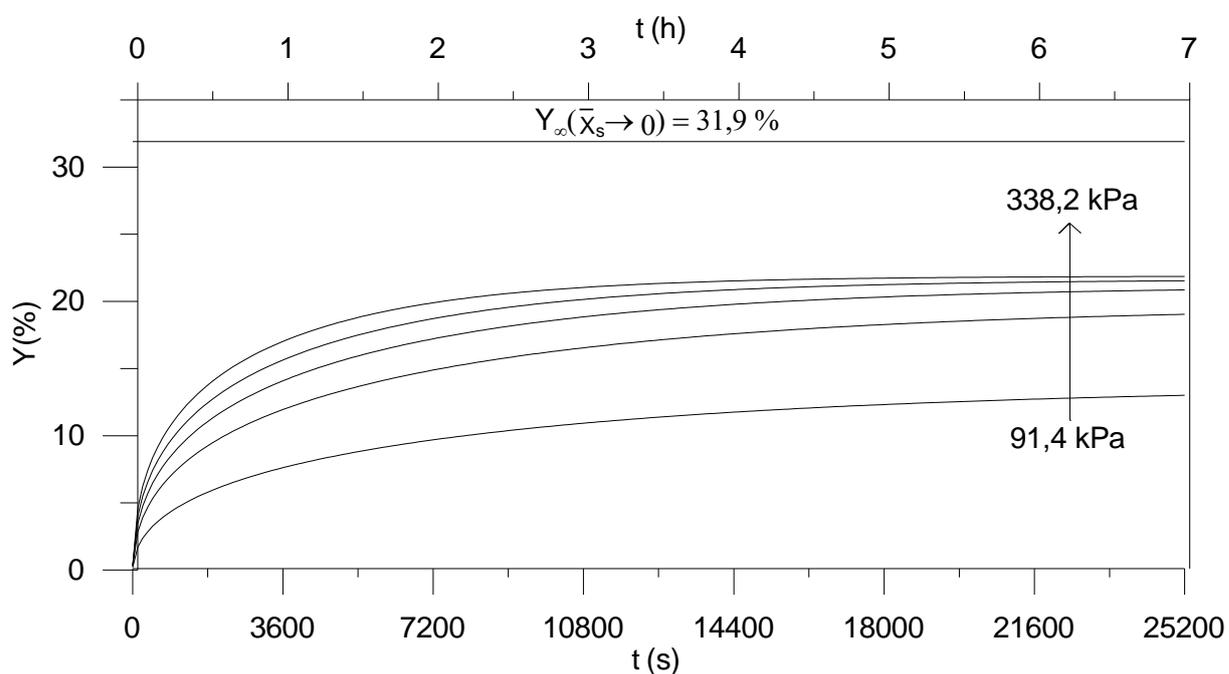


Figura 4.7: Rendimento da extração com o sistema permanentemente comprimido nas diferentes pressões (91,4; 135,3; 202,9; 270,5 e 338,2 kPa), comparado com o rendimento máximo obtido na extração exaustiva por infusão.

4.1.2 Cinética da Extração de Solutos Totais do Café com Ciclos de Compressão e Descompressão Hidrostática.

Na ECCDH assume-se que a transferência de massa ocorre também por convecção, além da difusão, devido ao fluxo da solução gerado nos micro canais do sólido pela ação do gradiente negativo de pressão durante a fase dinâmica (KOTOVICZ e ZANOELO, 2013), conseqüentemente a cinética de extração foi bem descrita pelo modelo híbrido difusivo-convectivo derivado da segunda lei de Fick (Equação (3.7)) mencionado no item 3.3 ($R^2 = 0,95 - 0,99$ e $\varepsilon = 2,7 - 7,3\%$).

As Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11, reportam a variação da fração mássica de soluto, na fase líquida (\bar{X}_l) e na fase sólida (\bar{X}_s), durante a ECCDH nas diferentes pressões de trabalho, estes valores são comparados com os resultados calculados por meio da Equação 3.7 e com a fração mássica de soluto na fase líquida calculada durante a extração com o sistema permanentemente comprimido.

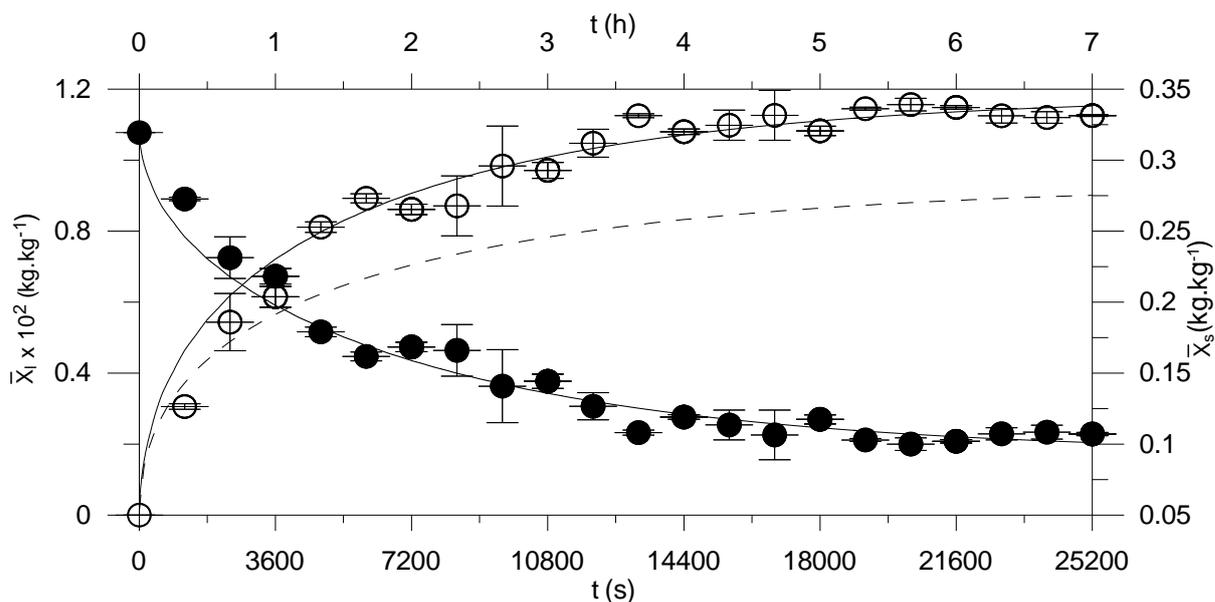


Figura 4.8: Fração mássica média de soluto durante a ECCDH a 135,3 kPa. Experimental fase líquida (O), fase sólida (●) e calculada (linhas contínuas: Equação (3.7)). Comparadas com a cinética de extração com o sistema permanentemente comprimido na mesma pressão (linha tracejada) calculada com a Equação (3.29).

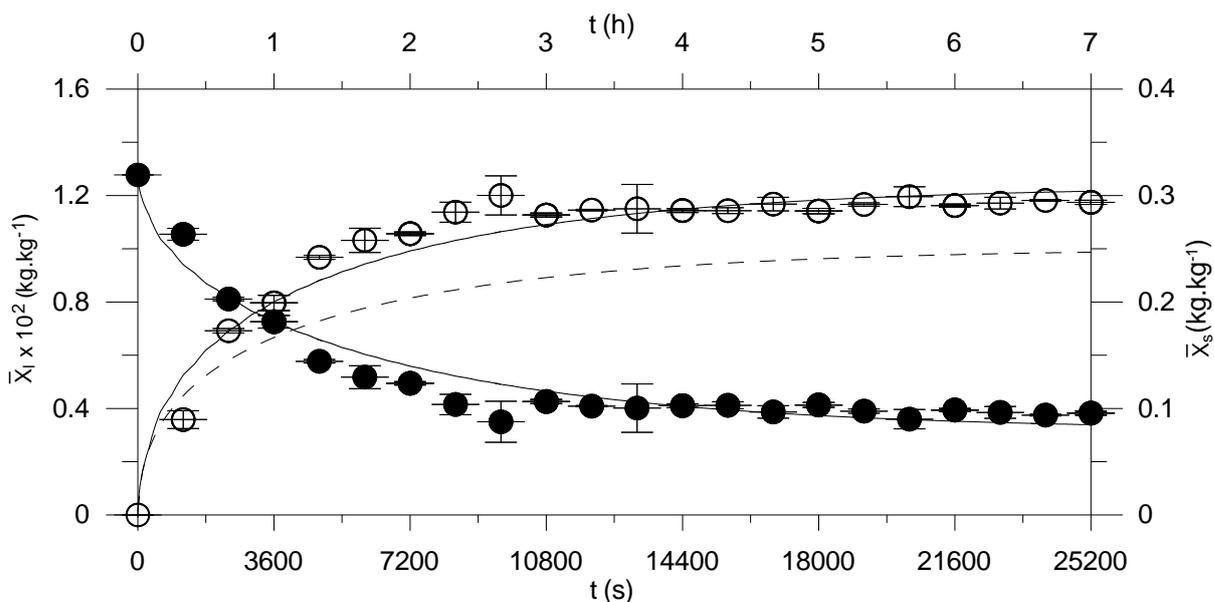


Figura 4.9: Fração mássica média de soluto durante a ECCDH a 202,9 kPa. Experimental fase líquida (O), fase sólida (●) e calculada (linhas contínuas: Equação (3.7)). Comparadas com a cinética de extração com o sistema permanentemente comprimido na mesma pressão (linha tracejada) calculada com a Equação (3.29).

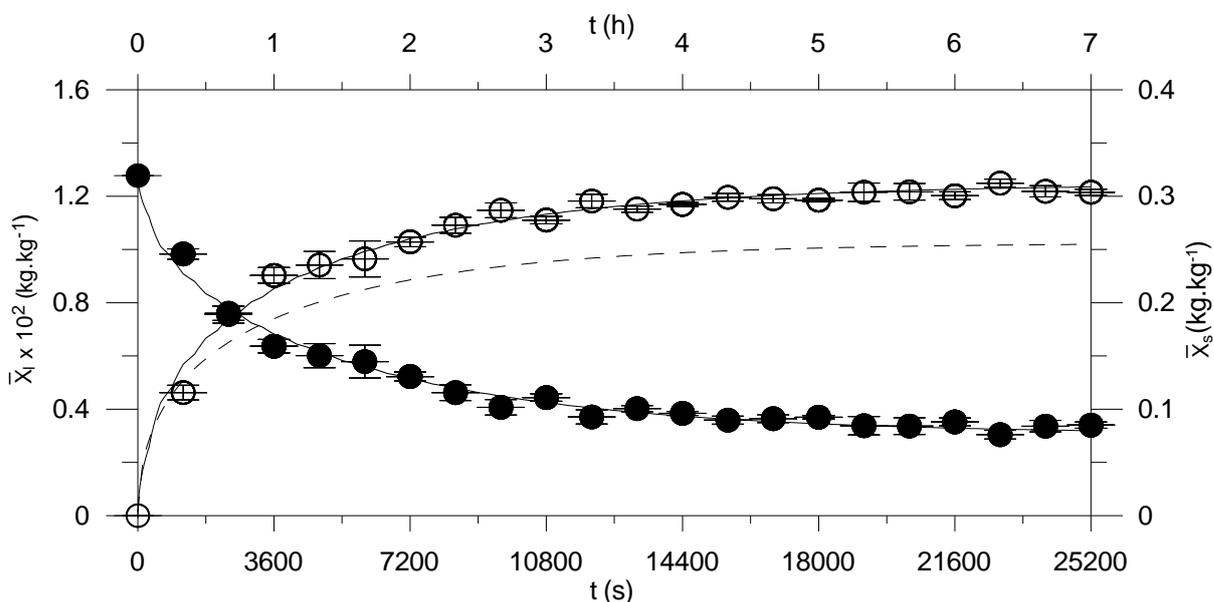


Figura 4.10: Fração mássica média de soluto durante a ECCDH a 270,5 kPa. Experimental fase líquida (O), fase sólida (●) e calculada (linhas contínuas: Equação (3.7)). Comparadas com a cinética de extração com o sistema permanentemente comprimido na mesma pressão (linha tracejada) calculada com a Equação (3.29).

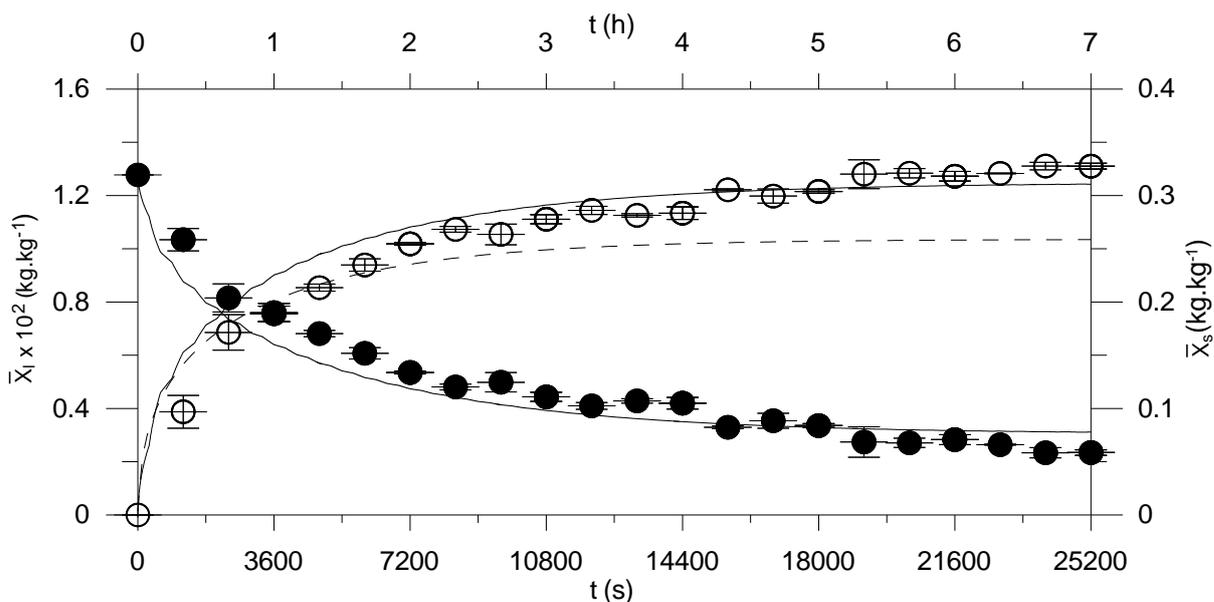


Figura 4.11: Fração mássica média de soluto durante a ECCDH a 338,2 kPa. Experimental fase líquida (O), fase sólida (●) e calculada (linhas contínuas: Equação (3.7)). Comparadas com a cinética de extração com o sistema permanentemente comprimido na mesma pressão (linha tracejada) calculada com a Equação (3.29).

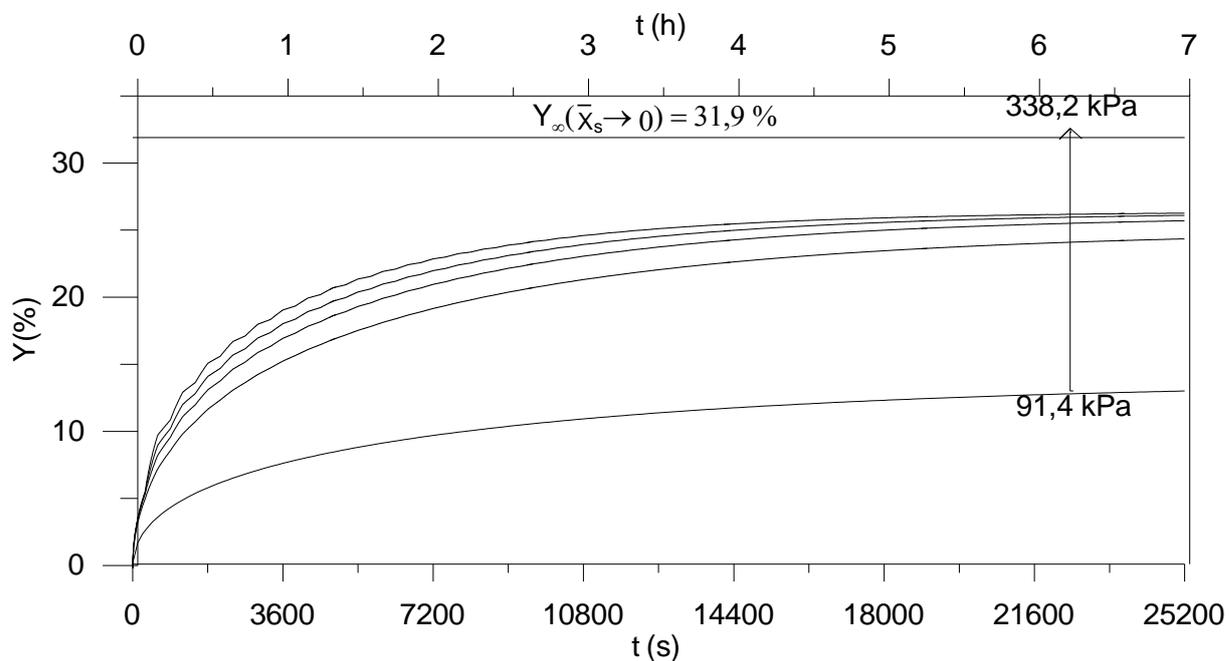


Figura 4.12: Rendimento da ECCDH nas diferentes pressões (135,3; 202,9; 270,5 e 338,2 kPa), comparado com o rendimento máximo obtido na extração exaustiva por infusão e com o rendimento da extração com o sistema permanentemente comprimido na pressão atmosférica (91,4 kPa).

Observa-se que para todas as condições, a forma geral das curvas cinéticas não foi alterada por causa dos ciclos de compressão e descompressão, porém a influência positiva dos mesmos sobre a remoção de solutos pode ser facilmente notada. Como mostrado na Figura 4.12, o rendimento da ECCDH no equilíbrio na menor pressão de trabalho (135,3 kPa), foi de aproximadamente $Y = 24 \%$, este valor é inclusive maior que o rendimento da extração com o sistema permanentemente comprimido na maior pressão (338,2 kPa), o qual foi de $Y = 22 \%$.

Esta melhoria notável da aplicação dos ciclos de compressão e descompressão hidrostática pode se explicar também por meio da Figura 4.13a, onde se observa o incremento da curva do ajuste da fração mássica de soluto na fase líquida no equilíbrio (X_{le}) dentro da faixa de pressão de 91,4 kPa a 338,2 kPa. Contudo, um aumento adicional da pressão não tem um efeito significativo sobre o aumento da transferência de massa.

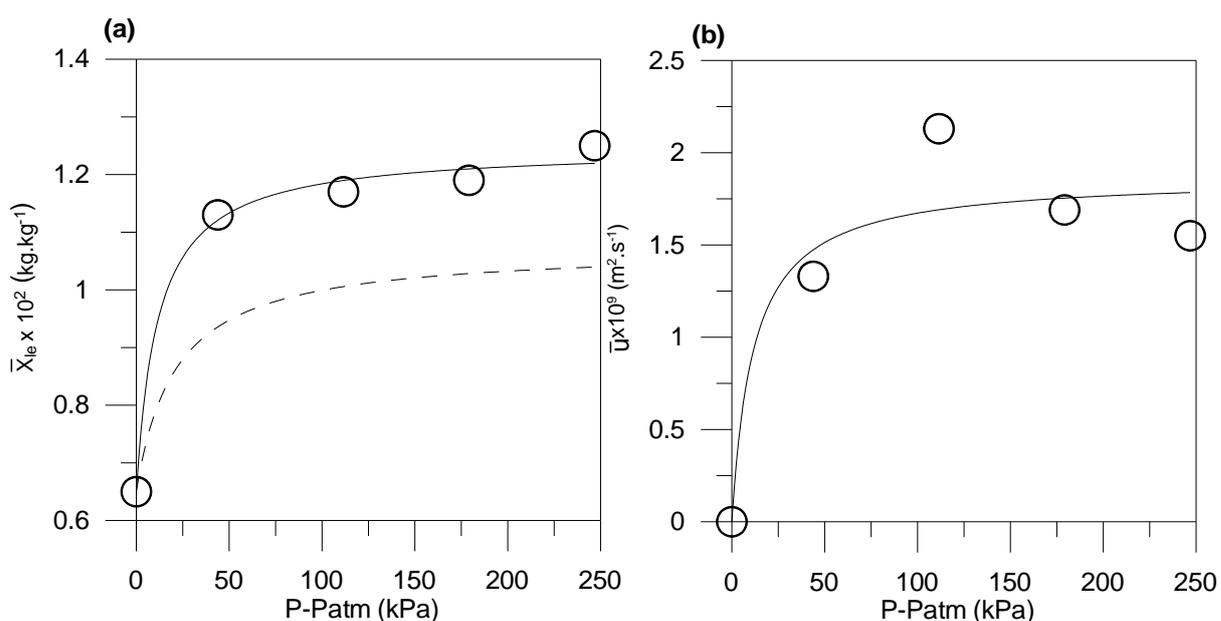


Figura 4.13: (a) Fração mássica de soluto no equilíbrio na fase líquida em função da pressão, durante a ECCDH, resultados ajustados (símbolos) e calculados (linha contínua: Equação (4.5)), comparados com a extração com o sistema permanentemente comprimido (linha tracejada: Equação (4.1)). (b) Velocidade média do fluxo convectivo da solução através dos microcanais do sólido em função da pressão, durante a ECCDH, resultados ajustados (símbolos) e calculados (linha: Equação (4.6)).

A mesma influência da pressão sobre X_{le} também foi evidenciada na extração com o sistema permanentemente comprimido (Figura 4.1a), no entanto, no caso da ECCDH a curva se deslocou para valores maiores (Figura 4.13a). Esta curva foi obtida ajustando novamente os resultados experimentais com o modelo racional de três parâmetros (Equação (3.31)), resultando na Equação (4.5) ($R^2 = 0,99$), para uma faixa de pressão de 91,4 kPa a 338,2 kPa.

$$X_{le} = 0,65 \times 10^{-2} + \frac{0,59 \times 10^{-2}(P - P_{atm})}{11 + (P - P_{atm})} \quad (4.5)$$

Como mencionado anteriormente, acredita-se que a intensificação da extração de solutos é devida à transferência de massa por convecção, neste caso as velocidades médias (\bar{u}) do fluxo convectivo através dos micro canais do sólido são apresentadas na Figura 4.13b. Quando a pressão de trabalho é a pressão atmosférica (91,4 kPa), \bar{u} é igual a zero devido à ausência dos ciclos de compressão e descompressão hidrostática, nesse caso apenas a difusão controla a transferência de massa. Por outro lado, as velocidades maiores do que zero no intervalo de pressão de 135,3 a 338,2 kPa, indicam que a combinação de difusão e convecção governam a transferência de solutos do café torrado e moído para a fase líquida. A Equação (4.6) apresenta \bar{u} em função da pressão, com coeficientes ajustados pelo método de Levenberg-Marquardt, para uma faixa de pressão de 91,4 kPa a 338,2 kPa.

$$\bar{u} = \frac{1,9 \times 10^{-9}(P - P_{atm})}{12 + (P - P_{atm})} \quad (4.6)$$

A Equação (4.6) não somente descreve corretamente ($R^2 = 0,89$) a influência da aplicação dos ciclos de compressão e descompressão hidrostática, mas também demonstra que a variação de velocidade é desprezível no intervalo de pressões examinadas. De fato, com uma probabilidade de 100 %, as velocidades ajustadas não apresentam diferença significativa. A razão para que isto aconteça é que a maior diferença entre os valores da \bar{u} é menor do que o desvio padrão ponderado para \bar{u} ($0,8 \times 10^{-9} < 0,85 \times 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$). Além disso, uma análise estatística baseada no

intervalo de pressão ajustado (135,3 – 338,2 kPa) confirma com uma probabilidade de 80 %, que \bar{u} é sempre maior do que zero, o que torna possível afirmar com a mesma confiança que os ciclos de compressão e descompressão hidrostática tem um efeito significativo sobre a cinética de extração dos solutos totais do café. Contudo, a tendência dos valores, tanto de X_{le} como de \bar{u} , a serem constantes, é a responsável pela quase superposição das curvas na Figura 4.12, concluindo que o efeito dos ciclos de compressão e descompressão hidrostática diminui com o aumento da pressão.

A máxima eficiência da extração (Equação (4.7)) com o sistema permanentemente comprimido, obtida na pressão de 338,2 kPa, foi de aproximadamente 70 %, sendo o 100 % o rendimento da extração exaustiva por infusão. No caso da ECCDH a eficiência máxima alcançada na mesma pressão, foi de aproximadamente 85 %.

$$E = 100 \frac{Y}{Y_{\infty}} \quad (4.7)$$

4.2 EXTRAÇÃO DE LIPÍDEOS DO CAFÉ

4.2.1 Determinação de Lipídeos Totais

A determinação de lipídeos totais do café torrado e moído deu como resultado $14,5 \pm 0,4$ %, este valor está de acordo com a norma de qualidade do café que especifica um mínimo de 8,0 % de extrato etéreo (ANVISA, 1999). As referências citadas (ex. BUDRYN *et al.*, 2012) mencionam que o teor de lipídeos do café torrado e moído está em uma faixa entre 8 e 20 % dependendo da variedade e as condições de cultivo, e segundo BARBOSA *et al.* (2014) 15 % corresponde a café da espécie Arábica e 10 % a Robusta, conseqüentemente, o resultado obtido confirma a informação reportada na literatura e é o esperado de acordo com o tipo de amostra utilizada (Café Melitta® Tradicional).

Cabe notar que este resultado também é similar ao encontrado através de uma análise preliminar dos lipídeos totais do café realizado em triplicata por extração soxhlet, usando éter de petróleo como solvente (AOAC, 1990). O valor encontrado

foi de $14,9 \pm 1,1$ %, corroborando que a aplicação da metodologia proposta por BLIGH e DYER (1959), é confiável na determinação de lipídeos do café torrado é moído.

4.2.2 Extração de Lipídeos com Ciclos de Compressão e Descompressão Hidrostática usando Água como Solvente.

O objetivo fundamental deste experimento foi comprovar a possibilidade de extrair compostos insolúveis por meio da aplicação dos ciclos de compressão e descompressão hidrostática. A extração foi realizada na maior pressão (338,2 kPa) e com ciclos de 600 s (ver experimento 1 na Tabela 4.1). Porém, o teste estatístico t mostrou que o conteúdo de lipídeos, antes ($14,5 \pm 0,4$ %) e após ($15,3 \pm 0,2$ %) a extração não apresenta diferença significativa com $p > 0,05$. Este fato denota que nenhuma quantidade importante de lipídeos foi extraída, o que contradiz evidências anteriores da literatura, as quais apontavam que a presente técnica de extração seria capaz de extrair compostos insolúveis (NAVIGLIO *et al.*, 2003; NAVIGLIO *et al.*, 2008).

4.2.3 Extração de Lipídeos com Ciclos de Compressão e Descompressão Hidrostática e com o Sistema Permanentemente Comprimido, usando Clorofórmio como Solvente.

Os experimentos de extração de lipídeos usando clorofórmio (ver experimentos 2 – 4 na Tabela 4.1) foram realizados para observar se os efeitos da pressão e dos ciclos de compressão e descompressão hidrostática sobre o rendimento da extração são independentes da natureza química do solvente. Estatisticamente, os rendimentos de extração de lipídeos (Y_{Lip}) alcançados nas diferentes condições de operação foram os mesmos. Isto acontece porque as mudanças na resposta examinada, quando são consideradas as diferentes condições de extração, são sempre menores que sua incerteza (isto é, $Y_{Lip} \leq U$ ou $0,9 \leq 0,91$ %). U é o erro médio ponderado para Y_{Lip} vezes o fator t encontrado na

tabela de distribuição *t*-student, para um grau de liberdade igual a 3 (4 repetições) e $\alpha = 0,02$.

Tabela 4.1: Rendimento da extração de lipídeos do café nas diferentes condições experimentais.

Experimento	Extração	<i>P</i> (kPa)	<i>t</i> (h)	Solvente	Y_{Lip} (%)
1	ECCDH	338,2	7	Água	Não detectado
2	ECCDH	338,2	7	Clorofórmio	9,4 ± 0,2 ^a
3	Pressão Constante	338,2	7	Clorofórmio	9,2 ± 0,4 ^a
4	Pressão Atmosférica	91,4	7	Clorofórmio	8,5 ± 0,2 ^a

^a Valores sem diferença significativa ($p > 0,02$)

A influência não significativa da pressão e dos ciclos de compressão e descompressão hidrostática sobre Y_{Lip} leva à suposição de que os lipídeos do café encontram-se inicialmente na superfície da partícula sólida. Esta é a única condição onde, a modificação da estrutura celular e da porosidade do sólido, produto do aumento da pressão, não incrementa o rendimento da extração. Na revisão da literatura (item 2.2.4), menciona-se que durante a torrefação as altas temperaturas fazem com que a proporção de óleo aumente e seja visível na superfície, conferindo a aparência brilhante característica do café torrado (COSTE, 1969; VARNAM e SUTHERLAND, 1994). Confirmando assim, que o transporte dos lipídeos do interior para a superfície da partícula sólida ocorreu antes da extração com clorofórmio.

5. CONCLUSÕES

Os experimentos de extração realizados no presente trabalho demonstraram que é possível extrair os solutos totais do café a temperatura ambiente ($\approx 17,2$ °C). O incremento do rendimento da extração foi evidente com o aumento da pressão e com a aplicação dos ciclos de compressão e descompressão hidrostática no intervalo de 91,4 a 338,2 kPa, porém os resultados indicam que a pressões maiores este efeito positivo vai diminuindo até finalmente não ser significativo. O maior rendimento alcançado foi de 26 %, sendo o caso da ECCDH a 338,2 kPa, este valor é apenas 6 % menor do que a resposta análoga na extração por infusão ou percolação a 100 °C ($\approx 101,3$ kPa). O tempo necessário para atingir este rendimento foi de 11160 s, sendo ainda muito maior ao encontrado na extração industrial por percolação, o qual é de aproximadamente 1800 s (DEIBLER, ACREE e LAVIN, 1998).

Embora o tempo de extração seja maior do que a técnica de percolação, conclui-se que a ECCDH é um método válido para substituir o processo industrial de elaboração da bebida do café, pois evita os impactos negativos do aumento da temperatura, resultando em vantagens como a conservação da qualidade aromática do produto e a economia de energia. A utilização de pressões moderadas é outro benefício notável desta técnica, pois contribui para diminuir os eventuais custos de investimento na produção em grande escala de café solúvel por ciclos de compressão e descompressão hidrostática. Além disso, o processo paralelo de recuperação de aromas durante a extração já não seria mais necessário.

A modelagem matemática descreveu corretamente os fenômenos de transporte associados ao processo de extração. A difusão é o fenômeno que governa a extração com o sistema permanentemente comprimido, sendo favorecida pelo aumento da pressão como observado no ajuste do coeficiente efetivo de difusividade. No caso da ECCDH foi corroborado através do modelo híbrido difusivo-convectivo, que o incremento do rendimento da extração com respeito aos experimentos com o sistema permanentemente comprimido na mesma pressão, é produto do fluxo convectivo gerado nos micro canais do sólido durante a fase dinâmica do ciclo de extração. Isto também foi evidenciado no ajuste da velocidade média do fluxo convectivo, sendo que para a faixa de pressão de 135,3 a 338,2 kPa, foi sempre maior que zero.

A partir dos resultados da ECCDH dos lipídeos do café usando água como solvente, pode-se refutar o afirmado por NAVIGLIO *et al.*, (2003), que apresenta como uma vantagem da técnica, a remoção de compostos insolúveis. No caso do café a extração dos lipídeos junto com os demais compostos solúveis em água seria muito desejável, considerando a alta carga aromática do óleo do café (LÓPEZ FONTAL, 2007). No entanto a quantidade de lipídeos extraídos foi desprezível e, portanto no que se refere à contribuição destes compostos, o processo alternativo não seria importante para o melhoramento da qualidade aromática da bebida.

Os rendimentos de extração encontrados, usando clorofórmio como solvente nas diferentes condições de trabalho (ECCDH, pressão constante e pressão atmosférica), não tiveram diferença estatisticamente significativa. Este fato comprovou que a pressão e os ciclos de compressão e descompressão não têm efeito sobre a transferência de massa dos solutos que se encontram na superfície do sólido. Portanto a ECCDH seria mais recomendável na obtenção de solutos localizados no interior da estrutura vegetal.

A fabricação de café solúvel tem como principal variável crítica a perda de compostos aromáticos durante as etapas de extração, concentração e secagem. A literatura recente indica uma tendência de substituição das operações convencionais na indústria de café solúvel por processos análogos conduzidos a baixas temperaturas. Contudo, somente encontram-se trabalhos focados nas etapas de concentração e secagem. Alguns exemplos destes trabalhos são: a concentração do extrato de café por nano-filtração (VINCZE e VATAI, 2004), crio-concentração do extrato de café (MORENO *et al.*, 2014), elaboração de café instantâneo por “freeze-drying” (PADMA-ISHWARYA e ANANDHARAMAKRISHNAN, 2015) e por “spray-freeze-drying” (MACLEOD *et al.*, 2006; PADMA-ISHWARYA e ANANDHARAMAKRISHNAN, 2015). De forma geral o presente trabalho oferece mais uma contribuição para o melhoramento do processo de produção de café solúvel, apresentando o potencial uso da ECCDH na etapa de extração, de forma que o processamento do café poderia ser realizado completamente em baixas temperaturas, visando à obtenção de um produto final com maior qualidade aromática.

REFERÊNCIAS

- ABIC, **Associação Brasileira da Indústria de Café**. Disponível em: <http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?tpl=home>. Acesso em: 06/05/2014.
- AL-HAMMANRE, Z.; FOERSTER, S.; HARTMANN, F.; KRÖGER, M.; KALTSCHMITT, M. Oil extracted from spent coffee grounds as a renewable source of fatty acid methyl ester manufacturing. **Fuel**, v. 96, p. 70 – 76.
- ANVISA, **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**, Portaria No. 377, de 26 de Abril de 1999, Regulamento técnico para fixação de identificação e qualidade de Café Torrado em grão e Café Torrado e Moído. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/anvisaegis/portarias/377_99.htm. Acesso em: 02/06/2014.
- AOAC, Association of Official Analytical Chemist. **Official Methods of Analysis**, 12th Edition, Washington, USA, 1990.
- ARAÚJO, J. M. A.; SANDI, D. Extraction of coffee diterpenes and coffee oil using supercritical carbon dioxide. **Food Chemistry**, v. 101, p. 1087 – 1094, 2006.
- BARBOSA, H. M. A.; DE MELO, M. M. R.; COIMBRA, M. A.; PASSOS, C. P.; SILVA, C. M. Optimization of the supercritical fluid coextraction of oil and diterpenes from spent coffee grounds using experimental design and response surface methodology. **J. of Supercritical Fluids**, v. 85, p. 165 – 172, 2014.
- BELITZ H. D.; GROSCH, W. **Química de los Alimentos**. Segunda Edição, Zaragoza: Editorial Acribia S.A., 1992, p. 1014 – 1022.
- BERK, Z. **Food Process Engineering and Technology**. Food Science and Technology, International Series. Elsevier Inc, Second Edition, USA, 2013, p. 287 – 310.
- BHUMIRATANA, N.; ADHIKARI, K.; CHAMBERS IV, E. Evolution of sensory aroma attributes from coffee beans to brewed coffee. **Food Science and Technology**, v. 44, p. 2185 – 2192, 2011.
- BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method for total lipid extraction and purification. **Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, p. 911 – 917, 1959.

- BORGES, M. E.; TEJERA, R. L.; DÍAZ, L.; ESPARZA, P.; IBÁÑEZ, E. Natural dyes extraction from cochineal (*Dactylopius coccus*). New extraction methods. **Food Chemistry**, v. 132, p. 1855 – 1860, 2012.
- BRASIL, **Ministério de Agricultura**. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cafe/>. Acesso em: 07/05/2014.
- BUDRYN, G.; NEBESNY, E.; ŻYŻELEWICZ, D.; ORACZ, J.; MIŚKIEVICZ, K.; ROSICKA-KACZMAREK, J. Influence of roasting conditions on fatty acid and oxidative changes of Robusta coffee oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 114, p. 1052 – 1061, 2012.
- CACACE, J. E.; MAZZA, G. Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries. **Journal of Food Engineering**, v. 59, p. 379 – 389, 2003.
- CAGLIANI, L. R.; PELLEGRINO, G.; GIUGNO, G.; COSONNI, R. Quantification of *Coffea arabica* and *Coffea canephora* var. robusta in roasted and ground coffee blends. **Talanta**, v. 106, p. 169 – 173, 2013.
- CAPRIOLI, G.; CORTESE, M.; CRISTALLI, G.; MAGGI, F.; ODELLO, L.; RICCIUTELLI, M.; SAGRATINI, G.; SIROCCHI, V.; TOMASSONI, G.; VITTORI, S. Optimization of espresso machine parameters through the analysis of coffee odorants by HS-SPME-GC/MS. **Food Chemistry**, v. 135, p. 1127 – 1133, 2012.
- CHEONG, M. W.; TONG, K. H.; ONG, J. J. M.; LIU, S. Q.; CURRAN, P.; YU, B. Volatile composition and antioxidant capacity of Arabica coffee. **Food Research International**, v. 51, p. 388 – 396, 2013.
- CHO, A. R.; PARK, K. W.; KIM, K. M.; KIM, S. Y.; HAN, J. Influence of roasting conditions on the antioxidant characteristics of Colombian coffee (*Coffea arabica* L.) beans. **Journal of Food Biochemistry**, DOI: 10.1111/jfbc.12045, 2013.
- CONTINI, M.; BACCELLONI, S.; FRANGIPANE, M. T.; MERENDINO, N.; MASSANTINI, R. Increasing espresso coffee brew antioxidant capacity using phenolic extract recovered from hazelnut skin waste. **Journal of Functional Foods**, v. 4, p. 137 – 146, 2012.
- COSTA FREITAS, A. M.; MOSCA, A. I. Coffee geographic origin, an aid to coffee differentiation. **Food Research International**, v. 32, p. 565 – 573, 1999.
- COSTE, R. **El Café**, Colección Agricultura Tropical. Barcelona: Editorial Blume, 1969, p. 201 – 218.

- COUTO, R. M.; FERNANDES, J.; GOMES DA SILVA, M. D. R.; SIMÕES, P. C. Supercritical fluid extraction of lipids from spent coffee grounds. **J. of Supercritical Fluids**, v. 51, p. 159 – 166, 2009.
- CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. Oxford University Press, Oxford, UK, 1975, p. 89 – 98.
- CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**, 2^o Edição, Editora da Unicamp, Campinas, 2002, p. 260 – 266.
- CRESPO, M. O. P.; YUSTY, M. A. L. Comparison of supercritical fluid extraction and Soxhlet extraction for determination of aliphatic hydrocarbons in seaweed samples. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 64, p. 400 – 405, 2006.
- DE AZEVEDO, A. B. A.; KIECKBUSH, T. G.; TASHIMA, A. K.; MOHAMED, R. S.; MAZZAFERA, P.; VIEIRA DE MELO, S. A. B. Extraction of green coffee oil using supercritical carbon dioxide. **J. of Supercritical Fluids**, v. 44, p. 186 – 192, 2008.
- DEAN, J. R. **Extraction Techniques in Analytical Sciences**. John Wiley & Sons, Ltd. 2009, p. 132 -135.
- DEIBLER K. D.; ACREE, T. E.; LAVIN, E. H. Aroma analysis of coffee brew by gas chromatography-olfactometry. **Food Flavors: Formation, Analysis and Packaging Influences**, p. 69 – 78, 1998.
- ESQUIVEL, P.; JIMENEZ, V. M. Functional properties of coffee and coffee by-products. **Food Research International**, v. 46, p. 488 – 495, 2012.
- ESPINOZA-PÉREZ, J. D.; VARGAS, A.; ROBLES-OLVERA, V. J.; RODRÍGUEZ JIMENEZ, G. C.; GARCÍA-ALVARADO, M. A. Mathematical modeling of caffeine kinetic during solid-liquid extraction of coffee beans. **Journal of Food Engineering**, v. 81, p. 72 – 78, 2007.
- FABBRI, A.; CEVOLI, C.; ALESSANDRINI, L.; ROMANI, S. Numerical modeling of heat and mass transfer during coffee roasting process. **Journal of Food Engineering**, v. 105, p. 264 – 269, 2011.
- FERRARA, L.; NAVIGLIO, D.; GALLO, M. Extraction of bioactive compounds of saffron (*Crocus sativus* L.) by ultrasound assisted extracton (UAE), and by rapid solid-liquid dynamic extraction (RSLDE). **European Scientific Journal**, v. 10, No. 3, p. 1 – 13, 2014.

- FORMATO, A.; GALLO, M.; IANNIELLO, C.; MONTESANO, D.; NAVIGLIO, D. Supercritical fluid extraction of α - and β -acids from hops compared to cyclically pressurized solid-liquid extraction. **J. of Supercritical Fluids**, v. 84, p. 113 – 120, 2013.
- FRANCA, A. S.; MENDONÇA, J. C. F.; OLIVEIRA, S. D. Composition of green and roasted coffees of different cup qualities. **LWT- Food Science and Technology**, v. 38, p. 709 – 715, 2005.
- GOULA, A. M. Ultrasound-assisted extraction of pomegranate seed oil – Kinetic modeling. **Journal of Food Engineering**, v. 117, p. 492 – 498, 2013.
- HERNANDEZ DIAZ, W. N.; RUIZ LÓPEZ, I. I.; SALGADO CERVANTES, M. A.; RODRIGUEZ JIMENES, G. C.; GARCÍA ALVARADO, M. A. Modeling heat and mass transfer during drying of green coffee beans using prolate spheroidal geometry. **Journal of Food Engineering**, v. 86, p. 1 – 9, 2008.
- IBARZ, A.; BARBOSA-CÀNOVAS, G. V. **Unit Operations in Food Engineering**. CRC Press, USA, 2003, p. 799 – 806.
- ICO (**International Coffee Organization**) Disponível em: <http://www.ico.org/>. Acesso em 08/05/2014.
- JENSEN, S.; ZANOELO, E. F. Kinetics of aqueous extraction of mate (*Ilex paraguariensis*) leaves. **Journal of Food Process Engineering**, v. 36, No. 2, p. 220 – 227, 2012.
- KOTOVICZ, V. **Extração rápida de compostos solúveis de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) por ciclos de compressão e descompressão hidrostática: experimentos, modelagem e simulação**. 115 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- KOTOVICZ, V.; WYPYCH, F.; ZANOELO, E. F.; Pulsed hydrostatic pressure and ultrasound assisted extraction of soluble matter from mate leaves (*Ilex paraguariensis*): experiments and modelling. **Separation and Purification Technology**, v. 130, p. 1 – 9, 2014.
- KOTOVICZ, V. ZANOELO, E. F.; Hydrostatic pressure cycling extraction of soluble matter from mate leaves. **Journal of Food Engineering**, v. 116, p. 656 – 665, 2013.
- LÓPEZ FONTAL, E. M. Extracción de aceite de Café. **Revista Ingeniería e Investigación**, v. 27, p. 25 – 31, 2007.

- LÓPEZ, N.; PUÉRTOLAS, E.; HERNÁNDEZ-ORTE, P.; ÁLVAREZ, I.; RASO, J. Effect of pulsed electric field treatment on the anthocyanin composition and other quality parameters of Cabernet Sauvignon freshly fermented model wines obtained after different maceration times. **LWT – Food Science and Technology**, v. 42, p. 1225 – 1231, 2009.
- LUENGO, E.; ÁLVAREZ, I.; RASO, J. Improving the pressing extraction of polyphenols of orange peel by pulsed electric fields. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 17, p. 79 – 84, 2013.
- MACLEOD, C. S.; MCKITTRICK, J. A.; HINDMARSH, J. P.; JOHNS, M. L.; WILSON, D. I. Fundamentals of spray freezing of instant coffee. **Journal of Food Engineering**, v. 74, p. 451 – 461, 2006.
- MARTÍNEZ, M. L.; MATTEA, M. A.; MAESTRI, D. M. Pressing and supercritical carbon dioxide extraction of walnut oil. **Journal of Food Engineering**, v. 88, p. 399 – 404, 2008.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. Quinta Edição, McGraw-Hill, Inc. Singapore, 1993, p. 614 – 617.
- MEHR, C. B.; BISWAL, R. N.; COLLINS, J. L.; COCHRAN, H. D. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Caffeine from Guaraná. **J. of Supercritical Fluids**, v. 9, p. 185 – 191, 1996.
- MILIĆ, P. S.; RAJKOVIĆ, K. M.; STAMENKOVIĆ, O. S.; VELJKOVIĆ, V. B. Kinetic modeling and optimization of maceration and ultrasound-extraction of resinoid from the aerial parts of white lady's bedstraw (*Gallium mollugo* L.). **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, p. 525 – 534, 2013.
- MORENO, F. L.; RAVENTÓS, M.; HERNÁNDEZ, E.; RUIZ, Y. Block freeze-concentration of coffee extract: Effect of freezing and thawing stages on solute recovery and bioactive compounds. **Journal of Food Engineering**, v. 120, p. 158 – 166, 2014.
- MURTHY, P. S.; NAIDU, M. M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition – A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 66, p. 45 – 58, 2012.
- NAVARINI, L.; NOBILE, E.; PINTO, F.; SCHERI, A.; SUGGI LIVERANI, F. Experimental investigation of steam pressure coffee extraction in a stove-top coffee maker. **Applied Thermal Engineering**, v. 29, p. 998 – 1004, 2009.

- NAVIGLIO, D. Rapid and dynamic solid-liquid extractor working at high pressures and low temperatures for obtaining in short times solutions containing substances that initially were in solid matrixes insoluble in extracting liquid. **Italian Patent No. 1.303.417**, November 6, 2000.
- NAVIGLIO, D. Naviglio's Principle and Presentation of an Innovative Solid-Liquid Extraction Technology: Extractor Naviglio®. **Analytical Letters**, v. 36, p. 1647 – 1659, 2003.
- NAVIGLIO, D.; FERRARA, L. **Tecniche Estrattive Sólido-Líquido: Teoria e Prática**, Roma: ARACNE Editrice, 2008.
- NAVIGLIO, D.; FERRARA, L.; FORMATO, A.; GALLO, M. Efficiency of conventional extraction technique compared to rapid solid-liquid dynamic extraction (RSLDE) in the preparation of bitter liquors and elixirs. **IOSR Journal of Pharmacy**, v. 4. P. 14 – 22, 2014.
- NAVIGLIO, D.; FORMATO, A.; PUCILLO, G. P.; GALLO, M. A cyclically pressurized soaking process for the hydration and aromatization of cannellini beans. **Journal of Food Engineering**, v. 116, p. 765 – 774, 2013.
- NAVIGLIO, D.; PIZZOLONGO, F.; FERRARA, L.; NAVIGLIO, B.; ARAGÓN, A.; SANTINI, A. Extraction of pure lycopene from industrial tomato waste in water using the extractor Naviglio ®. **African Journal of Food Science**, v. 2, p. 37 – 44, 2008, e **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 88, p. 2414 – 2420, 2008.
- NAVIGLIO, D.; PIZZOLONGO, F.; ROMANO, R.; FERRARA, L.; NAVIGLIO, B.; SANTINI, A. An innovative solid-liquid extraction technology: use of the naviglio extractor® for the production of lemon liquor. **African Journal of Food Science**, v. 1, p. 42 – 50, 2007.
- NAVIGLIO, D.; RAIÀ, C.; RUSSO, M.; ACETO, C.; SOMMA, A.; FERRARA, L.; MONTESANO, D.; MANFRA, M.; CORREALE, G.; BOLOGNESE, A. Estrazione dell'olio essenziale di bergamotto. **Ingredienti Alimentari**, v. 2, No. 5, p. 13 – 18, 2003.
- OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S.; CAMARGOS, R. R. S.; FERRAZ, V. P. Coffee oil as potential feedstock for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3244 – 3250, 2008.
- OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S.; MENDONÇA, J. C. F.; BARROS JÚNIOR, M. C. Proximate composition, and fatty acids profile of green and roasted defective coffee beans. **LWT-Food Science and Technology**, v. 39, p. 235 – 239, 2006.

- ORMOND, J. G. P.; DE PAULA, S. R. L.; FILHO, P. F. **Café: Reconquista dos Mercados**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 10, 1999, p. 3 – 56.
- PADMA-ISHWARYA, S.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Spray-Freeze-Drying approach for soluble coffee processing and its effect on quality characteristics. **Journal of Food Engineering**, v. 149, p. 171 – 180, 2015.
- PARENTI, A.; GUERRINI, L.; MASELLA, P.; SPINELLI, S.; CALAMAI, L.; SPUGNOLI, P. Comparison of espresso coffee brewing techniques. **Journal of Food Engineering**, v. 121, p. 112 – 117, 2014.
- PELEG, M. An empirical model for the description of moisture sorption curves. **Journal of Food Science**, v. 53 (4), p. 1216-1217, 1988.
- PIN, K. Y.; LUQMAN CHUAH, A.; ABDULL RASHIH, A.; RASADAH, M. A.; LAW, C. L.; CHOONG, T. S. Y. Solid-Liquid extraction of betel leaves (*piper betle* L.). **Journal of Food Process Engineering**, v. 34, p. 549 – 565, 2009.
- PUERTA QUINTERO, G. I. Influência del Proceso de Beneficio en la Calidad del Café. **Cenicafé**, v. 50(1), p. 78 – 88, 1999.
- QU, W.; PAN, Z.; MA, H. Extraction modeling and activities of antioxidants from pomegranate marc. **Journal of Food Engineering**, v. 99, p. 16 – 23, 2010.
- RATHOD, S. S.; RATHOD, V. K. Extraction of piperine from *Piper logum* using ultrasound. **Industrial Crops and Products**, v. 58, p. 259 – 264, 2014.
- Revista Cafeicultura**, 2007. Disponível em: <http://www.revistacafeicultura.com.br>. Acesso em: 06/05/2014.
- RIBEIRO, H.; MARTO, J.; RAPOSO, S.; AGAPITO, M.; ISAAC, V.; CHIARI, B. G.; LISBOA, P. F.; PAIVA, A.; BARREIROS, S.; SIMÕES, P. From coffee industry waste materials to skin-friendly products with improves skin fat levels. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 115, p. 330 – 336, 2013.
- RODRÍGUEZ-SOLANA, R.; SALGADO, J. M.; DOMÍNGUEZ, J. M.; CORTÉZ-DIÉGUEZ, S. Characterization of fennel extracts and quantification of estragole: Optimization and comparison of accelerated solvent extraction and Soxhlet techniques. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 528 – 536, 2014.
- ROSSEAU, R. W. **Handbook of Separation Process Technology**. John Wiley & Sons, Inc. USA, 1987, p. 541.

- SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations**. John Wiley & Sons, Inc. Teceira Edição, USA, 2011, p. 650 – 654.
- SERESHTI, H.; SAMADI, S. A rapid and simple determination of caffeine teas, coffees and eight beverages. **Food Chemistry**, v. 158, p. 8 – 13, 2014.
- SHARAPIN N. **Fundamentos de Tecnología de Productos Fitoterapéuticos**. CAB, Cyted, Bogotá – Colombia, 2000, p. 42 – 45.
- SOPELANA, P.; PÉREZ MARTÍNEZ, M.; LÓPEZ GALILEA, I.; PAZ DE PEÑA, M.; CID, C. Effect of ultra-hightemperature (UHT) treatment on coffee brew stability. **Food Research International**, v. 50, p. 682 – 690, 2013.
- STANKOVIC, M. C.; CAKIC, M. D.; CVETKOVIC, D. M.; VELJKOVIC, V. B. Kinetic of extraction of resinoids from overground parts of sweet clover (*Melilotus officinalis* L.). **Journal of Serbian Chemistry Society**, v.10, p. 735 – 741, 1994.
- TAGHVAEI, M.; JAFARI, S. M.; ASSADPOOR, E.; NOWROUZIEH, S.; ALISHAH, O. Optimization of microwave-assisted extraction of cottonseed oil and evaluation of its oxidative stability and physicochemical properties. **Food Chemistry**, v. 160, p. 90 – 97, 2014.
- TAO, Y.; ZHANG, Z.; SUN, D. W. Kinetic modeling of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from grape marc: Influence of acoustic energy density and temperature. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, p. 1461 – 1469, 2014.
- TELLO, J.; VIGUERA, M.; CALVO, L. Extraction of caffeine from Robusta coffee (*Coffea canephora* var. Robusta), husks using supercritical carbon dioxide. **J. of Supercritical Fluids**, v. 59, p. 53 – 60, 2011.
- TOLEDO, R. T. **Fundamentals of Food Process Engineering**. Food Science Text Series, Terceira Edição, USA, 2007, p. 513 – 532.
- TSUKUI, A.; SANTOS JÚNIOR, H. M.; OIGMAN, S. S.; DE SOUZA, R. O. M. A.; BIZZO, H. R.; REZENDE C. M. Microwave-assisted extraction of green coffee oil and quantification of diterpenes by HPLC. **Food Chemistry**, In Press, 2014.
- TZIA, C.; IADAKIS, G.; AGUILERA, J. M.; **Extraction Optimization in Food Engineering**, Marcel Dekker, Inc. USA, 2003, p. 33 – 34.

- USDA (**United States Department of Agriculture**). Coffee: World Markets and Trade. Foreign Agricultural Service, Circular Series December 2013.
- VARNAM, A. H.; SHUTHERLAND, J. P. **Beverages: technology, chemistry and microbiology**. Springer-Science+Business Media, B. V. Chapman & Hall, UK, 1994, p. 191 – 255.
- VILLANUEVA BERMEJO, D.; LUNA, P.; MANIC, M. S.; NAJDANOVIC-VISAK, V.; REGLERO, G.; FORNARI, T. Extraction of caffeine from natural matter using a bio-renewable agrochemical solvent. **Food and Bioproducts Processing**, v. 91, p. 303 – 309, 2013.
- VINCZE I.; VATAI G. Application of nanofiltration for coffee extract concentration. **Desalination**, v. 162, p. 287 – 294, 2004.
- VIROT, M.; TOMAO, V.; COLNAGUI, G.; VISINONI, F.; CHEMAT, F. New microwave-integrated Soxhlet extraction An advantageous tool for the extraction of lipids from food products. **Journal of Chromatography A**, v. 1174, p. 138 – 144, 2007.
- WANKAT, P. C. **Separation Process Engineering**. Pearson Education, Inc. USA, 2007, p. 452.
- XIE, D. T.; WANG, Y. Q.; KANG, Y.; HU, q. f.; SU, N. Y.; HUANG, J. M.; CHE, C. T.; GUO, J. X. Microwave-assisted extraction of bioactive alkaloids from *Stephania sinica*. **Separation and Purification Technology**, v. 130, p. 173 – 181, 2014.
- ZHANG, C.; LINFORTH, R.; FISK, I. D. Cafestol extraction yield from different coffee brew mechanism. **Food Research International**, v. 49, p. 27 – 31, 2012.
- ZUIM, D. R.; CARPINÉ, D.; DISTLER, G. A. R.; SCHEER, A. D. P.; IGARASHI MAFRA, L.; MAFRA, M. R. Adsorption of two coffee aromas from synthetic aqueous solution onto granular activated carbon derived from coconut husks. **Journal of Food Engineering**, v. 104, p. 284 – 292, 2011.