



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS



182902000

EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE ÓLEO AROMÁTICO DE CAFÉ TORRADO

ALESSANDRA LOPES DE OLIVEIRA

M.Sc. em Engenharia de Alimentos

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por **Alessandra Lopes de Oliveira**, aprovada pela Comissão Julgadora em 05 de novembro de 2001.

Prof. Dr. FERNANDO ANTONIO CABRAL

Orientador (FEA)

Campinas, 05 de novembro de 2001

Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral
Presidente da Banca

Prof. Dr. MARCOS NOGUEIRA EBERLIN

Co-Orientador (IQ)

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos

Campinas/SP
Novembro de 2001

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	OL4e
V.	
T.	47486
P.	837102
C	☐
D	☒
PREC.	R\$ 11,00
DATA	05-02-02
N.º CPD	

CM00163471-0

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

OL4e Oliveira, Alessandra Lopes de
Extração supercrítica de óleo aromático de café torrado /
Alessandra Lopes de Oliveira. – Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientador: Fernando Antonio Cabral
Co-orientador: Marcos Nogueira Eberlin
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos

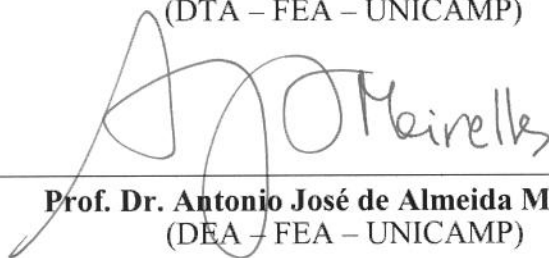
1.Extração com fluido supercrítico. 2.Equações de estado.
3.Óleo de café. 4.Solubilidade. I.Cabral, Fernando Antonio
Cabral. II.Eberlin, Marcos Nogueira. III.Universidade Estadual
de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV.Título.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral (Orientador)
(DEA – FEA – UNICAMP)

Profa. Dra. Hilary Castle de Menezes
(DTA – FEA – UNICAMP)



Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
(DEA – FEA – UNICAMP)



Prof. Dr. Fernando Luiz Pelegrini Pessoa
(DEQ – EQ – UFRJ)



Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva
(DEQ – CCET – UFS)



Profa. Dra. Maria Aparecida Mauro
(FEA – IBILCE – UNESP)

Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed
(DTF – FEQ - UNICAMP)

*Dedico esta tese aos meus pais, Joaquim e Marli,
aos meus avós maternos, Joaquim e Maria, aos
meus irmãos Sandro, Fernando e Ana Carolina e
aos meus tios, primos e amigos com muito amor e
carinho, pelo apoio e incentivo hoje e sempre.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

A Deus por me proteger, orientar e por estar sempre presente na minha vida.

Aos Professores Fernando Antonio Cabral e Marcos Nogueira Eberlin pelas orientações. E ainda pela convivência que me ensinou o que é paciência, compreensão e dedicação, me proporcionando aprender e almejar a ser uma pesquisadora tal qual àqueles admiráveis que me serviram como exemplo.

Às Professoras e aos Professores membro da Banca Examinadora, pelas sugestões e correções apresentadas para o meu aprimoramento.

À FAPESP pelo suporte financeiro em forma de bolsas de estudo durante os 4 anos.

Aos técnicos Ari (LASEFI-FEA), Zelinda e Cidão (THONSON-IQ) pelos ensinamentos práticos com muita dedicação e pela amizade que pudemos cultivar durante estes anos.

A todos os amigos do LASEFI, em especial Vera, Eduardo, Cristina, Alexandre, Christiane, Mara, e todos os demais que colaboraram direta ou indiretamente com esta tese.

A todos os amigos do THOMSON, em especial Anita, Regina, Beto e Fábio que tanto me auxiliaram no decorrer deste trabalho.

À COCAM S.A. e FIRMENICH & CIA LTDA aqui representadas por Paulo Márcio e Marcel Miasiro respectivamente, por terem colaborados diretamente com este trabalho fornecendo materiais e informações relevantes ao aspecto tecnológico desta tese.

Aos estagiários Silvano, Marília, Denise, Gisele e Katarina pelo auxílio prestado, pela troca de informações e pela amizade.

A todos os meus amigos, Carla, Carmem, Selma, Berta, Lica, Dinha, Tonhão, Li, Tânia, Lia, Alfredo, Li (boliviana), Sandra, Mauro, Pi, Clau, e todos os demais que por ventura não estejam com o nome impresso neste papel, mas que sabem bem o lugar que ocupam em meu coração.

A todos os meus familiares, pais, avós, irmãos, tios e primos que, embora tão distantes estavam sempre presentes fornecendo a base que sustenta o equilíbrio de qualquer indivíduo, A FAMÍLIA.

ÍNDICE

RESUMO	xix
ABSTRACT	xxiii
NOMENCLATURA	xxvii
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
CAPÍTULO 1	5
<i>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL</i>	<i>5</i>
1.1 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE UM FLUIDO SUPERCRÍTICO..	7
1.1.1. Dióxido de carbono como solvente	7
1.1.2. Equilíbrio de fases	10
1.1.3. Equações de Estado tipo van der Waals e Regras de mistura.....	11
1.2. APLICAÇÕES DA EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO	20
1.3. CAFÉ	21
1.3.1. Composição do café	23
1.3.2. O aroma do café	26
1.4. EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE AROMA DE CAFÉ	32
1.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35

CAPÍTULO 2	43
-------------------------	-----------

<i>ANÁLISE DO ÓLEO AROMÁTICO DE CAFÉ TORRADO OBTIDO POR PRENSAGEM DOS GRÃOS PARA DEFINIÇÃO PRÉVIA DE METODOLOGIA DE ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (GC/MS).</i>	
.....	43

2.1. INTRODUÇÃO.....	45
-----------------------------	-----------

2.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
--------------------------------------	-----------

2.2.1. Preparo da amostra.....	48
--------------------------------	----

2.2.1.1. Diluição da amostra em solvente	48
--	----

2.2.1.2. Hidrólise de triglicerídeos e metilação dos ácidos graxos.....	48
---	----

2.2.1.3. Captura dos compostos voláteis	49
---	----

2.2.1.4. Headspace	50
--------------------------	----

2.2.2. Condições de análise por GC/MS.....	50
--	----

2.2.2.1. Condições cromatográficas para a amostra diluída em solvente	50
---	----

2.2.2.2. Condições cromatográficas para o Headspace	51
---	----

2.2.2.3. Condições cromatográficas para os compostos voláteis isolados.....	51
---	----

2.2.2.4. Condições cromatográficas para análise dos ácidos graxos	51
---	----

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
--	-----------

2.4. CONCLUSÕES.....	58
-----------------------------	-----------

2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
--	-----------

CAPÍTULO 3	61
-------------------------	-----------

<i>CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA</i>	<i>61</i>
--	-----------

3.1. INTRODUÇÃO.....	63
-----------------------------	-----------

3.2. MATÉRIA-PRIMA.....	65
--------------------------------	-----------

3.2.1. Análises físico-químicas	65
---------------------------------------	----

3.2.1.1. Determinação do Extrato etéreo.....	65
3.2.1.2. Determinação da Umidade	66
3.2.1.3. Análise da Granulometria.....	66
3.2.1.4. Análise da Densidade Real e Aparente.....	69
3.2.1.5. Análise da Porosidade	70
3.3. CONCLUSÃO.....	71
3.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
 CAPÍTULO 4.....	 73
<i>ANÁLISE SENSORIAL E DO RENDIMENTO DO ÓLEO AROMÁTICO DE CAFÉ TORRADO OBTIDO POR EXTRAÇÃO COM CO₂ SUPERCRÍTICO POR SUPERFÍCIES DE RESPOSTAS.....</i>	<i>73</i>
4.1. INTRODUÇÃO.....	75
4.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	77
4.2.1. Testes Preliminares	77
4.2.1.1. Pressurização do sistema.....	79
4.2.1.2. Extração	81
4.2.1.3. Coleta de amostra	81
4.2.1.4. Resultados obtidos com os testes preliminares.....	83
4.2.2. Extração Supercrítica de Óleo Aromático de Café Torrado	85
4.2.3. Análise sensorial	86
4.2.3.1. Treinamento e Pré-seleção	86
4.2.3.2. Escolha do solvente para diluição do óleo aromático de café torrado.....	88
4.2.3.3. Avaliação Sensorial do óleo aromático de café torrado.....	90
4.3. RESULTADOS	90
4.3.1. Verificação de um modelo preditivo e análise da superfície de resposta para o rendimento da extração de óleo aromático de café torrado com CO ₂ supercrítico.....	90

4.3.2. Verificação de um modelo preditivo para a intensidade do aroma característico de café.....	95
4.4. CONCLUSÃO.....	96
4.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
4.6. APRESENTAÇÃO EM CONGRESSO E PUBLICAÇÕES	98
 CAPÍTULO 5.....	 99
<i>ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA E ESPECTROMETRIA DE MASSAS DO ÓLEO AROMÁTICO DE CAFÉ TORRADO OBTIDO POR EXTRAÇÃO COM CO₂ SUPERCRÍTICO</i>	<i>99</i>
5.1. INTRODUÇÃO.....	101
5.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	103
5.2.1. Matéria-prima.....	103
5.2.2. Preparo das amostras de compostos aromáticos capturados nas armadilhas (colunas com Porapak-Q).....	104
5.2.3. Preparo da amostra do óleo aromático de café obtido por extração com CO ₂ supercrítico.	104
5.2.4. Cromatografia gasosa e espectrometria de massas.....	106
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	107
5.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
 CAPÍTULO 6.....	 117
<i>EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DO ÓLEO AROMÁTICO DE CAFÉ TORRADO EM CONDIÇÕES PRÉ-ESTABELECIDAS PARA O CÁLCULO DA SOLUBILIDADE DE ALGUNS COMPOSTOS EM CO₂ SUPERCRÍTICO.</i>	<i>117</i>

6.1. INTRODUÇÃO	119
6.2. MATERIAIS E MÉTODOS	121
6.2.1. Matéria-prima.....	121
6.2.2. Sistema de extração empregado	121
6.2.3. Testes preliminares para determinação do tempo de equilíbrio.....	125
6.2.4. Extração supercrítica do óleo aromático de café torrado	129
6.2.5. Escolha dos compostos aromáticos para cálculo da solubilidade.....	129
6.2.6. Cálculo da concentração dos componentes escolhidos da fração aromática do óleo de café, solúveis em CO ₂ supercrítico.....	137
6.2.7. Cálculo da solubilidade dos componentes da fração aromática do óleo de café, solúveis em CO ₂ supercrítico.	145
6.3. RESULTADOS	147
6.4. CONCLUSÃO	161
6.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	161
6.6. APRESENTAÇÃO EM CONGRESSO E PUBLICAÇÕES	164

CAPÍTULO 7	165
-------------------------	------------

<i>SOLUBILIDADE DOS COMPONENTES 2-METILPIRAZINA(2), ÁLCOOL FURFURÍLICO(3), ACETATO DE FURFURILA(4), 2, 5-DIMETILPIRAZINA(5) E γ- BUTIROLACTONA(6) EM CO₂ SUPERCRÍTICO(1) PARA DIFERENTES CONDIÇÕES OPERACIONAIS.</i>	165
--	------------

7.1. INTRODUÇÃO	167
7.2. MATERIAIS E MÉTODOS	170
7.2.1. Tratamento dos grãos de café torrado e triturado (suporte).....	170
7.2.2. Componentes puros	171
7.2.3. Sistema de extração empregado	171
7.2.4. Solubilidade dos componentes puros.....	172

7.2.5. Cálculo da concentração dos componentes puros solúveis em CO ₂ supercrítico.	174
7.2.6. Cálculo da solubilidade dos componentes: 2-metilpirazina(2), álcool furfurílico(3), 2,5-dimetilpirazina(4), γ -butirolactona(5) e acetato de furfurila(6) em CO ₂ supercrítico(1).	180
7.3. RESULTADOS	183
7.4. CONCLUSÃO	191
7.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	193
 CAPÍTULO 8	 197
<i>MODELAGEM TERMODINÂMICA QUE USA A EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON PARA PREDIZER A SOLUBILIDADE DOS COMPONENTES 2-METILPIRAZINA(2), ÁLCOOL FURFURÍLICO(3), 2,5-DIMETILPIRAZINA(4), γ-BUTIROLACTONA(5) E ACETATO DE FURFURILA(6) EM CO₂ SUPERCRÍTICO(1).</i>	 197
8.1. INTRODUÇÃO	199
8.1.1. Equilíbrio de Fases.	199
8.1.2 Equações de Estado do Tipo van der Waals	200
8.1.3. Cálculos de Propriedades P-V-T de Misturas com Equações de Estado	205
8.1.4. Problemas apresentados na aplicação das Equações de Estado com regra de mistura dependente da composição em misturas multicomponentes.	207
8.1.5. Equações Empregadas Neste Trabalho	209
8.2. METODOLOGIA	209
8.2.1. Coeficiente de Fugacidade (ϕ_i) dos Componentes na Mistura	210
8.2.2. Equilíbrio de Fases.	210
8.2.3. Ajuste dos Parâmetros de Interação Binária K_{aij} e K_{aji}	212
8.2.4. Dados Experimentais da Solubilidade dos componentes puros	212

8.2.5. Fator Acêntrico e Propriedades Críticas dos Componentes Puros.....	213
8.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	217
8.3.1. Ajuste de Parâmetros de Interação binária.....	217
8.3.2. Análise dos dados de equilíbrio binário	218
8.3.3. Dados do equilíbrio de fases dos sistemas binários	219
8.4. CONCLUSÃO.....	237
8.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	239
 CAPÍTULO 9.....	 243
 <i>PREDIÇÃO DA SOLUBILIDADE EM CO₂ SUPERCRÍTICO DA MISTURA DOS COMPONENTES 2-METILPIRAZINA, ÁLCOOL FURFURÍLICO, ACETATO DE FURFURILA, 2,5-DIMETILPIRAZINA E γ-BUTIROLACTONA, QUE REPRESENTAM A FRAÇÃO AROMÁTICA DO ÓLEO DE CAFÉ TORRADO, UTILIZANDO A MODELAGEM TERMODINÂMICA QUE USA A EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON.</i>	
	243
9.1. INTRODUÇÃO.....	245
9.2. METODOLOGIA	248
9.2.1. Cálculo da concentração dos componentes no óleo aromático de café torrado	248
9.2.2. Cálculo da solubilidade da mistura de componentes	250
9.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	250
9.3.1. Concentração dos componentes no óleo aromático de café torrado.....	250
9.3.2. Predição da solubilidade da mistura de componentes.....	251
9.3.3. Balanço de massa no extrator	275
9.4. CONCLUSÃO.....	276
9.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	277

CAPÍTULO 10	279
--------------------------	------------

<i>ENRIQUECIMENTO DO CAFÉ SOLÚVEL COM ALGUNS COMPONENTES VOLÁTEIS PRESENTES NA FRAÇÃO AROMÁTICA DO ÓLEO DE CAFÉ TORRADO EXTRAÍDO COM CO₂ SUPERCRÍTICO.</i>	279
--	------------

10.1. INTRODUÇÃO.....	281
------------------------------	------------

10.2. MATERIAIS E MÉTODOS	284
--	------------

10.2.1. Matéria-prima	284
-----------------------------	-----

10.2.2. Preparo da bebida	284
---------------------------------	-----

10.2.3. Preparo da Solução de Voláteis e Teste Preliminar.....	285
--	-----

10.2.4. Seleção de Provadores.....	285
------------------------------------	-----

10.2.5. Teste de Aceitação do Consumidor.....	287
---	-----

10.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	288
---	------------

10.3.1. Detecção dos Componentes (2-metilpirazina, 2,5-dimetilpirazina, γ -butirolactona, álcool furfurílico e acetato de furfurila) na Bebida de Café Solúvel. ...	288
--	-----

10.3.2. Teste de Aceitação do Consumidor.....	289
---	-----

10.4. CONCLUSÃO.....	292
-----------------------------	------------

10.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	293
---	------------

APÊNDICES E ANEXOS	295
---------------------------------	------------

APÊNDICE 2A.....	297
-------------------------	------------

APÊNDICE 2B.....	303
-------------------------	------------

APÊNDICE 2C.....	311
-------------------------	------------

APÊNDICE 5A.....	323
-------------------------	------------

APÊNDICE 5B.....337

APÊNDICE 5C.....359

ANEXO 6A.....387

APÊNDICE 6A.....389

APÊNDICE 6B.....395

RESUMO

A extração de produtos naturais utilizando CO₂ supercrítico tem sido muito empregada ultimamente, mas o comportamento do solvente frente aos componentes a serem extraídos com relação às condições operacionais de extração, principalmente pressão, temperatura e vazão ainda são temas para muitos estudos.

A obtenção de óleo aromático de café torrado utilizando fluido supercrítico vem sendo estudada desde a década de 70. Muitas patentes relatam condições operacionais de extração dando ênfase ao rendimento do extrato, mas nenhum estudo apresenta dados que esclareça o comportamento da solubilidade em CO₂ supercrítico de alguns dos componentes. O estudo da solubilidade de componentes puros e de mistura de componentes em CO₂ supercrítico é uma ferramenta importante para o desenvolvimento das tecnologias de extração supercrítica, pois nem sempre os componentes a que se desejam extrair são obtidos nas condições de melhor rendimento do extrato total. Por exemplo, os componentes responsáveis pelo aroma característico do óleo aromático de café (fração aromática) podem não apresentar o mesmo comportamento da solubilidade em CO₂ supercrítico do óleo de café, cuja composição inclui também a fração lipídica, pigmentos e cafeína. Outro fato importante é que, as melhores condições de solubilidade de alguns componentes do óleo de café poderão ser aplicadas para se obter melhor solubilidade destes componentes mesmo quando em outra matéria-prima.

Considerando a hipótese de que os componentes aromáticos do óleo de café apresentam melhor solubilidade em algumas condições operacionais de extração (P e T), e baseando-se em referências bibliográficas que relatam quais as condições onde se obtém os melhores rendimentos da extração supercrítica do óleo de café torrado, optou-se por otimizar estas condições para restringir a coleta dos dados experimentais de solubilidade. Como resultados foram verificados que os melhores rendimentos foram obtidos para os valores de pressão de 250, 275 e 300 bar, e temperaturas entre 50 e 70°C.

Dados experimentais de solubilidade em CO₂ supercrítico de alguns componentes aromáticos do óleo de café torrado 2-metilpirazina, álcool furfurílico, 2,5-dimetilpirazina, γ -butirolactona e acetato de furfurila, selecionados por estarem em alta concentração, foram

obtidos com intuito de verificar se estariam representando a solubilidade do óleo como um todo. As solubilidades foram obtidas nas condições experimentais otimizadas e os melhores valores foram obtidos para temperaturas entre 50 e 60°C para os três valores de pressão empregados, mostrando que a região onde se obteve o melhor rendimento coincidiu com os melhores valores de solubilidade dos componentes escolhidos.

Para verificar a possibilidade de prever a solubilidade do óleo aromático de café torrado, através de uma modelagem termodinâmica que emprega a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura clássica e a regra de mistura dependente da composição de Stryjek & Vera (1986), foram calculados experimentalmente a solubilidade dos componentes puros, visto que estes dados são necessários ao ajuste dos parâmetros de interação binária ($K_{a_{ij}}$ e $K_{a_{ji}}$), imprescindíveis na predição. Ambos os modelos, tanto o que emprega a regra de mistura clássica como o que emprega a regra de mistura dependente da composição apresentaram um bom ajuste aos dados de solubilidade experimental para os sistemas binário, 2-metilpirazina(2)-CO₂ supercrítico(1), álcool furfurílico(3)-CO₂ supercrítico(1), 2,5-dimetilpirazina(4)-CO₂ supercrítico(1), γ -butirolactona(5)-CO₂ supercrítico(1) e acetato de furfurila(6)-CO₂ supercrítico(1), entretanto somente para o sistema γ -butirolactona(5)-CO₂ supercrítico(1) foi possível observar uma elevação no valor da solubilidade à 55°C.

Quando aplicada a modelagem termodinâmica para prever a solubilidade do óleo de café torrado, considerado como uma mistura composta somente por estes cinco componentes, cujo sistema foi representado por 2-metilpirazina(2)-álcoolfurfurílico(3)-2,5-dimetilpirazina(4)- γ -butirolactona(5)-acetato de furfurila(6)-CO₂ supercrítico(1), não foi possível obter uma boa correlação com os dados experimentais. Os valores preditos foram superiores aos obtidos experimentalmente, pois o óleo de café torrado obtido por extração com CO₂ supercrítico(1) é uma mistura complexa composta por lipídios, ácidos graxos livres, ceras, pigmentos e até cafeína além de outros componentes da fração aromática e estes constituintes também competem com o poder de solvência do CO₂. Uma forma para verificar a eficiência da modelagem foi obter dados experimentais de solubilidade de uma mistura contendo os cinco componentes e comparar estes resultados com os preditos pelos

modelos que utilizam a equação de estado de Peng-Robinson com as regras de mistura clássica e dependente da composição.

A influência destes cinco componentes no aroma e sabor da bebida foi também verificada através de análise sensorial. Os cinco componentes foram acrescentados à bebida preparada a partir de café solúvel liofilizado e seco por spray dryer com intuito de verificar se estariam desempenhando um enriquecimento aos dois atributos avaliados. Constatou-se que a bebida preparada com café solúvel liofilizado enriquecido com o próprio óleo aromático de café torrado foi a que apresentou uma melhor aceitação e não apresentou diferença significativa da bebida enriquecida com os cinco voláteis.

ABSTRACT

The extraction of natural products using supercritical CO₂ has been widely used recently, but an extensive study is still required on the relationship between the solvent behaviour and the compounds to be extracted and the operational conditions for extraction, mainly pressure, temperature and flow rate.

The production of roasted coffee aromatic oil using supercritical fluid has been studied since the 1970s. The yield of the extract is apparently the most important factor, according to many patents, however no study has shown any data on the behaviour of the solubility of any of the compounds in supercritical CO₂. A study of the solubility of pure compounds and their mixture in supercritical CO₂, is an important tool in the development of supercritical extraction technologies, because the compounds to be extracted are sometimes not obtained under the conditions for the best yield in terms of the total extract. For example, the compounds responsible for the characteristic aroma of the roasted coffee oil (aromatic fraction) may not present the same solubility behaviour in supercritical CO₂ as the coffee oil, whose composition also includes lipids, pigments and caffeine. Another important fact is that the best conditions for the solubility of some of the compounds in coffee oil could be applied to the same compound in a different raw material.

Considering the hypothesis that the aromatic compounds of coffee oil present their best solubilities under some determined operational conditions of extraction (P and T) and based on references which report these conditions, it was decided to optimise these conditions for the extraction of roasted coffee oil by supercritical CO₂, in order to restrict the experimental data collection. The best yields were achieved with pressures of 250, 275 and 300bar and temperatures ranging from 50 to 70°C.

Experimental data for the solubility of some aromatic compounds of roasted coffee oil, 2-methylpyrazine, furfuryl alcohol, 2,5-dimethylpyrazine, γ -butyrolactone and furfuryl acetate in supercritical CO₂ were determined. These components were chosen because they were present in higher concentrations, with the objective of verifying if they were representing the solubility of the total oil. The solubilities were obtained under the optimised experimental conditions and the best values were found to be between 50 and 60°C for the

three values of pressure used, showing that the region where the best yield was obtained coincided with the best solubility values of the chosen compounds.

To verify the possibility of predicting the solubility of aromatic oil from roasted coffee oil using thermodynamical modelling, based on the Peng-Robinson equation of state using the classical mixing rules and the dependent composition mixing rule of Stryjek & Vera (1986), the solubility of the pure compounds was calculated, since these data are necessary to adjust the binary interaction parameters ($K_{a_{ij}}$ e $K_{a_{ji}}$), which are needed for prediction. Both models that employing the classical and the composition dependent mixing rules, presented good adjustment to the experimental data for solubility of the binary system, 2-methylpyrazine(2)-supercritical CO₂(1), furfuryl alcohol(3)-supercritical CO₂(1), 2,5-dimethylpyrazine(4)-supercritical CO₂(1), γ -butyrolactone(5)-supercritical CO₂(1) and furfuryl acetate(6)-supercritical CO₂(1). Only in the system, γ -butyrolactone(5)-supercritical CO₂(1) was it possible to observe an increase in solubility at 55°C.

When the thermodynamical modelling was applied to predict the solubility of the roasted coffee oil, considering a mixture composed of just these five compounds 2-methylpyrazine (2)-furfuryl alcohol (3)-2,5-dimethylpyrazine (4)- γ -butyrolactone (5)-furfuryl acetate (6)-supercritical CO₂ (1), it was not possible to obtain good correlation with the experimental data. The predicted values were higher for the experimental data because the roasted coffee aromatic oil obtained by supercritical CO₂ extraction is a complex mixture of lipids, free fatty acids, waxes, pigments and even caffeine, beside other compounds of the aromatic fraction, and these compounds also compete with the solvency power of the supercritical CO₂. One way of verifying the efficiency of the model would be to obtain the solubility experimental data of a mixture containing just the five compounds, and to compare the results with those predicted by the models which use the Peng-Robinson equation of state.

The influence of these five compounds on the aroma and flavour of the beverage was also verified by sensory analyses. In the beverage prepared with freeze dried and spray dried soluble coffee these five compounds were added to verify if they were playing any role in the enrichment of the attributes studied. It was possible to verify that the beverage prepared with freeze dried soluble coffee and enriched with the roasted coffee aromatic oil, presented

the best acceptance, and no observed significant difference in the beverage enriched with the five volatile compounds was observed.

NOMENCLATURA

$a = a_{ij}$	Parâmetro de atração intermolecular (EDE) ($\text{bar cm}^6/\text{g-mol}^2$);
a_m	Parâmetro a para mistura de componentes;
$b = b_{ij}$	Parâmetro que representa o volume ocupado pelas moléculas (EDE) (cm^3/gmol);
b_m	Parâmetro b para mistura de componentes;
f_i	Fugacidade do componente (i), (bar);
$f_i^V f_i^L$	Fugacidade do componente (i) nas fases leve e pesada;
g^{ex}	Excesso de Energia Livre de Gibbs;
Ka_{ij}, Ka_{ji}	Parâmetros de interação binária entre os componentes (i) e (j);
$K_i = y_i/x_i$	Coefficiente de distribuição;
PM	Peso molecular;
P	Pressão (bar);
Pc	Pressão crítica (bar);
Pr	Pressão reduzida, P/P_c (adimensional);
P_R	Contribuição repulsiva para a pressão, (EDE);
P_A	Contribuição atrativa para pressão, (EDE);
R	Constante dos gases;
S	Solubilidade (g soluto/g CO_2)
s_i	Solubilidade do componente i (g soluto/g CO_2)
T	Temperatura (K) ($^{\circ}\text{C}$);
T_c	Temperatura crítica (K);
T_r	Temperatura reduzida, T/T_c (adimensional);
t_r	Tempo de retenção (min)
V_i	Volume parcial molar do componente (i) ($\text{cm}^3/\text{g-mol}$);
V^d	Volume molar do gás ideal ($\text{cm}^3/\text{g-mol}$);
V_m	Volume molar de uma mistura de componentes ($\text{cm}^3/\text{g-mol}$);
V	Volume molar ($\text{cm}^3/\text{g-mol}$);
x	Massa do componente (g)

x_i	Fração molar do componente (i) na fase pesada (adimensional);
y_i	Fração molar do componente (i) na fase leve (adimensional);
Z	Fator de compressibilidade (EDE), PV/RT (adimensional);
Z_c	Fator Z no ponto crítico, P_cV_c/RT_c (adimensional);

Abreviações

EDE	Equação de Estado;	S	Soave;
S-RK	Soave-Redlich & Kwong	RK	Redlich & Kwong
PR	Peng-Robinson;	PT	Patel & Teja;

Abreviações em Inglês

SCF	Fluido Supercrítico (Supercritical Fluid)
CP	Ponto Crítico (Critical Point)
NCL	Fluido subcrítico (Near-Critical-Liquid)
GC/MS	Cromatografia Gasosa e Espectrometria de massas (Gas Chromatography and Mass Spectrometry)

Subíndice/Superíndice

exp	experimental;	m	mistura;
calc	calculado;	abs	absoluto;
i, j	componentes i, j;		

Símbolos Gregos

$\alpha = \alpha(T_r, \omega)$	Fator de correção do parâmetro a com a temperatura;
ε	Porosidade (adimensional);
ϕ_i, ϕ_m	Coeficiente de fugacidade do componente (i) em solução, de mistura de componentes e componente (i) puro (adimensional);
ρ	Densidade (g/cm^3)
ω	Fator acêntrico (adimensional);

INTRODUÇÃO GERAL

Atualmente, os consumidores e as instituições de saúde aumentaram as exigências quanto a qualidade dos alimentos. As restrições vão desde o uso de agrotóxicos no plantio, no manuseio e armazenamento, até o de certos aditivos no processamento. No processo as restrições são cada vez mais frequentes quanto ao uso de aditivos sintéticos ou solventes de extração que deixam resíduos no produto final. Por outro lado, apesar de alguns processos convencionais não introduzirem substâncias indesejáveis, podem exigir condições operacionais drásticas de temperatura, provocando degradação parcial de alguns componentes termolábeis e/ou perda por evaporação de aromas, prejudicando sensivelmente a qualidade organoléptica dos produtos finais.

Nas últimas décadas, tem se estudado alguns processos de extração que usam como solvente, o dióxido de carbono no estado denso (como líquido ou como fluido supercrítico), que é uma excelente alternativa aos processos convencionais de separação (extração líquido-líquido, sólido-líquido, arraste de vapor, etc.) de compostos oriundos de materiais biológicos, pois o produto final obtido é de excelente qualidade, já que o solvente é inerte, atóxico, de baixo custo e apresenta temperatura crítica baixa (31°C), podendo ser empregada temperatura amena aos processos de extração de materiais termolábeis. Apresenta também a vantagem de que o dióxido de carbono é facilmente separado dos produtos extraídos, simplesmente pela despressurização do sistema (Rizvi *et al.*, 1986; Bott, 1982).

Os processos de extração supercrítica são aplicados comercialmente na Europa na descafeinação de café e chá. A descafeinação de café têm sido feita em grãos verdes, antes de serem submetidos à torração, pois o processo de extração supercrítica de cafeína em grãos torrados pode acarretar arraste de aromas e pigmentos. Processos de extração supercrítica podem também ser usados para concentrar componentes aromáticos desejáveis sem modificá-los quimicamente, pois os processos convencionais, que requerem temperaturas elevadas acabam oxidando alguns componentes alterando sua composição (Dziezak, 1986).

Descafeinação do café (Zosel, 1974) e extração de lúpulo (Laws *et al.*, 1980) são alguns exemplos de aplicações comerciais em uso. Redução de colesterol em gorduras (Lim *et al.*, 1991, Mohamed *et al.*, 1998 e 2000) e em ovos (Froning *et al.*, 1990), extração de β -caroteno de algas (Lorenzo *et al.*, 1991) e de batata doce (Spanos *et al.*, 1993), extração e separação de componentes de óleos essenciais (Kalra *et al.* (1987), Matos *et al.* (1989), Ferreira *et al.* (1993), Reverchon & Senatore, (1994), Lachowics *et al.*, (1996), López-Sebastián *et al.* (1998)) são alguns exemplos de possibilidades futuras.

A proposta deste trabalho foi separar os voláteis do café torrado antes da extração dos solúveis em água, usando como solvente o dióxido de carbono líquido e/ou supercrítico. O óleo de café torrado, rico em voláteis aromáticos, obtido por extração com fluido supercrítico poderá ser reincorporado ao café solúvel “seco” ao final do processo, evitando com isto a perda e degradação dos compostos que conferem o aroma à bebida.

No processamento convencional de café solúvel, os componentes aquosolúveis do café torrado são extraídos com água quente, sendo esta posteriormente retirada por concentração e secagem. Esta etapa do processo é crítica na manutenção da qualidade organoléptica do produto final, pois nela pode se perder e/ou degradar parte dos componentes que conferem sabor e aroma. Nos processos mais modernos, recuperam-se os voláteis do extrato aquoso reincorporando-o no produto final seco, mesmo assim com certo grau de prejuízo da qualidade (Blanc, 1992).

Imura & Matsuda (1992) estudaram um sistema contínuo para recuperar aroma de café e os efeitos causados ao café solúvel. Observaram, através de análises de cromatografia gasosa que no vapor condensado havia os seguintes componentes aromáticos: acetaldeído, diacetil e 2,3-pentadieno, componentes com volatilidade alta; furfural e furfural álcool de baixa volatilidade.

A composição dos voláteis do café (aroma) é complexa, inclui aldeídos, cetonas, compostos heterocíclicos, ésteres, álcoois, compostos de enxofre, dentre outros. A presença e a diferença de proporção entre os possíveis componentes deve-se principalmente à variedade, procedência e processamento (especialmente a torração). O conhecimento da contribuição do potencial de odor de cada constituinte do aroma e do odor proveniente das diferentes combinações de constituintes é essencial na padronização do sabor da bebida final.

Quando se usa o dióxido de carbono no estado supercrítico como solvente de extração, este pode ser seletivo para algumas classes de componentes, sendo que esta seletividade pode variar com as diferentes condições operacionais de temperatura e pressão. Para pressões mais elevadas, o solvente pode extrair outros componentes além dos componentes voláteis, como por exemplo, os triglicerídeos, ácidos graxos e a cafeína.

Como a composição dos voláteis pode variar substancialmente com a variedade e com o grau de torrefação, necessita-se de um modelo termodinâmico que possa prever o equilíbrio de fases, estimando para diferentes composições de voláteis no café, quanto será a solubilidade do aroma no solvente e qual a proporção dos diferentes constituintes.

Para otimização de processos de separações físicas, é imprescindível uma correlação de dados experimentais de solubilidade ou uma metodologia para predição da solubilidade a partir de poucos dados experimentais de equilíbrio em função das variáveis de processo (T e P), são imprescindíveis para a otimização do processo. Para tanto uma análise termodinâmica do equilíbrio deve ser efetuada nos sistemas em questão.

O equilíbrio de fases a pressões elevadas é normalmente calculado usando o método (ϕ - ϕ), que emprega uma única equação de estado para representar propriedades P-V-T de qualquer fase fluida (líquidos, gases e fluidos supercríticos). As equações de estado de Peng-Robinson (1976) e de Soave (1972) são dentre as equações do tipo cúbica, as mais empregadas. A predição do equilíbrio de fases multicomponentes (solubilidade) necessita do conhecimento dos parâmetros de interação binária, sendo estes obtidos a partir do ajuste do modelo termodinâmico a dados experimentais de equilíbrio binário entre os pares de componentes de interesse.

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica Geral



1.1 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE UM FLUIDO SUPERCRÍTICO

1.1.1. DIÓXIDO DE CARBONO COMO SOLVENTE

O dióxido de carbono é um solvente comumente empregado em extração supercrítica em indústria de alimentos e de aromas por ser atóxico, não carcinogênico, não inflamável além de não ser prejudicial à saúde quando inalado a baixas concentrações. Suas condições de pressão crítica e temperatura crítica apresentam-se como outro fator importante, pois são facilmente acessíveis obtendo assim, uma boa estabilidade do processo tecnológico e consequentemente do equipamento.

Fluido supercrítico é um fluido com uma temperatura acima de seu valor crítico e exibe propriedades físico-químicas intermediárias entre um gás e um líquido (Tabela 1.1.), o que aumenta sua função como solvente. Esta densidade relativamente alta dá um bom poder de solvência enquanto que sua viscosidade relativamente baixa e sua alta difusividade promove um apreciável poder de penetração na matriz do soluto (Rizvi, 1986).

Tabela 1.1. Propriedades físicas típicas associadas aos fluidos em diferentes estados

Estado do fluido	Densidade (g/cm ³)	Difusividade (cm ² /s)	Viscosidade (g/cm.s)
Gás			
P=1atm, T=15-30°C	(0,6 - 2,0) . 10 ⁻³	0,1 - 0,4	(1,0 - 3,0) . 10 ⁻⁴
Líquido			
P=1atm, T=15-30°C	0,6 - 1,6	(0,2 - 2,0) . 10 ⁻⁵	(0,2 - 3,0) . 10 ⁻²
Supercrítico			
P=P _c , T=T _c	0,2 - 0,5	0,7 . 10 ⁻³	(1,0 - 3,0) . 10 ⁻⁴
P=4P _c , T=T _c	0,4 - 0,9	0,2 . 10 ⁻³	(3,0 - 9,0) . 10 ⁻⁴

Fonte: Rizvi *et al.*, 1986

O poder de solvência de um fluido supercrítico aumenta com a densidade a uma dada temperatura e a solubilidade do soluto aumenta com a temperatura a uma dada densidade, como pode ser observado na Figura 1.1.

Chrastil (1982) observou experimentalmente que a concentração do soluto dissolvido em um fluido supercrítico está relacionado com a densidade do fluido, que quando aumentada observa-se um aumento em seu poder de solvatação.

É conveniente definir a região PVT de interesse nas propriedades de solvência de um fluido em termos de um diagrama de pressão reduzida (Pr), temperatura reduzida (Tr) e densidade reduzida (Figura 1.1.). O estado supercrítico é representado pela região que encontra-se acima de $Pr=1$ e acima da isoterma $Tr=1$. Filippi, 1982, define a região subcrítica (near-critical-liquid) como sendo aquela abaixo do valor de $Tr=1$ e acima de $Tr=0,95$ (Figura 1.2).

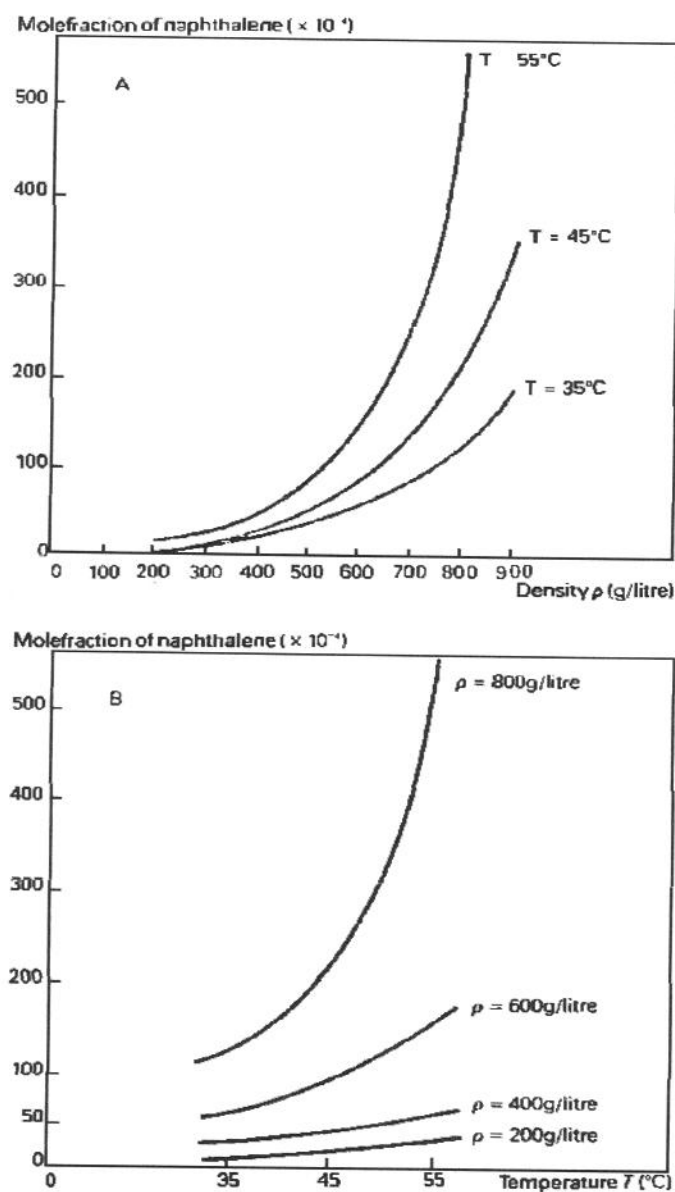


Figura 1.1. Solubilidade do naftaleno em CO₂ em função da densidade à temperatura constante e em função da temperatura à densidade constante (Fonte: Brogle, 1982)

Ainda na Figura 1.2. observa-se que, nas proximidades do ponto crítico, um aumento na temperatura acarreta na diminuição do valor da densidade do solvente e consequentemente pode-se esperar uma diminuição na solubilidade do soluto apesar do aumento da temperatura aumentar a pressão de vapor do soluto. Entretanto para pressões muito altas, a solubilidade do soluto varia mais fortemente com a temperatura que a densidade do solvente. Similarmente, uma diminuição no poder de solvência de um gás comprimido pode ser esperado quando a pressão é reduzida (Rizvi *et al.*, 1986).

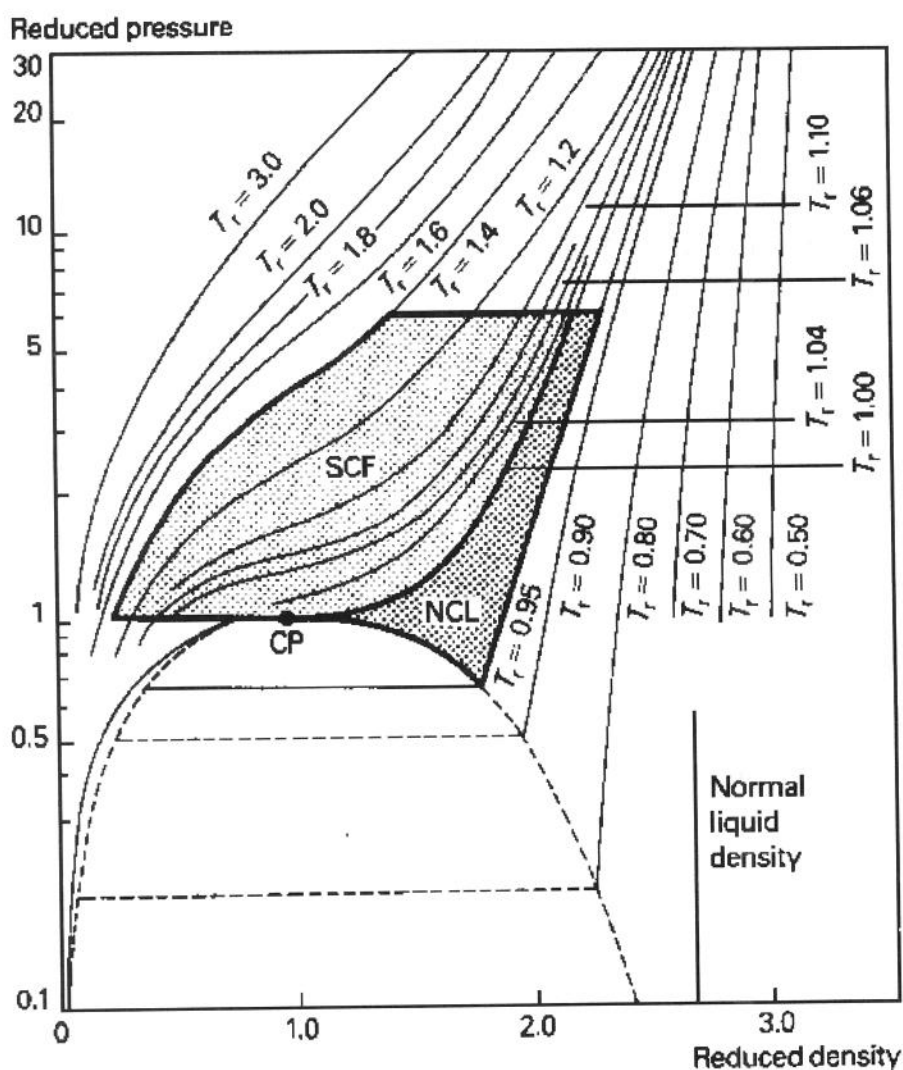


Figura 1.2: Diagrama de densidade reduzida em função da pressão reduzida. Regiões de fluido supercrítico (SCF), fluido subcrítico (NCL) e ponto crítico (CP) indicadas (Fonte: Filippi, 1982)

A eficiência da extração supercrítica se deve às seguintes considerações: (a) alta variação da solubilidade com dependência da densidade e portanto da temperatura e pressão do solvente; (b) aumento da seletividade com aproximação do valor da pressão do solvente à pressão crítica do mesmo; e (c) variação na solubilidade com o peso molecular do soluto, para solutos de estrutura molecular semelhante (Rizvi *et al.*, 1986).

A seletividade do dióxido de carbono pode ser controlada com a temperatura e pressão, ou seja, a extração seletiva de materiais de alta e baixa volatilidade torna-se possível pela escolha apropriada e manipulação correta das condições de operação.

Para determinar se um processo de extração de interesse é tecnicamente e economicamente viável, é necessário uma adequada representação quantitativa do equilíbrio de fases entre os solutos e o solvente envolvido.

1.1.2. EQUILÍBRIO DE FASES

Para que um sistema se encontre em equilíbrio os seguintes critérios devem ser observados:

Equilíbrio térmico: $T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi$

Equilíbrio mecânico: $P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\pi$

Igualdade do potencial químico de cada componente (i): $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\delta$

Onde: α , β e δ são as fases do sistema.

O equilíbrio químico pode também ser expresso em termos da igualdade de fugacidade dos componentes nas diversas fases, como:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\delta \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

Para uma mistura à uma dada temperatura e pressão, a fugacidade de cada componente (f_i), pode ser obtida a partir de dados do volume parcial molar pela seguinte relação:

$$\ln \phi_i = \ln \left(\frac{f_i}{x_i P} \right) = \frac{1}{RT} \int (\bar{V}_i - V^d) dP \quad [1.1]$$

Onde: ϕ_i = coeficiente de fugacidade;

x_i = fração molar do componente i na mistura;

$\bar{V}_i$ = volume parcial molar do componente na mistura;

$V^d = \left(\frac{RT}{P} \right)$ = volume molar de gás ideal.

O volume parcial molar ($\bar{V}_i$) para uma mistura multicomponente com volume molar V_m pode ser escrito como:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial \mathcal{V}_m}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = V_m + \left(\frac{\partial \mathcal{V}_m}{\partial x_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} - \sum_{j=1}^k x_j \left(\frac{\partial \mathcal{V}_m}{\partial x_j} \right)_{T, P, x_{i \neq j}} \quad [1.2]$$

$$\text{Onde: } V_m = \sum_{i=1}^n x_i \bar{V}_i = f(T, P, x_1, \dots, x_k) \quad [1.3]$$

Para estimar o valor de $\bar{V}_i$ uma equação de estado pode ser empregada e com isso calcula-se o valor do coeficiente de fugacidade (ϕ_i).

Modelos de equilíbrio entre fase supercrítica e condensada pode ser separados em duas classes gerais: aquela que descreve o equilíbrio entre fluido supercrítico-líquido e aquela que descreve o equilíbrio entre fluido supercrítico-sólido. A maior diferença entre os dois modelos é que no último caso, é eliminada a dependência da composição do potencial químico da fase sólida (Rizvi *et al.*, 1986).

Neste trabalho a matriz sólida, grãos de café torrados e triturados, será considerada um material inerte ao soluto, extrato aromático, portanto o modelo de equilíbrio adotado será aquele que descreve o equilíbrio de fases entre fluido supercrítico-líquido.

1.1.3. EQUAÇÕES DE ESTADO TIPO VAN DER WAALS E REGRAS DE MISTURA

Para o cálculo do equilíbrio de fases à pressões elevadas geralmente emprega-se o método (ϕ - ϕ) que usa uma única equação de estado para representar as propriedades P-V-T de qualquer fase fluida.

As equações de estado foram desenvolvidas fazendo uso de raciocínio teórico e/ou empírico, e podem ser classificadas em três subgrupos: (a) equações de estado tipo van der Waals; (b) equações de estado do tipo virial; e (c) equações que utilizam a teoria dos estados correspondentes (Anderko, 1990).

O comportamento P - V - T dos gases ideais é dado com bastante precisão pela seguinte relação:

$$PV = RT \quad [1.4]$$

O uso desta equação é bastante amplo nos cálculos termodinâmicos devido à sua simplicidade mas se restringe a gases em condições tais que as forças interações intermoleculares (repulsão e atração) e as variações entre o volume das moléculas possam ser desprezadas.

A primeira equação capaz de descrever qualitativamente o comportamento de gases e de líquidos foi proposta por van der Waals em 1873:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad [1.5]$$

onde o parâmetro “ a ” relaciona-se com a força de atração intermolecular e o parâmetro “ b ” com o volume das moléculas. A pressão é resultante de dois termos, um de repulsão e outro de atração intermoleculares, como representados na equação:

$$P = P_R + P_A \quad [1.6]$$

onde: $P_R = \frac{RT}{V - b}$ e $P_A = -\frac{a}{V^2}$. Esta equação admite um fator de compressibilidade universal ($Z_c=1/3$), no ponto crítico.

Os parâmetros “ a ” e “ b ” da equação [1.5] foram originalmente admitidos como independentes da temperatura e relacionado às propriedades críticas:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad [1.7]$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad [1.8]$$

Sendo obtidos a partir dos critérios de estabilidade no ponto crítico:

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{P_c, T_c} = \left. \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right|_{P_c, T_c} = 0 \quad [1.9]$$

Redlich & Kwong, (1949) propuseram a primeira equação de estado cúbica de RK com alta aceitabilidade como ferramenta para os cálculos de fugacidade de fluidos não polares e o sucesso desta equação estimulou numerosas pesquisas que propunham melhora da equação, pela introdução da dependência da temperatura no parâmetro “ a ”. A dependência deste parâmetro com a temperatura é essencial para reproduzir as pressões de vapor (Anderko, 1990; Oliveira, 1997).

Wilson, (1964) foi o primeiro a introduzir a forma geral que interrelaciona a dependência do parâmetro “ a ” com a temperatura. Entretanto, a primeira fórmula que expressa a dependência do parâmetro “ a ” com a temperatura, que obteve maior divulgação foi a simplificação proposta por Soave, (1972):

$$\alpha^{\frac{1}{2}} = 1 + K_m \left[1 - T_R^{\frac{1}{2}} \right] \quad [1.10]$$

onde K_m expressa uma função quadrática do fator acêntrico sendo específica para cada substância.

Com esta simplificação Soave fez com que a equação reproduzisse pressões de vapor para substâncias não polares para $T_R=0,7$, correlacionando o parâmetro “ a ” com a

temperatura e o fator acêntrico (ω). A equação de estado (S-RK) com dois parâmetros foi escrita como:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad [1.11]$$

$$\text{onde: } a = \frac{0,42747R^2T_c^2}{P_c} \quad [1.12]$$

$$b = \frac{0,08664RT_c}{P_c} \quad [1.13]$$

$$a(T) = a(T_c)\alpha(T_R, \omega) \quad [1.14]$$

$$Z_c = 1/3$$

$\alpha(T_R, \omega)$ = função da temperatura e fator acêntrico, com valor unitário para $T=T_c$.

As pressões de vapor dos componentes no equilíbrio de fases devem ser corretamente representadas pelas equações de estado. Numerosas equações foram propostas para este propósito onde a função $\alpha(T_R, \omega)$, que corrige o parâmetro “a”, contém usualmente de 1 a 3 constantes empíricas, sendo obtidas da pressão de vapor dos componentes individuais. Entre elas, Mathias & Copeman (1983), propuseram uma equação com três parâmetros:

$$\alpha = \left[1 + C_1 \left(1 - T_R^{\frac{1}{2}} \right) + C_2 \left(1 - T_R^{\frac{1}{2}} \right)^2 + C_3 \left(1 - T_R^{\frac{1}{2}} \right)^3 \right]^2 \quad [1.15]$$

Soave, (1986) propôs uma equação com dois parâmetros:

$$\alpha = 1 + m(1 + T_R) + n(T_R^{-1} - 1) \quad [1.16]$$

Peng & Robinson (1976), modificaram o termo de atração, escrevendo a equação de estado de (PR) com $Z_c=0,307$, pois, comparando valores observados experimentalmente observaram que o fator de compressibilidade no ponto crítico da equação de estado (RK) e

(S-RK) era superestimado. A equação de estado (PR) manteve as mesmas características da equação de estado (S-RK) na forma:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad [1.17]$$

onde: $a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$ [1.18]

$$b = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad [1.19]$$

$$\alpha^{\frac{1}{2}} = 1 + K_m \left(1 - T_R^{\frac{1}{2}} \right) \quad [1.20]$$

$$K_m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad [1.21]$$

$$Z_c = 0,307$$

Podendo também ser escrita da seguinte forma:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad [1.22]$$

onde: $A = \frac{aP}{R^2 T^2}$ [1.23]

$$B = \frac{bP}{RT} \quad [1.24]$$

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad [1.25]$$

As equação de estado de (PR) e (S-RK) são amplamente utilizadas para predizer o equilíbrio líquido-vapor de misturas de componentes apolares, no entanto por considerar um fator de compressibilidade universal para todos os componentes, a predição de propriedades tais como densidades de líquidos, são relativamente pobres e os piores valores são encontrados para líquidos próximos ao ponto crítico (Anderko, 1990).

O método mais amplamente usado para estender o uso das equações de estado para misturas de componentes é adotar a mistura como sendo um pseudo componente puro nas mesmas condições de temperatura e pressão, como proposto por van der Waals, em 1890.

As constantes médias características da composição da mistura são obtidas, a partir da regra de mistura clássica, relacionada às constantes dos componentes puros na forma de uma função quadrática em fração molar:

$$a_m = \sum_i \sum_j a_{ij} x_i x_j \quad [1.26]$$

$$b_m = \sum_i \sum_j b_{ij} x_i x_j \quad [1.27]$$

onde: $a_{ij} = (1 - Ka_{ij}) \left(a_{ii} a_{jj} \right)^{\frac{1}{2}}$ [1.28]

$$b_{ij} = (1 - Kb_{ij}) \left(\frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} \right) \quad [1.29]$$

Os parâmetros de interação binária Ka_{ij} e Kb_{ij} são obtidos pelo ajuste da equação a dados experimentais de equilíbrio binário de todos os pares de componentes da mistura.

O desempenho de algumas equações de estado com a regra de mistura clássica no cálculo de equilíbrio, foi testado por Han *et al.* (1988), que analisaram a predição do equilíbrio líquido-vapor de cinco sistemas (misturas simétricas, misturas com hidrogênio, com dióxido de carbono, com metano e com nitrogênio) utilizando-se de sete equações de estado, sendo cinco cúbicas (Soave, 1972; Peng-Robinson, 1976; Kubic, 1982; Heyen, 1983 e CCOR de Kin *et al.*, 1986) e duas não cúbicas (COR de Chien *et al.*, 1983 e HCBKS de Cox *et al.*, 1971 e Starling & Han, 1972). Os resultados apresentaram diferença insignificante entre as equações, havendo apenas uma exceção para a equação de Heyen que apresentou resultados piores. A aplicação de uma equação complexa como a HCBKS não ofereceu nenhuma vantagem, pois seus resultados foram inferiores aos obtidos pelas equações mais simples, como as de Soave e Peng-Robinson.

A regra de mistura clássica, quando aplicada à misturas contendo componentes polares, nem sempre é eficiente. A incapacidade desta regra para representar o equilíbrio de fases para misturas fortemente não ideais estimulou a pesquisa de novas regras de misturas como por exemplo as regras de mistura empíricas dependentes da composição que adequa

os parâmetros cruzados (a_{ij}) de uma equação de estado em função da composição, sendo essencial para obter uma boa exatidão da fase líquida além de ser uma expressão simples (Oliveira, 1997).

Stryjek & Vera (1986, (a) e (b)), Adachi & Sugie (1986) e Panagiotopoulos & Reid (1986) propuseram regras de mistura dependentes da composição contendo dois parâmetros binários.

Stryjek & Vera (1986):

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(a_{ii} a_{jj} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - x_i K a_{ij} - x_j K a_{ji} \right) \quad [1.30]$$

Adachi & Sugie (1986):

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(a_{ii} a_{jj} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - l_{ij} + m_{ij} (x_i - x_j) \right) \quad [1.31]$$

e Panagiotopoulos & Reid (1986):

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(a_{ii} a_{jj} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - K a_{ij} + (K a_{ij} - K a_{ji}) x_i \right) \quad [1.32]$$

As equações [1.30] [1.31] [1.32] são muito similares.

Além da equação [1.30], Stryjek & Vera (1986 (a)) propuseram também uma outra regra de mistura dependente da composição:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(a_{ii} a_{jj} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1 - K a_{ij} K a_{ji}}{(x_i K a_{ij} + x_j K a_{ji})} \quad [1.33]$$

e concluíram que ambas podiam ser usadas com confiança para correlatar os dados de ELV dos sistemas estudados.

Schwartzentruber *et al.* (1987) introduziram um terceiro parâmetro na regra de mistura dependente da composição de Panagiotopoulos & Reid, equação [1.32], com o

intuito de ampliar sua flexibilidade. A equação proposta correlacionou bem os dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema ternário: metanol-CO₂-propano e seus binários (citado por Anderko, 1990).

Schwartzentruber *et al.* (1989) desenvolveram um procedimento eficiente para estender o método de contribuição de grupo UNIFAC para altas pressões, usando a regra de mistura dependente da composição de Schwartzentruber *et al.* (1987).

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos com respeito aos parâmetros de interação binária usados para melhorar a capacidade das equações cúbicas de estado para modelos com misturas polares.

Sako *et al.* (1991) estudaram o equilíbrio de fases no processo de extração e concentração de furfural usando dióxido de carbono supercrítico. Os dados de equilíbrio líquido-vapor a alta pressão foram obtidos para dois sistemas binários (CO₂-água e CO₂-furfural) e um sistema ternário (CO₂-água-furfural). Os dados experimentais foram comparados com resultados calculados por várias equações de estado e verificaram que a equação de estado de Peng-Robinson e a de Soave-Redlich-Kwong combinadas com a regra de mistura proposta por Panagiotopoulos, em 1986, equação [1.32], correlacionaram satisfatoriamente os dados de equilíbrio para os dois sistemas binários e predisseram bem o sistema ternário.

Chang (1992) propôs a utilização da equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura clássica para calcular a solubilidade de dióxido de carbono dissolvido em soluções orgânicas à elevadas temperaturas, reproduzindo quantitativamente o diagrama de fases P vs. x.

Os tocoferóis são substâncias usadas como antioxidante em alimentos e estão presentes em pequenas quantidades em óleos comestíveis. O projeto do processo de extração de tocoferóis usando fluidos supercríticos requer um detalhado conhecimento do equilíbrio de fases envolvido no processamento, especialmente quando os dados experimentais são necessários para cálculos de extração em alta escala. Pereira *et al.* (1993) estudaram o equilíbrio de fases da mistura CO₂+dl- α -tocoferol à temperatura de 292 a 333K e pressões acima de 26MPa. A equação de estado de Peng-Robinson foi usada para correlacionar o equilíbrio de fases líquido-vapor com a regra de mistura dependente da

composição de Panagiotopoulos-Reid, equação [1.32], obtendo-se boa conformidade com os dados experimentais.

Líquidos orgânicos, compostos por componentes com volatilidade relativa próxima da unidade, são difíceis de separar por destilação e métodos alternativos são frequentemente empregados. Uma alternativa para a separação destas misturas é explorar a eficiência do gás comprimido como solvente. A solubilidade relativa dos dois componentes no gás comprimido é dependente da interação do gás com cada um dos componentes. Bendale & Enik (1993) estudaram o uso de CO₂ supercrítico na separação de duas misturas azeotrópicas modelo, benzeno-acetonitrila e benzeno-ciclohexano. Os resultados obtidos demonstraram que um fluido supercrítico é muito efetivo na separação de misturas azeotrópicas nas proximidades da temperatura crítica. Para descrever as fases líquida e supercrítica utilizaram-se da equação de estado de Peng-Robinson modificada pela regra de mistura dependente da pressão e composição. Para a mistura multicomponente os parâmetros “ α ” e “ b ” foram dados, conforme as equações [1.28] e [1.29], nas quais Ka_{ij} , definido como um parâmetro de interação que descreve o desvio do parâmetro a_{ij} com respeito a média geométrica dos parâmetros dos componentes puros “ a_i ” e “ a_j ”, foi modificado por uma expressão em função da pressão e comparado com o parâmetro calculado pela regra de mistura dependente da composição (Panagiotopoulos & Reid, 1986), o ajuste dos dados experimentais dos sistemas binários pela equação de estado de Peng-Robinson com as regras de mistura dependentes da pressão e composição, demonstrou a capacidade destas regras de misturas em simular corretamente o equilíbrio de fases dos sistemas binários desde baixas pressões até a pressão crítica da mistura. As curvas que representam os valores de ponto de orvalho e ponto de bolha obtidas pelo ajuste dos parâmetros de interação binária pelas regras de mistura dependente da pressão e composição tiveram valores muito próximos aos pontos experimentais, dando muito boa descrição do envelope de duas fases, igualmente na região próxima ao ponto crítico. No entanto, foram incapazes de prever a mudança da composição azeotrópica na presença de CO₂ supercrítico.

Weng *et al.* (1994) estudaram o equilíbrio líquido-vapor a alta pressão para misturas contendo fluido supercrítico: CO₂+2-metil-1-pentanol, CO₂+1-octanol e CO₂+1-decanol. A

referente pesquisa teve como objetivo observar o comportamento do equilíbrio de fases do dióxido de carbono+álcool em sistemas à elevadas pressões e como segundo objetivo, examinar a validade da aplicação das equação de estados com regras de mistura em sistemas com fluidos supercríticos. Duas equações de estado, Peng-Robinson e Patel-Teja com quatro diferentes regras de mistura foram investigadas. A regra de mistura “1” define os parâmetros cruzados “ a_{ij} ” e “ b_{ij} ” como nas equações [1.28] e [1.29]. A regra de mistura “2” introduz o parâmetro de interação binária Kb_{ij} no parâmetro “ b_{ij} ” o qual era considerado nulo na regra “1”. A regra de mistura “3” inclui a equação [1.29] para “ b_{ij} ” e a regra combinada para a_{ij} com dependência da densidade. E, finalmente, a regra “4” também inclui a equação [1.29] para “ b_{ij} ”, sendo “ a_{ij} ” calculado segundo a regra dependente da composição de Panagiatopoulos & Reid (1986), equação [1.32]. Nos resultados obtidos, conclui-se que a regra de mistura “4” é geralmente superior às outras regras, e que a equação de estado de Peng-Robinson com esta regra de mistura forneceu melhores resultados para a maioria dos sistemas supercríticos analisados. As outras regras de mistura (“1”, “2” e “3”) produziram erros na descrição do envelope de fases ao redor das regiões críticas, enquanto que a regra de mistura “4” pôde prever corretamente o equilíbrio líquido-vapor (ELV) nas proximidades das regiões críticas.

1.2. APLICAÇÕES DA EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO

Extração com fluido supercrítico é uma operação unitária que explora o poder de solvatação dos fluidos a temperatura e pressão acima de seus valores críticos. Embora as propriedades de fluido supercrítico sejam conhecidas há muito tempo, sua exploração em laboratório e processos de separação comercial tem origem relativamente recente. Atualmente extração com fluido supercrítico é aplicada em indústria de alimentos e química e o uso adicional destes processos estão disponíveis (Rizvi, 1986).

Este processo é uma tecnologia de separação emergente no processo de fracionamento de misturas. Pode ser aplicado na remoção de compostos voláteis ou impurezas de sólidos e líquidos operando em batelada ou base contínua. Acima de sua pressão crítica e temperatura crítica, o fluido supercrítico exibe um aumento em suas

propriedades de solvente sendo capaz de dissolver um grande número de compostos, óleos, gorduras, colesterol, cetonas, aldeídos ésteres entre outros, mantendo proteínas, açúcares e carboidratos intactos (Dzierak, 1986).

A extração com fluido supercrítico, em escala industrial, teve seu início na Alemanha na década de 70 com o processo de descafeinação de café. Este desenvolvimento foi resultante da revolução tecnológica, que exigiu e ainda exige um contínuo aprimoramento dos processos de separação, muitas vezes provocando substituição de processos tradicionais. Os processos de extração supercrítica classificam-se neste ciclo evolutivo destacando-se pelas seguintes características atuais muito importantes: a utilização de uma tecnologia limpa que não deixa resíduos, o trabalho com solventes não tóxicos, a não alteração das propriedades da matéria-prima e a extração de produtos de alta qualidade (Sutter *et al.* 1994).

Nota-se na Tabela 1.2. algumas indústrias que usam a extração supercrítica em diferentes áreas de aplicação com respectiva capacidade de produção.

1.3. CAFÉ

A planta é originária da Etiópia, mas historicamente o cultivo e o uso do café como bebida originou-se na Arábia. O café migrou da Etiópia para a Arábia em meados do século XV e foi introduzido como bebida na Europa no ano de 1600 pelos turcos, tornando-se uma bebida popular em muitos países. Os franceses foram responsáveis pela introdução deste cultivo nas Américas Central e do Sul (Clarke & Macrae, 1985).

Duas espécies de café apresentam atualmente importância comercial: *Coffea arabica* Linn e *Coffea canephora* Pierre que são classificadas comercialmente como arábica e robusta, respectivamente. Uma pequena diferença entre as duas espécies é que o café robusta cresce à altitudes relativamente baixas, tolera altas temperaturas, requer muita chuva e solo mais fértil sendo mais resistente às pragas que o Arábica.

Depois da introdução do café no Brasil via Guiana Francesa, que ocorreu no século XVIII, a produção progrediu e o país tornou-se um grande produtor por longos anos. O

Brasil é produtor em maior quantidade do café arábica, mas produz também café robusta (Clarke & Macrae, 1985).

Tabela 1.2. Processos industriais e capacidade

Indústria		Capacidade
- General Foods - Houston, Texas, EUA	Descafeinação de café	50.000ton/ano
- Kaffee HAG AG - Bremer, Alemanha		22.000ton/ano
- Hermsen - Bremen, Alemanha		22.000ton/ano
- SKW - Trostberg - Pozzillo, Itália		desconhecida
- SKW - Tostberg AG - Alemanha	Descafeinação de chá	6.000 ton/ano
- Pfiser Hops Extraction - Sidney, Nebraska, Austrália	Extração de Lúpulo	desconhecida
- Hopfenextraktion HVG, Raiser & Co. - Wolznach, Alemanha		22.000ton/ano
- Hops Extraction Corp. of America - Washington, EUA		2.000ton/ano
- J.I. Haas, Inc. - Yakima, Washington, EUA		desconhecida
- Carlton & United Breweries, Ltd. - Melbourne, Austrália		desconhecida
- SKW - Trostberg AG/HEG - Munchmuenster, Alemanha	Extração de lúpulo e especiarias	10.000ton/ano
- Pauls & White - Inglaterra		desconhecida
- Philip Morris - Hopewel, Virginia, EUA	Extração de nicotina	desconhecida
- Kerr-McGee - Oklahoma, EUA	ROSE (óleos residuais)	varia a cada planta
- Cammilli Albert & Louie - Grasse, França	Extração de fragrâncias	4 extratores de 100l
- Flavex GmbH - Rehlingen, Alemanha	Extração de fragrâncias e aromas	1ton/dia
- Mori Oil Mills - Ise, Japão	Extração de óleo de milho	desconhecida
- Mori Oil - Matsuzaka, Japão	Extração de corantes de pimenta	extrator de 500l
- Fuji flavour - Japão		desconhecida
- Sumitomo Seiko - Japão		desconhecida
- Yasuma - Japão		desconhecida
- Hasegawa Koryo - Japão		desconhecida
- Takasago Foods - Japão		desconhecida
- Takada Phamaceuticals - Japão	Purificação de resíduos farmaceuticos	extrator de 1.200l
- Marbet GmbH - Dusseldorf, Alemanha	Ácidos graxos da cevada	desconhecida
- Agrofarm - Inglaterra	Refino de óleo de piretro com CO ₂	desconhecida

Fonte: Sutter *et al.*, 1994

Segundo dados estatísticos da Associação Brasileira das Indústrias de Torração e Moagem de Café (ABIC) nota-se que o comportamento do mercado brasileiro de café vem aumentando nos últimos anos com relação à produção e consumo (Tabela 1.3.).

Tabela 1.3. Comportamento do mercado brasileiro de café nos últimos anos

Ano	Produção*	Exportação*	Consumo interno** Per Capta (Kg/ano)
1980	21.500	15.100	2,97
1985	33.000	19.100	2,27
1990	31.000	16.900	2,71
1991	28.500	19.500	2,78
1992	24.000	16.400	2,87
1993	28.500	15.100	2,89
1994	28.000	14.600	2,92
1995	16.800	14.600	3,11
1996	27.500	15.300	3,34

*Em milhares de saca de 60 kg **Contabilizado o consumo de café solúvel, torrado e moído Fonte: ABIC (home: <http://www.abic.com.br>)

Segundo dados do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Ciências), a produção de café no Brasil em 2000 foi de 3.777.848t, o equivalente à aproximadamente 63.000 sacas de 60 kg e a previsão para 2001 é de 3.543.702t (59.000 sacas) (home: <http://www.ibge.gov.br>). Isto mostra que a produção aumentou consideravelmente frente aos valores obtidos no último senso agropecuário em 1996 (Tabela 1.3.).

1.3.1. COMPOSIÇÃO DO CAFÉ

A composição química do café verde depende das espécies e variedades em questão além das condições de plantio, grau de maturação e armazenamento.

No café torrado são consideradas as mudanças nos componentes lábeis que são degradados e componentes reativos que interagem, formando produtos complexos. De fato o café é provavelmente um dos alimentos mais alterados durante o processo do ponto de vista da variedade dos compostos formados, e isto se reflete na mudança de suas características sensoriais. Na extração, para obtenção do café em forma de bebida também ocorre diferença na composição devido aos componentes preferivelmente extraídos por

terem maior solubilidade em água. Tal efeito é também observado nos processos de extração industriais como no preparo de café instantâneo, exceto que em condições mais severas há tendência de solubilização de alguns compostos menos solúveis, como por exemplo, polissacarídeos, pois o emprego de temperaturas elevadas proporciona a hidrólise destes componentes o que pode solubilizá-los (Clarke & Macrae, 1985).

A Tabela 1.4. apresenta resultados da composição do café brasileiro, obtidos de um estudo feito com intuito de se conhecer melhor a composição de alguns alimentos brasileiros (Marchini, *et al.*, 1993).

Tabela 1.4. Composição e teor calórico do café

	Proteína (g%)	Extrato etéreo (g%)	Hidratos de carbono (g%)	Cinza (g%)	Umidade (g%)	Calorias (kcal%)
Café torrado e moído	13,94	8,39	68,26	3,41	6,00	470
Café infusão	0,63	0,83	1,09	0,36	97,09	12

Angellucci, *et al.*, 1973 determinaram a composição química de 16 amostras de cafés solúveis provenientes das principais indústrias brasileiras, sendo elas: Cacique, Iguazu, Dominium, Nescafé, Fusol, Cocan, Vigor, Brasília, Mogi e Dinamo. Como resultado analítico são apresentados os seguintes extremos de variação: pH 4,75 - 5,55; acidez 47,1 - 87,4 ml de NaOH 0,01N; cafeína 1,63 - 4,64%; ácido clorogênico 4,99 - 8,55%, tanino 9,72 - 12,49%; açúcares redutores 5,24 - 13,67%; açúcares totais 10,18-18,97%; pentosanas 1,98 - 4,25; extrato etéreo 0,08 - 0,63%; nitrogênio total 3,13 - 3,82%; cinzas 9,42 - 13,37%; cinzas insolúveis em ácido 0,11 - 0,43%; alcalinidade das cinzas 617 - 1.187 mg K₂CO₃/100g; potássio 3,62 - 5,91%; cálcio 162 - 301 mg/100g; magnésio 262 - 547 mg/100g; fósforo 705 - 1.735 mg PO₄/100g; ferro 1,5 - 15,3 mg/100g e sódio 2,4 - 759,5 mg/100g.

Os componentes dos grãos verdes são precursores dos componentes aromáticos do café torrado, portanto a composição do grão verde pode ter um efeito drástico na qualidade final do café torrado e por isso muitos estudos têm sido feitos para verificar a influência destes componentes no sabor e aroma do café.

Merritt *et al.*, 1969 detectaram, em grãos verdes e torrados de café, a presença de uma quantidade apreciável de hidrocarbonetos alifáticos que são derivados, provavelmente, da oxidação de lipídeos durante o armazenamento e transporte sofridos antes da torrefação. Grãos verdes contém em média acima de 13% de lipídeos, três quartos disso são triglicerídeos e o restante compreende quantidades apreciáveis de diterpenos, triterpenos e esteróis livres e fosfatídeos. Também detectaram furanos, tiofenos, aldeídos e cetonas em grãos verdes de café, descobrindo que muito destes compostos aumentam gradativamente durante a torrefação sendo produtos da pirólise de precursores não voláteis. Os ésteres voláteis estavam usualmente presentes em altas concentrações em grãos verdes e no café torrado.

Poisson, 1977 detectou vários voláteis em grãos verdes de café, como as piridinas, quinolinas, pirazinas, pirróis, arilaminas e poliaminas. Outros compostos, incluindo furanos, álcoois, carbonilas, ésteres, fenóis e tióis foram encontrados em algumas espécies/variedades e não em outras (citado por Clarke & Macrae, 1985).

Recentemente, De Maria *et al.*, 1994 e 1995 isolaram os componentes de grãos verdes de café arábica por um método de fracionamento de acordo com a solubilidade em água. As frações obtidas foram submetidas a um estudo isolado dos grupos de componentes de alto e baixo peso molecular para análise das participações destes nas reações que ocorrem durante a torrefação e formação de aromas. Observaram, através de cromatografia gasosa, que alguns picos no perfil de aromas obtidos na análise de café torrado não foram encontrados nas frações, mostrando que alguns voláteis são formados pela reação entre a maioria dos precursores de alto e baixo peso molecular. Notaram também que a fração formada por componentes de baixo peso molecular produziu um perfil melhor que a fração de alto peso molecular e isto se deve à presença de precursores de flavour de baixo peso molecular (ésteres de ácido quínico, trigonelina, sacarose e aminoácidos) que são realmente vantajosos na reação. A fração de alto peso molecular tem menor diversidade e utilidade como precursores de aroma que a fração de baixo peso molecular e os voláteis formados tiveram um menor impacto no aroma formado.

1.3.2. O AROMA DO CAFÉ

Além dos fatores já discutidos, como a espécie, cultivo, e armazenamento do café, a composição do aroma do café torrado se deve principalmente às reações que ocorrem durante a torrefação. Durante a torrefação os compostos aromáticos são formados pela pirólise dos componentes solúveis em água, como açúcares, aminoácidos e trigonelinas.

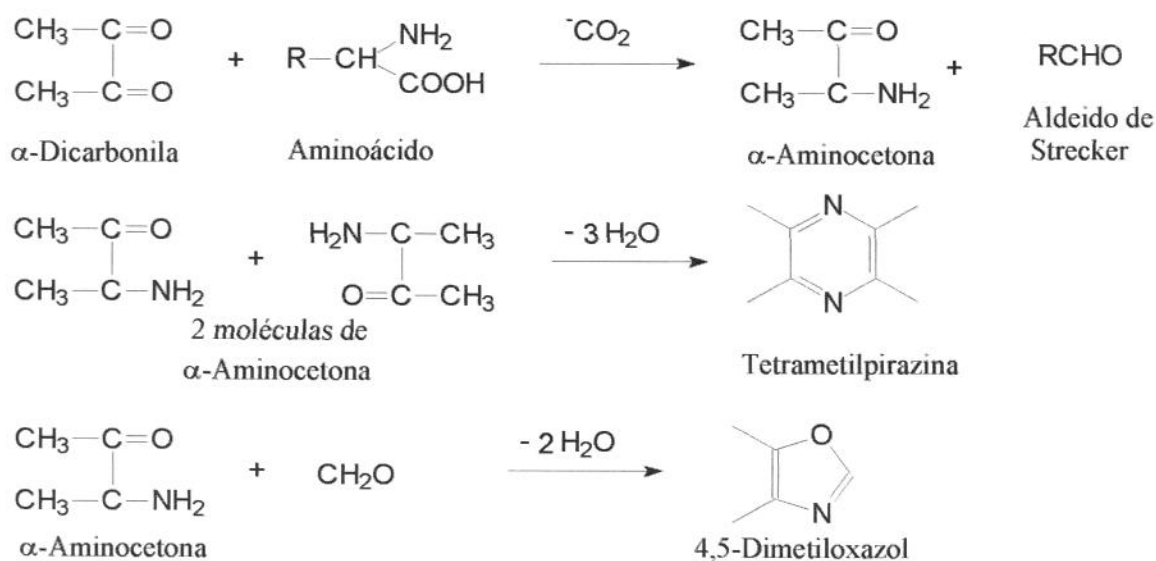
As principais reações que degradam os precursores aromáticos durante a torrefação, e com isso sendo responsáveis pela formação do aroma são:

- Reação de Maillard

Os açúcares condensam com o grupo amino dos aminoácidos para formar a glicosilamina. As reações são complexas e alguns dos principais componentes formados são: piruvadeído e 2,3-butanodiona.

- Degradação de Strecker e formação das pirazinas e “oxazoles”

A degradação de Strecker envolve a reação de um aminoácido com α -dicarbonila, resultando em sua decarboxilação e transferência para um aldeído com um átomo de carbono a menos. A aminocetona formada pode reagir de duas formas, formando uma pirazina ou um oxazol.



- Degradação da trigonelina

A trigonelina é encontrada nos grãos verdes de café na forma de um sal de 3 carboxi-1-metilpiridina. É degradada rapidamente durante a torrefação e os produtos formados irão depender do grau de torrefação e temperatura. Muitos dos voláteis formados são derivados de piridina, mas alguns contêm anéis de piróis, indicando que ocorre formação de componentes reativos intermediários e suas recombinações.

- Degradação de ácidos fenólicos

Os ácidos fenólicos livres, como p-coumárico, ferrulico, sinapico e cafeico degradam rapidamente na torrefação para formar fenóis simples. O grau de torrefação e a temperatura influenciam na produção e concentração de fenóis, a concentração aumenta com a torrefação sendo maior em cafés mais torrados.

- Degradação de lipídeos

Durante a torrefação os lipídeos sofrem uma pequena variação em sua fração. A autooxidação de lipídeos resulta na formação de aldeídos voláteis e outros componentes, como 2,3-butanodiona, hidroxiacetona e glioxal. Os voláteis podem ser envolvidos na reação de Maillard por exemplo, na formação de pirazinas ou aldeídos de Strecker. Terpenóides são degradados durante a torrefação formando monoterpenóides como o linalol.

- Degradação de açúcares

Derivados de furanos são os principais produtos da decomposição de monossacarídeos e polissacarídeos. Durante a pirólise da glicose as reações predominantes são: enolização, desidratação e fissão, o mecanismo de reação é similar à reação de Maillard. Os produtos típicos de degradação após a pirólise são vinil furanos, 2,4-pentadienol e furfural. As reações envolvendo furanos são complexas, outros componentes acabam sendo incorporados. Compostos como os fosfatos, ácidos e alquilas tendem a catalisar os açúcares após a pirólise e os compostos amínicos podem também ser envolvidos.

- Decomposição dos aminoácidos sulfúricos

Aminoácidos sulfúricos, cistina, cisteína e metionina degradam isoladamente e interagem com os açúcares reduzidos intermediando a reação de Maillard, resultando na formação uma ampla variedade de compostos voláteis sulfúricos. Cisteína conduz para a formação de tiofenóis e tiazóis, onde H_2S é um dos produtos formados pela pirólise. Uma interação entre cisteína/metionina/furfural durante a torrefação resultará em (2-furil)metanotiol, furfurilmetilsulfito e dissulfito, e difurfurilsulfito e dissulfito, todos conhecidos como constituintes aromáticos do café.

- Decomposição de aminoácidos hidróxidos

Um estudo da importância dos aminoácidos hidróxidos, serina e treonina, foi conduzido pela torração em presença e abstinência de sacarose e determinaram-se os voláteis formados. Mais de 200 voláteis heterocíclicos foram encontrados, com alquilpirazinas particularmente abundantes, mas a redução de grande quantidade de pirazinas de alto peso molecular ocorreu em presença de sacarose. Isto sugere que os aminoácidos hidróxidos podem construir grandes moléculas depois da conversão para pirazinas. Alguns insaturados e dehidrociclopentapirazina foram também detectados mas à baixas concentrações. Um número relativamente alto de alquilpiridinas foram formados quando os aminoácidos foram submetidos à torrefação separadamente, mostrando que estes compostos não são derivados somente da degradação da trigonelina.

- Degradação da prolina e hidroxiprolina

Prolina e hidroxiprolina reage com intermediários da reação de Maillard como as α -dicarbonilas, carbonilas insaturadas, acetil e formilfuranos, para formar pirróis. Estes aminoácidos podem participar também na reação de Maillard pela condensação com açúcares para formar um número de diferentes voláteis, incluindo piridinas e pirrolisinas.

As principais classes de compostos voláteis do café são descritas na Tabela 1.5. Pode-se observar que o aroma do café é extremamente complexo, constituído de compostos com uma grande variedade de grupos funcionais.

Tabela 1.5. Componentes voláteis do aroma de café

Classe de componentes	Número	Classe de componentes	Número
Hidrocarboneto: alifático	35	Pirazina	70
Hidrocarboneto: aromático	32	Quinoxalina	11
Álcool: alifático	16	Furano	84
Álcool: aromático	2	Pirona	3
Aldeído: alifático	16	Oxazol	28
Aldeído: aromático	9	Tiol	6
Cetona: alifática	57	Sulfeto	15
Cetona: aromática	5	Dissulfeto	10
Ácido	19	Trissulfeto	3
Éster	29	Tioéster	2
Lactona	9	Tiofeno	27
Anidrido	3	Ditiolano	2
Amina	11	Tiazol	27
“Ímide”	1	Acetal	1
Pirrole	66	Nitrila	2
“Índol(in)e”	4	Oxima	1
Piridina	11	Fenol	39
Quinolina	4	Total	660

Fonte: Clarke & Macrae, 1985

Os pioneiros no estudo de compostos voláteis de café foram Robiquet & Boutron em 1837. Mas após a primeira guerra mundial o efeito da falta de café fez sentido na Europa e incentivou o governo Suíço a criar uma fundação federal para promoção da economia nacional e pesquisa científicas. Com isto Reichstein & Staudinger (1950) efetuaram um estudo brilhante e identificaram pelo uso de técnicas clássicas de derivação e medida de constantes físicas 29 componentes. Entre 1929 e 1962 somente 27 novos componentes foram identificados por Schmalfuss & Bathmeir (1929); Prescott *et al.* (1937); Rhoades (1958); Meyer (1960); entre outros. A partir de 1963 com a progressiva introdução da espectrometria de massa e ressonância nuclear magnética outros 600 constituintes têm sido identificados (citado por Flament & Chevallier, 1988).

Friedl *et al.*, 1971 identificaram por “GC-MS” (Cromatografia gasosa/Espectrometria de massa) alguns constituintes do complexo aromático do café ainda não identificados por outros laboratórios e Vitzthum & Wekhoff, 1974 isolaram e identificaram os componentes “oxazoles e thiazoles” por “GC-MS” que também não tinham ainda sido identificados como constituintes aromáticos do café.

A composição dos voláteis de café torrado é extremamente complexa e a combinação deles é responsável pelo aroma. Entretanto, há alguns componentes que independentes de sua quantidade, desempenham um papel aromático mais característico.

Wang *et al.*, 1983, baseando-se na teoria de que os componentes orgânicos sulfúricos, especialmente aqueles com baixo ponto de ebulição, são os que contribuem para o odor e flavour de muitos alimentos, elaboraram um experimento com um detector seletivo para o enxofre que facilitou a análise destes componentes em conjunto com análise sensorial do café.

Holscher *et al.* (1992) identificaram e caracterizaram os componentes que contém enxofre responsáveis pelo flavour do café torrado: 3-metil-2-butenol-1-tiol, 3-mercapto-3-metilbutanol e 3-mercapto-3-metilbutil. Os voláteis foram isolados por um processo simultâneo de destilação/extração e o extrato aromático foi investigado por cromatografia gasosa e identificados por espectrometria de massa e propriedades sensoriais comparados aos componentes autênticos (puros). Os componentes 3-metil-2-butenol-1-tiol e 3-mercapto-3-metilbutanol demonstram grande importância na percepção sensorial do aroma de café torrado e o componente 3-mercapto-3-metilbutil pode ser classificado como um potente constituinte aromático do flavour do café.

Semmelroch & Grosh, 1993 analisaram e identificaram alguns voláteis potentes no odor característico do aroma de café. Com base nos resultados obtidos concluíram que os componentes, 2,3-butanodieno, 2,3-pentanodieno, 3-metil-2-butenotiol, metionol, 2-furfuriltiol e 3-mercapto-3-metilbutil formate são os voláteis altamente odoríferos no café em pó, arábica e robusta. Verificaram que tanto para o café em pó quanto para a bebida, os componentes 2,3-butanodieno e 2,3-pentanodieno foram os voláteis de maior poder odorífero e que nem sempre um composto com alto poder odorífero no café em pó, se mantém no café bebida.

Semmelroch & Grosh, 1996 estudaram a presença de 22 componentes que têm sido revelados, por diluição experimental, como potentes odoríferos os quais foram quantificados pelo exame de uma solução de diluição estável preparada a base de café submetido à uma média torrefação (*Coffea arabica* e *Coffea canephora* var. *Robusta*). O cálculo do valor da atividade odorífera (OAV, razão da concentração pelo “threshold”) indicou que os

componentes aromáticos 2-furfuriltiol, 3-mercapto-3-metilbutil formate, metanotiol, β -damascenona, metilpropanol e 3-metilbutanol apresentaram-se como os aromas mais potentes. Os valores da atividade odorífera (OAV) apresentaram-se diferentes para as duas variedades de café analisadas. A Tabela 1.6. apresenta os 22 compostos aromáticos encontrados na bebida a base de café Arábica e Robusta.

Tabela 1.6. Concentração e Valor da atividade odorífera dos potentes aromas presentes na bebida preparada a base de café Arábica e Robusta

Aromas	Concentração		Valor Atividade Odorífera	
	Arabica	Robusta	Arabica	Robusta
2-furfuriltiol(1)	19,1	39,0	1910	3900
2-etil-3,5-dimetilpirazina(2)	13,1	35,2	82	220
2,3-dietil-5-metilpirazina(3)	3,2	9,3	36	103
(E)- β -damascenona(4)	1,3	1,5	1730	2000
metional(5)	5,7	2,8	29	14
3-mecapto-3-metilbutil formiato(6)	5,5	4,3	1570	1230
guaiacol(7)	170	1230	68	490
4-vinilguaiacol(8)	1640	5380	82	270
4-etilguaiacol(9)	51	635	1	13
vanilina(10)	220	740	9	30
4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2H)-furanona(11)	4510	2480	450	250
3-hidroxi-4,5-dimetil-2(5H)-furanona(12)	77	31	257	103
5-etil-3-hidroxi-4-metil-2(5H)-furanona(13)	8,7	4,4	1	<1
2-etil-4-hidroxi-5-metil-3(2H)-furanona(14)	840	670	42	29
2,3-butanodiona(15)	2750	2400	183	160
2,3-pentanodiona(16)	1570	750	52	25
2-isobutil-3-metoxipirazina(17)	1,0	0,17	200	34
propanol(18)	435	435	44	44
metilpropanol(19)	800	1380	1140	1970
2-metilbutanol(20)	650	1300	500	1000
3-metilbutanol(21)	550	925	1570	2640
metanotiol(22)	210	600	1050	3000

^a Valores em microgramas por litro de bebida. ^b Valores de atividade odorífera obtidos pela divisão da concentração pelo threshold do aroma em água.

Outros autores vêm estudando os componentes voláteis do café e suas qualidades odoríferas responsáveis pelas características sensoriais, entre eles: Shieberle, 1995 & Calviño, 1995.

O furanona(11) foi o maior componente encontrado no café Arábica e Robusta, no entanto diferentes quantidades de componentes aromáticos foram encontradas entre as espécies. Por exemplo: a concentração do componente 4-vinilguaiacol(8) é maior para o café Robusta que para o Arábica.

1.4. EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE AROMA DE CAFÉ

Os voláteis aromáticos de café em processos convencionais de extração de sólidos solúveis para obtenção da bebida, são liberados em vapor d'água. Os constituintes aromáticos recuperados no processo são adicionados no café produzido de maneira convencional antes ou depois do processo de secagem dos sólidos solúveis por “spray ou freeze dried”. Este método tem como desvantagem a instabilidade destes aromáticos quando em contato com água, que propicia um número de reações indesejáveis, como por exemplo condensação e hidrólise. Em outro método, o óleo essencial de café, extraído por prensagem, é incorporado ao extrato final. Desconsiderando o fato de que o extrato obtido por este método irá conter uma melhor proporção de constituintes aromáticos de baixa e média volatilidade, esta extração tem, contudo, a desvantagem de ter um sabor intensivo de queimado devido à alta pressão e temperatura envolvidas neste processo, além da pirólise sofrida por alguns componentes devido à estas condições e alta quantidade do extrato no resíduo final. Os voláteis aromáticos têm sido obtidos também por extração com solventes com variação da polaridade para que sejam extraídas várias frações de aromas. A desvantagem deste processo consiste na dificuldade em separar o solvente quantitativamente dos constituintes do extrato. Finalmente, é conhecida a técnica de extração de substâncias voláteis com CO₂ gasoso à pressões de 5 a 40 atm, que é, posteriormente, condensado com as substâncias voláteis e este condensado é então adicionado ao extrato solúvel de café. Outra técnica é a extração de voláteis com CO₂ líquido, que neste caso, pode arrastar alguns componentes graxos (óleos), mas em pequenas quantidades. Nestas duas últimas técnicas de extração, pode-se dizer que o extrato obtido será constituído basicamente de voláteis aromáticos (Roseluius *et al.*, 1982).

A extração com CO₂ líquido ou supercrítica de aroma de café não é assunto desconhecido. Em 1970, Shultz & Randall utilizaram CO₂ líquido para extrair constituintes aromáticos de suco de maçã, pêra e laranja, pedaços de laranja e café torrado e moído. A extração foi feita a 25°C à pressão de 918 psi (63,3 bar) em um sistema de simples estágio.

Ainda em 1970 Pictet *et al.* obtiveram uma patente em produção de extratos vegetais mais particularmente direcionado à produção de extratos de chá e café. A invenção foi baseada em um processo de preparo de extratos vegetais, extração de seus aromáticos com CO₂, extração dos sólidos solúveis com água e adição do extrato aromático nos sólidos solúveis extraídos. A invenção foi basicamente constituída de duas fases: extração dos constituintes voláteis aromáticos com CO₂ líquido e aromatização do extrato. As condições de extração com CO₂ líquido dentro do equipamento atingiam entre 46 a 66 atm para uma faixa de temperatura entre 12 a 25°C. Como exemplo o autor descreve que 2 kg de café torrado e moído, misturados com 400 g de água foram acondicionado em uma coluna de extração encamisada com 5cm de diâmetro e 300 cm de comprimento. A coluna foi mantida a 13°C por circulação de água na camisa. O equipamento foi então pressurizado até que a pressão de operação se igualasse à pressão de saturação do CO₂, à 13°C e 46,6 atm. O CO₂ liquefeito foi coletado em um reservatório seguindo para o abastecimento da coluna de extração. A circulação foi assegurada pela pressurização do reservatório que foi mantido a 25°C. Desta maneira 20 Litros de CO₂ líquido circulavam pela coluna de extração por meio do qual foi obtida uma solução de constituintes aromáticos, coletada em um tanque e concentrada por evaporação do CO₂. Os 2 Litros do extrato foram coletados em um condensador a 4°C seguindo para o processo de aromatização do café.

Roselus *et al.* em 1982 patentearam uma invenção que relata a extração de óleo de café contendo constituintes aromáticos com CO₂ supercrítico em um circuito fechado à pressões acima de 80 atm e temperaturas acima de 31,3°C. Por este método foi possível extrair 10% de óleo e substâncias antioxidantes em adição aos constituintes aromáticos devido ao aumento do poder de solvência do CO₂ à alta pressão. Um fator importante é que os antioxidantes extraídos fazem com que as substâncias aromáticas não fiquem sujeitas à decomposição. A composição do óleo extraído pode ser ajustada pela variação das condições de pressão e temperatura do processo. Observaram que foi preferível trabalhar à

pressões entre 200 a 400 atm e temperatura acima de 35°C para se obter uma fração de óleo entre 10 a 12% do peso do café. O extrato foi obtido com colorações variando de amarelo à amarelo escuro, dependendo das condições de processo, e apresentou um aroma de café bem mais intenso se comparado aos óleos obtidos por extração mecânica, isento de odor de queimado além da presença de antioxidantes. Os autores consideraram surpreendente a habilidade do CO₂ supercrítico em adsorver constituintes aromáticos, óleo de café e antioxidantes, tendo consideravelmente maior poder de solvência que o CO₂ líquido. A Tabela 1.7. mostra alguns testes comparativos, da quantidade de CO₂ necessário para extrair 1 kg de aroma de café. O teste (a) foi efetuado pelo uso de CO₂ líquido, enquanto que para os testes (b)-(f) empregou-se CO₂ supercrítico.

Nichtnennug afirma em sua invenção, publicada como patente em 1995, que um produto especialmente aromático e de maior rendimento é obtido quando a extração do aroma de café é feita com pressão entre 260 à 300 bar, mais precisamente por volta de 280 bar e a temperatura entre 60 à 90°C, particularmente à 75°C. Observou também que o rendimento na precipitação, após a extração do aroma, quando feito por uma queda de pressão abaixo de 40 bar e temperatura abaixo de 15°C, apresenta valores mais elevados.

A extração supercrítica de óleo de café torrado foi recentemente alvo de pesquisa de Ramos *et al.*, 1998 que relatam, além de otimização das condições experimentais para obtenção de um melhor rendimento, a importância da composição do aroma obtido por este método de extração comparando-o aos normalmente empregados, como óleo de café torrado obtido por prensagem dos grãos e por arraste de vapor.

Tabela 1.7. Quantidade de CO₂ necessária para extrair 1kg de extrato aromático de café

Teste	Quantidade de CO ₂ (kg)	Temperatura (°C)	Pressão (atm)
a	29400	29	90
b	390	33	310
c	373	70	310
d	472	100	310
e	690	130	310
f	422	160	310

Fonte: Hag Aktengesellschaft, 1973.

1.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADACHI, Y.; SUGIE, H. A new mixing rule - modified conventional mixing rule. **Fluid Phase Equilibria**, v. 28, p. 103-118, 1986.
- ALDER, B.J.; YOUNG, D.A.; MARK, M.A. Studies in molecular physics. X. Corrections to the argument van der Waals theory for square-well fluids. **Journal of Chemical Physics**, v. 56, p. 3013, 1972.
- ANDERKO, A. Equation-of state methods for the modelling of phase equilibria. **Fluid Phase Equilibria**, v. 61, p. 145-225, 1990.
- BAREL, M.; JACQUET, M. La qualité du café ses causes son appréciation, son amélioration. **Plantation, Recherche, Developpement**, v. Juillet-Aôut, p. 5-13, 1994.
- BENDALE, P. G.; ENICK, R. M. Use of carbon dioxide to shift benzene/acetonidrile and benzene/cyclohexane azeotropes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 94, p. 227-253, 1993.
- BLANC, M. Processo de aromatização de um pó de café solúvel. Patente: PI 9201401A, 1992.
- BOULDOIRES, J. P.; PICTET, G.; ROVERO, D. Process for obtaining extracts of vegetable materials. Swiss-patent 525621, 1972.
- BROGLE, H. CO₂ in solvent extraction, **Chemistry and Industry**, v. june, p. 385-390, 1982.
- BOUBLICK, T.; NEZBEDA, I. Equation of state for hard dumbbells. **Chemical Physics Letter**, v. 46, p.315, 1977.
- CARNAHAN, N.F.; STARLING, K.E. Equation of state for non-attracting rigid spheres. **Journal of Chemical Physics**, v. 51, p. 635-36, 1969.
- CHANG, C. J. The solubility of carbon dioxi in organic solvents at elevated pressures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 74, p. 235-242, 1992.
- CHRASTIL, J. "Solubility of solids and liquids in supercritical gases". **Journal of Physical Chemistry**, v. 86 n. 15, p. 3016-3021, 1982.
- CLARKE, R.J.; MACRAE, R. **Coffe and Chemistry**, 1, London/New York: Elsevier Applied Science Publishers, 305p., 1985.

- DE MARIA, C.A.B.; TRUGO, L.C.; AQUINO NETO, F.R.; MOREIRA, R.F.A.; ALVIANO, C.S. The GC/MS identification of volatiles formed during the roasting of high molecular mass coffee aroma precursors. **Journal of Brazilian Chemistry Society.**, v.7, n. 4, p. 267-270, 1995.
- CHIEN, C.H.; GREENKORN, R.A.; CHAO, K.C. Chain-of-rotators equation of state. **AIChE Journal**, v. 29, p. 560-71, 1983.
- DIZIEZAK, J. D. Innovative separation process finding its way into the food industry. **Food Technology**, p. 66-69, june, 1986.
- FERREIRA, S., R., S.; MEIRELLES, M., A., A; CABRAL, F., A. "Extraction of essential oil of black pepper with liqified carbon dioxide." **Journal of Food Engineering**, v. 20, p.121-133, 1993.
- FILIPPI, R.P. CO₂ as a solvent: aplication to fats, oil and other materials. **Chemistry and Industry**, p. 390-394, june, 1982.
- FLAMENT, I.; CHEVALLIER, C. Analysis of volatile constituents of coffee aroma. **Chemistry and Industry**, v. september, p. 592-596, 1988
- FRIELD, P.; KRAMPL, V.; RADFORD, T.; RENNER, J.A.; SHEPHARD, F.W. GIANTURCO, M.A. Some constituents of the aroma complex of coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 19, n. 3, p. 530-532, 1971.
- FRONING, G.W.; WEHLING, R.L.; CUPPETT, S.L.; PIERCE, M.M.; NIEMANN, L.; SIEKMAN, D.K. "Extraction of cholesterol and other lipids from dried egg yolk using supercritical carbon dioxide". **Journal of Food Science**, v. 55, p. 95-98, 1990.
- FULLER, G.G. A modified Redlich-Kwong-Soave equation of state capable of representing the liquid state. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, p. 254-57, 1976.
- GUO, M.; ZHAO, E.; LU, B. C.-Y. Correlation of phase equilibria of liquid fatty acids and their esters in supercritical carbon dioxide. **Industrial & Engineering Chemistry. Research**, v. 37, p. 1586-1590, 1998.
- HAN, S.J.; LIN, M.N.; CHAO, K.C. Vapor-liquid equilibria of molecular fluids by equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 43, 2327-67, 1988.

- HAN, B.; PENG, D.-Y. A group-contribution correlation for predicting the acentric factors of organic compounds. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 71, p. 332-334, 1993.
- HOLSCHER, W.; VITZTHUM, O.G.; STEINHART, H. Phenyl alcohol-Source for odorants in Roasted Coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, p.655-658, 1992.
- HUANG, F-H; LI, M-H; LLOYD, L.L.; STARLING, K.E. "An accurate equation of state for carbon dioxide". **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v.18, n. 6, p. 490-496, 1985.
- HURON, M.J.; VIDAL, J. New mixing rules in simple equation of state representing vapor-liquid equilibria of strongly nonideal mixtures. **Fluid. Phase Equilibria**, v. 3, p. 255-71, 1979.
- IMURA N.; MATSUDA O. Evaluation of continuous system for recovery of volatiles from roasted coffee and its effects on soluble coffee products. **Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi**, v. 39, n.6, p. 536-542, 1992.
- JOACHIM BRIMMER INGENIEURBUERO ANLAGENBAU, Verfahren zum extrahieren von aromabestandteilen enthaltendem kaffeeoel. German Federal Republic-patent 4335321A1, 1995.
- KALRA, H.; CHUNG, S., Y-K.; CHEN, C-J. "Phase equilibrium data for supercritical extraction of lemon flavors and palm oils with carbon dioxide." **Fluid Phase Equilibria**, v.36, p. 263-78, 1987.
- KHAN, N.A.; BROW, J.B. The composition of coffe oil and its component fatty acids. **The Journal of The American Oil Chemist's Society**, v. December, p. 606-609, 1953.
- KUBIC, W.L. A quartic hard chain equation of state for normal fluids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 31, p. 35-56, 1980.
- LEE, S. Oil and the coffee beverage. **Tea and Coffee Trade Journal**, v. July, p. 14-25, 1971.
- LIARDON, R.; OTT, U. Aplication of multivariate stastistics for the classification of coffee headspace profilis, **Lebensmittel-Wissenschaft und-Thechnologie**, v.17, p. 32-38, 1984.

- LIM, S.; LIM, G-B; RIZVI, S.S.H. "Continuous supercritical CO₂ processing of milk fat. In **Proceedings of 2nd International Symposium on Supercritical Fluids**, M.A. McHugh (Ed), p.292-296. Dept. of Chem. Eng., Johns Hopkins Univ., Baltimore, M.D., 1991.
- LORENZO, T.; SCHWARTZ, S.J. & KILPATRICK, P.K. "Supercritical fluid extraction of carotenoids from Dunaliella algae. In **Proceedings of 2nd International Symposium on Supercritical Fluids**, M.A. McHugh (Ed), p.297-298. Dept. of Chem. Eng., Johns Hopkins Univ., Baltimore, M.D., 1991
- MATHIAS, P. M.; COPEMAN, T. W. Extension of the Peng-Robinson equation of state to polar fluid and fluid mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 13, p. 91-108, 1983.
- MATHIAS, P. M.; KLOTZ, H. C.; PRAUSNITZ, J. M. Equation-of-state mixing rules for multicomponent mixtures: the problem of invariance. **Fluid Phase Equilibria**, v. 67; p. 31-44, 1991.
- MATOS, H., A.; AZEVEDO, E., G. de; SIMÕES, P., C.; CARRONDO, M., T.; PONTES, M., N. "Phase equilibria of natural flavors and supercritical solvents." **Fluid Phase Equilibria**, v.52, p. 357-64, 1989.
- MICHELSSEN, M. L.; KISTENMACHER, H. On composition dependent interaction coefficients. **Fluid Phase Equilibria**, v. 58, p. 229-230, 1990.
- MOHAMED, R. S.; SALDANA, M. D. A. SOCANTYPE, F. H.; *et al.* Reduction in the cholesterol content of butter oil using supercritical ethane extraction and adsorption on alumina. **Journal of Supercritical Fluid**, v. 16, n. 3, p. 225-233, 2000.
- MOHAMED, R. S.; NEVES, G. B. M.; KIECKBUSCH, T.G. Reduction in the cholesterol and fractionation of butter oil using supercritical CO₂ with adsorption on alumina. **International Journal of Food Science and Thecnology**, v. 33, n. 5, p. 445-454, 1998.
- MOROTOMI T.; IWAI, Y.; YAMAGUCHI, H.; ARAI, Y. High-pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide + limonene + linalool. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 44, p. 1370-1372, 1998.
- NICHTNENNUNG, A. A. **Verfahren zum extrahieren von aromabestandteilen enthaltendem kaffeeoel**. German Federal Republic Patent 4335321A1, 1995.

- OLIVEIRA, A. L. **Extensão do uso da equação de estado de Peng-Robinson para sistemas de interesse na área de alimentos.** Dissertação de Mestrado. FEA-DEA-UNICAMP, 1997.
- PANAGIOTOPOLOS, A.Z.; REID, R.C. New mixing rules for cubic equation of state for highly polar, asymmetric mixtures. In: K. C. Chao and R. L. Robinson (Eds), Equation of state - Theories and Application. **ACS Symposium Series**, v. 300, p. 571-82, 1986.
- PATEL, N.C.; TEJA, A. S. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. **Chemical Engineering Science**, v. 37, p. 463-73, 1982.
- PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, p. 59-64, 1976.
- PEREIRA, J. P.; GONÇALVES, M.; COTO, B.; AZEVEDO, E. G.; PONTE, M. N. Phase equilibria of CO₂+dl- α -tocopherol at temperatures from 292K to 333K and pressures up to 26 Mpa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 91, p. 133-143, 1993.
- RAMOS, E.; VALERO, E.; IBÁÑES, E.; REGLEDO, G.; TABERA, J. Obtention of a brewed coffee aroma extract by an optimised supercritical CO₂-based process **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.46, p. 4011-4016, 1998.
- REDLICH, O.; KWONG, J.N.S. On the thermodynamics of solutions. 5. Na Equation of State - Fugacities of gaseous solutions **Chemical Reviews**, v. 44, p. 233-244, 1949.
- RIZVI, S.S.H.; BENADO, A.L.; ZOLLWEG, J.A.; DANIELS, J.A. Supercritical fluid extraction: fundamental principles and modeling methods. **Food Technology**, p-55-65, 1986.
- ROSELIUS, W.; VITZTHUM, O.; HUBERT, P. Method of extracting coffee oil containing aroma constituents from roasted coffee. US Patent 4328255, 1982.
- SAKO, T.; SUGETA, T.; NAKAZAWA, N.; OKUBO, T.; SATO, M.; TAGUCHI, T.; HIAKI, T. Phase equilibrium study of extraction and concentration of furfural produced in reactor using supercritical carbon dioxide. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 24, p. 449-455, 1991.
- SCHWARTZENTRUBER, J.; RENON, H.; WATANASIR, S. Development of a new cubic equation of state for phase equilibrium calculations. **Fluid Phase Equilibria**, v. 52, p. 127-134, 1989.

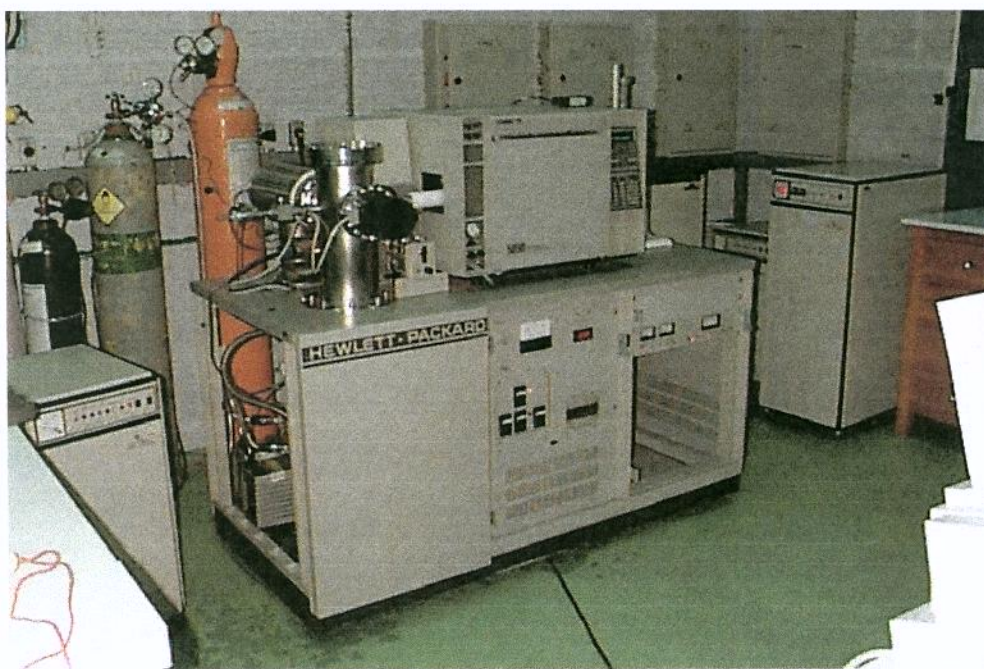
- SCHWARTZENTRUBER, J.; RENON, H. Extension of UNIFAC to high temperatures and pressures by the use of a cubic equation of state. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 1049-1055, 1989.
- SEMMELOCH, P.; GROSCH, W. Analysis of roasted coffee powder and brews by gas chromatography-olfactometry of headspace sample. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v.28, p. 310-313, 1995.
- SEMMELOCH, P.; GROSCH, W. Studies on character impact odorants of coffee brews. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, p. 537-543, 1996.
- SILMAR, R.; LÜLLMANN, C. Investigation of aroma formation in robusta coffee during roasting. **Café Cacao Thé**, v. XXXVII, p. 142-145, 1993.
- SHENG, Y.J.; CHEN Y.P.; WONG, D.S.H. A cubic equation of state for predictive vapor-liquid equilibria of hydrocarbon mixtures using a group contribution mixing rule. **Fluid Phase Equilibria**, v. 46, p. 197-210, 1989.
- SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 27, p. 1197-1203, 1972.
- SPANOS, G.A.; CHEN, H.; SCHWARTZ, S.J. "Supercritical CO₂ extraction of β -carotene from sweet potatoes". **Journal of Food and Science**, v. 58(4), p. 817-820, 1993.
- STRYJEK, R.; VERA, J.H. PRSV-An improved Peng-Robinson equation of state with new mixing rules for strongly nonideal mixtures. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 64, p. 334-340, 1986 (a).
- STRYJEK, R.; VERA, J.H. PRSV2: A cubic equation of state for accurate vapor-liquid equilibria calculation **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 64, p. 820-826, 1986 (b).
- SUTTER, L. E. D. N.; SILVA, M. F. F.; CASSEL, E. Extração supercrítica, uma nova tecnologia industrial. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, v. 14, n. 3-10, 1994.
- SZARAWARA, J.; GAWDZIC, A. Method of calculation of fugacity coefficient from cubic equations of state. **Chemical Engineering Science**, v. 44, n. 7, p. 1489-1494, 1989.
- ZOSEL, K. "Process for recovering caffeine". US Pat. No. 3,806,619, April 23, 1974.

- WANG, T.H.; SHANFIELD, H.; ZLATKIS, A. Analysis of trace volatile organic compounds in coffee by headspace concentration and gas chromatography-Mass spectrometry. **Chromatographia**, v. 17. p., 1993.
- WENG, W.-L.; CHEN, J.-T.; LEE, M.-J. High-pressures vapor-liquid equilibria for mixtures containing a supercritical fluid. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 33, p. 1955-1961, 1994
- WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibria correlated by means of a modified Redlich-Kwong equation of state. **Adv. Cryog. Eng.**, v. 9, p.169-176, 1964.

CAPÍTULO 2



Análise do óleo aromático de café torrado obtido por prensagem dos grãos para definição prévia de metodologia de análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS).



2.1. INTRODUÇÃO

O estudo de metodologias de análises por GC/MS, utilizando óleo aromático de café torrado obtido por prensagem dos grãos, se fez necessário para a obtenção de experiência na manipulação do preparo de amostras e na utilização correta do equipamento de GC/MS para posterior análise do óleo aromático de café torrado obtido por extração com CO₂ supercrítico. O emprego específico do óleo de café obtido por prensagem dos grãos foi intencional, já que o objetivo foi definir metodologias de análise para o óleo de café torrado obtido por extração com CO₂ supercrítico, viabilizando o andamento da pesquisa dentro do prazo estipulado.

Foram identificados, por GC/MS, os ácidos graxos e os componentes voláteis do óleo de café arábica torrado (238°C/10 min.), extraído por prensagem dos grãos, gentilmente cedido pela COCAM (Companhia de café solúvel e derivados).

Diferentes metodologias foram aplicadas no preparo da amostra (headspace, captura de voláteis em polímero e hidrólise de triglicerídeos), específicas para a classe de compostos a serem identificados. As análises por GC/MS foram executadas em condições ajustadas adequadamente ao preparo da amostra.

Foi possível identificar os principais ácidos graxos presentes no óleo de café torrado, além dos compostos voláteis constituintes da composição aromática deste óleo.

Existem duas diferentes frações no óleo extraído de café torrado. Óleos estáveis (fração lipídica) são insolúveis em água e a fração aromática, que tem uma solubilidade em água suficiente para proporcionar seu cheiro característico. Esta fração é consumida em pequenas quantidades presentes na bebida, simplesmente pelas suas qualidades de sabor e odor (Khan & Brow, 1953).

Os grãos de café arábica verde contém uma considerável quantidade de óleos, de 12 a 18% em base seca, mas estes são praticamente isentos de componentes aromáticos. Durante a torração, mudanças químicas ocorrem como resultado da aplicação de calor aos grãos verdes de café. Os compostos aromáticos são formados pela pirólise dos componentes presentes nos grãos como: açúcares, aminoácidos, ácidos orgânicos e compostos fenólicos. A fração lipídica dos grãos sofre pequena variação, mas alguns lipídios com ação

antioxidante protegem os compostos aromáticos formados a partir da degradação dos outros componentes durante o processo de torração (Clarke & Macrae, 1985).

O aroma do café é um de seus importantes atributos. Seus constituintes voláteis são numerosos e variam muito quanto à qualidade, potencialidade e concentração. A composição final dos voláteis dependem de vários fatores os quais incluem: espécies/variedade dos grãos, clima, condições do solo (umidade, pH) e da colheita (a dedo ou à derriça), secagem, armazenamento e condições operacionais (tempo/temperatura e equipamento) da torração (Barel & Jacquet, 1994).

A fração lipídica do óleo de café torrado não é significativa na aceitabilidade da bebida, pois a quantidade presente é muito pequena, visto que durante o preparo esta fração, por não ser solúvel em água, fica praticamente retida no pó e no próprio filtro que será posteriormente descartado. Entretanto, a fração aromática é transferida para a bebida, durante a percolação/filtração, sendo por isso um poderoso fator na sua aceitabilidade.

A extração do óleo de café torrado tem sido feita por extração com solventes com variação de polaridade para que sejam extraídas várias frações de aroma; e também por prensagem dos grãos de café torrados (Figura 2.1.), onde parte do óleo extraído carrega uma fração de compostos aromáticos responsáveis pelo sabor de café. Esta fração contém uma boa proporção de constituintes aromáticos de baixa e média volatilidade, entretanto apresenta um sabor intenso e desagradável de “queimado” decorrente da alta pressão e temperatura empregadas no processo e conseqüentemente da pirólise de alguns compostos aromáticos. Outra técnica empregada na extração de óleo de café torrado é a extração com CO₂ gasoso, líquido e supercrítico. Nestas técnicas de extração o extrato obtido é constituído basicamente de voláteis aromáticos (Roseluius *et al.*, 1982). Para definir a metodologia de análise por GC/MS que foi posteriormente empregada para identificação e quantificação de alguns componentes voláteis presentes no óleo de café torrado extraído com CO₂ supercrítico, empregou-se, em um estudo prévio, o óleo de café torrado obtido por prensagem dos grãos.

O fluxograma do processo de extração de óleo de café torrado por prensagem dos grãos é apresentado na Figura 2.1. Os grãos de café são prensados e o óleo extraído é submetido a um processo de filtração (filtro prensa) para retirada das partículas maiores.

Este é um óleo que se apresenta rico em pigmentos, normalmente com uma coloração marrom escuro.

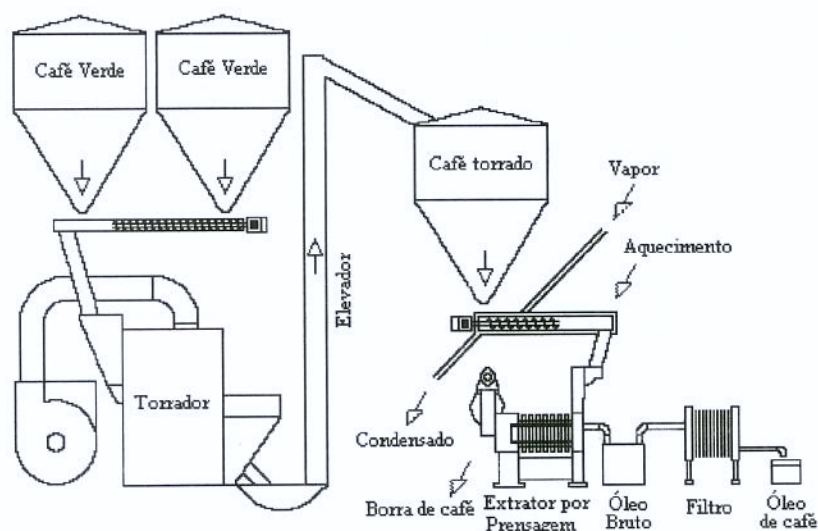


Figura 2.1. Fluxograma do processo de extração de óleo de café por prensagem dos grãos torrados (COCAM).

O óleo de café torrado, devido ao emprego de alta temperatura no seu processo de extração por prensagem dos grãos, perde muitos compostos aromáticos de baixa volatilidade, e estes são considerados constituintes importantes na constituição do sabor da bebida. Mesmo com esta desvantagem, o óleo de café torrado é um subproduto das indústrias de café solúvel empregado para aumentar o potencial aromático da bebida e tem também um importante valor comercial como aromatizante de balas, bolos e pudins (Lee, 1971). O emprego do óleo de café torrado como aromatizante de produtos alimentícios foi o que despertou o interesse na identificação de quais compostos ainda se mantêm presentes no óleo após a extração, e que são responsáveis pelo aroma característico de café.

2.2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1. PREPARO DA AMOSTRA

O óleo de café obtido por prensagem dos grãos torrados de *Coffea arabica* é constituído principalmente por triglicerídeos e contém também uma quantidade razoável de constituintes aromáticos. Visando a detecção dos diferentes componentes e a definição de uma metodologia adequada para análise da composição por GC/MS, as amostras foram preparadas e analisadas por quatro maneiras distintas:

2.2.1.1. Diluição da amostra em solvente

O óleo essencial de café foi diluído na proporção de 1:5 em diclorometano e 1 µL desta solução foi injetada diretamente no cromatógrafo para análise por GC/MS.

2.2.1.2. Hidrólise de triglicerídeos e metilação dos ácidos graxos

Neste caso a amostra foi tratada segundo o método descrito por Metcalfé (1966) o qual consiste na saponificação dos triglicerídios e conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos.

No preparo da amostra, 100 mg do óleo de café torrado foi acondicionado em um tubo de ensaio, nele foi adicionado 4 mL de solução 0,5 N de NaOH em metanol, reagente responsável pela metilação dos ácidos graxos. O tubo bem vedado, foi aquecido até apresentar uma solução translúcida e resfriado em seguida, até a temperatura ambiente. Feita a hidrólise, adicionou-se ao tubo 3 mL de solução de BF₃, cuja função é de catalizador que auxilia na irreversibilidade da reação de esterificação dos ácidos graxos. O tubo foi então aquecido novamente por dois minutos. Resfriou-se o tubo e adicionou-se 4 mL de solução saturada de NaCl e 6 mL de hexano que irá carregar os ésteres de ácidos graxos na separação de fases. Foi injetado no cromatógrafo 1 µL da fase menos densa, para análise dos ácidos graxos constituintes da amostra.

2.2.1.3. Captura dos compostos voláteis

Visando concentrar os compostos voláteis presentes no óleo essencial de café, a amostra foi submetida a uma metodologia de captura de voláteis descrita por Franco & Rodrigues-Amaya (1983). A Figura 2.2. mostra o equipamento empregado.

Em um balão de 500 mL, foi acondicionada uma mistura de 20 g de óleo de café torrado bruto e 200 mL de água deionizada. Esta mistura foi submetida à agitação e a um pequeno gradiente de temperatura que elevou a temperatura ambiente ($\cong 20^{\circ}\text{C}$) até 70°C . Os voláteis foram sugados para a coluna (5mm x 50mm) recheada com polímero (porapak-Q) por um período total de 3 horas de captura. A pressão do sistema, 0,65 psi (1,30 pol Hg) foi controlada durante todo este período. Os compostos adsorvidos foram extraídos utilizando 3 mL de diclorometano. O eluído foi coletado em frasco mantido à 0°C . Desta solução, 2 μL foram injetados para análise em GC/MS.

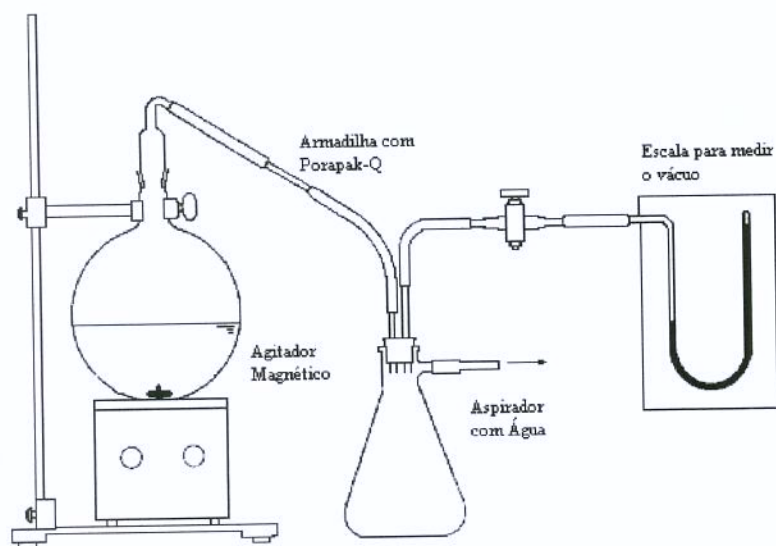


Figura 2.2. Sistema de armadilha de voláteis com polímero Porapak-Q (Fonte: Franco & Rodrigues-Amaya, 1983)

2.2.1.4. Headspace

Uma quantidade de 5 mL de óleo essencial bruto foi acondicionado em frascos para headspace (Varian), com septo de silicone com uma das faces revestida com teflon. O frasco foi colocado em banho de gelo e o vácuo foi formado com auxílio de uma microseringa (Hamilton) acoplada à uma bomba de vácuo durante 2 minutos. Em seguida o frasco foi aquecido à 70°C por 15 minutos.

Utilizando uma microseringa (Hamilton) apropriada para gás, 500 µL de voláteis aprisionados no frasco foram injetados diretamente no cromatógrafo.

2.2.2. CONDIÇÕES DE ANÁLISE POR GC/MS

A separação dos componentes presentes no óleo de café torrado foi realizada através de um instrumento de cromatografia gasosa, HP 5890 series III, equipado com uma coluna capilar HP Ultra 2 com 25 m de comprimento, 0,2 mm de diâmetro interno e 0,33 µm de filme de fase estacionária, acoplado a um espectrômetro de massa, HP 5988A.

As condições operacionais tanto para o cromatógrafo quanto para o espectrômetro de massa foram testadas e definidas considerando as diferentes maneiras de preparo da amostra.

2.2.2.1. Condições cromatográficas para a amostra diluída em solvente

Temperatura inicial do forno: 150°C, com aumento gradual de 4°C/min.

Temperatura final: 300°C/5 min.

Temperatura do injetor: 270°C; Detector: 285°C.

Faixa de massa para varredura do espectro: m/z 40 - 500

2.2.2.2. Condições cromatográficas para o Headspace

Injeção no modo splitless (0,75).

Temperatura inicial do forno: 60°C/5 min., com aumento de 4°C/min.

Temperatura final: 250°C/10 min.

Temperatura do injetor: 120°C; Detector: 270°C.

Faixa de massa para varredura do espectro: m/z 40 - 500.

2.2.2.3. Condições cromatográficas para os compostos voláteis isolados

Temperatura do forno: 60°C/10 min., com aumento gradual de 2°C/min.

Temperatura final: 150°C/5 min.

Temperatura do injetor: 150°C; Detector: 270°C.

Faixa de massa para varredura do espectro: m/z 50 - 500.

2.2.2.4. Condições cromatográficas para análise dos ácidos graxos

Temperatura inicial do forno: 150°C/3 min., com aumento gradual de 2°C/2 min.

Temperatura final: 250°C/5 min.

Temperatura do injetor: 250°C; Detector: 280°C.

Faixa de massa para varredura do espectro: m/z 50 - 500

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As principais classes de compostos voláteis do café são descritos na Tabela 2.1. Estes dados são resultantes de um levantamento feito por Flament & Chevallier, 1988, que afirmaram que até o dado momento 670 compostos já haviam sido identificados. Pode-se observar que o aroma de café é extremamente complexo, constituído de compostos pertencentes a uma grande variedade de grupos funcionais.

Tabela 2.1. Grupo funcional dos compostos constituintes do aroma de café.

Classe de componentes	Número	Classe de componentes	Número
Hidrocarbonetos	51	Fenóis	44
Álcoois	19	Furanos	108
Aldeídos	28	Tiofenos	26
Cetonas	70	Pirróis	74
Ácidos	20	Oxazóis	28
Ésteres	30	Tiazóis	27
Lactonas	8	Piridinas	13
Aminas	21	Pirazinas	79
Tióis, sulfidos	13	Outros	11
		Total	670

Fonte: Flament & Chevallier, 1988

Outros compostos aromáticos têm sido identificados e estudados recentemente, com enfoque principal às suas características odoríferas (Holscher *et al.*, 1992; Semmelroch & Grosch, 1996; De Maria *et al.*, 1996).

Nesta etapa do trabalho foi possível identificar, no óleo de café torrado, componentes de classes funcionais característicos da fração aromática do café, como por exemplo: pirazinas, furanos e cetonas.

O cromatograma (Figura 2.3.) apresenta os resultados obtidos para o primeiro caso analisado (óleo de café diluído em diclorometano).

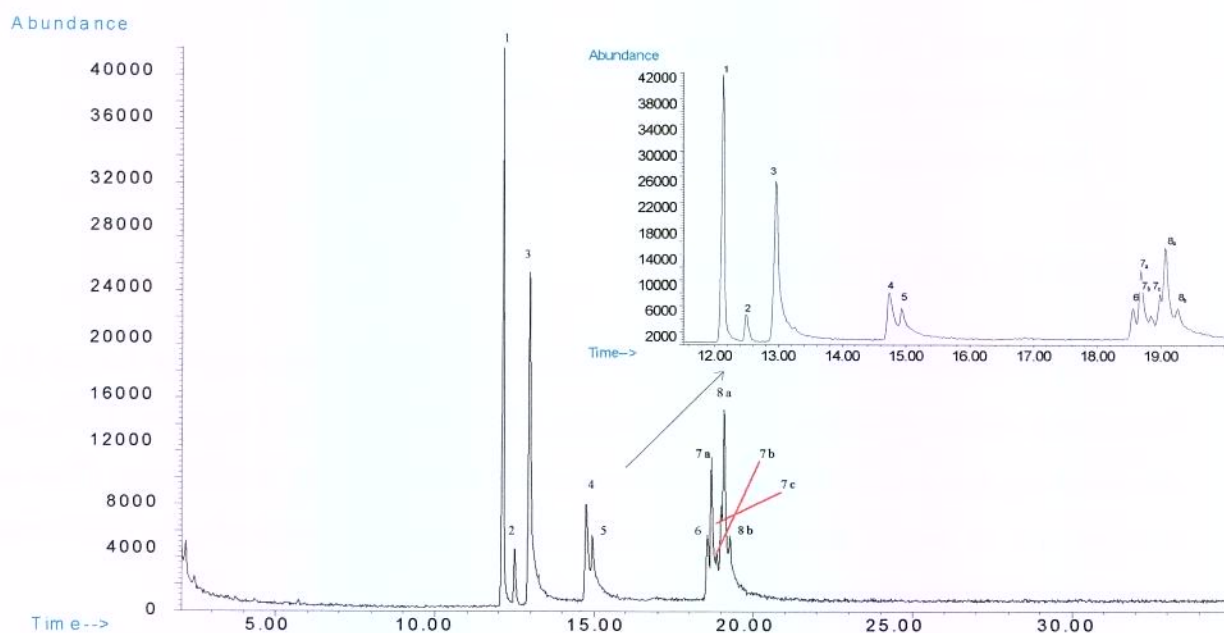


Figura 2.3. Perfil Cromatográfico do óleo de café torrado diluído em diclorometano.

Pela análise dos espectros foi possível identificar a presença de cafeína, alguns ácidos graxos e alguns compostos voláteis, os quais são apresentados na Tabela 2.2.

A cafeína é um alcalóide presente no café verde que se mantém presente mesmo após a torração, por não ser tão facilmente degradada à temperaturas elevadas (Clarke & Macrae, 1985). Durante o processo de extração, a prensagem dos grãos acaba arrastando este alcalóide que passa a fazer parte da composição do óleo de café torrado, entretanto, sua participação na constituição aromática é desprezível.

Tabela 2.2. Alguns compostos do óleo essencial de café diluído em diclorometano identificados por GC/MS.

Pico	Tempo de retenção	Componentes	Referências	Match
1	12,14	cafeína	-	97
2	12,51	benzeno 1,1-sulfonilbis	-	91
3	12,97	ácido hexadecanóico (Palmítico)	<i>a</i>	99
4	14,75	ácido 9,12-octadecadienóico (Z, Z)	<i>a</i>	98
5	14,95	ácido octadecanóico (Esteárico)	<i>a</i>	94
6	18,56	2-vinil-2,3-dihidrobenzofurano	-	47
7 _a	18,68	2,3-dimetilbenzofurano	-	62
7 _b	18,84	4-fenila, 3-Buten-2-nona	-	50
7 _c	18,98	2-fenil-3-(4-metoxifenil)indeno	-	78
8 _a	19,06	2-[1-(2,4-dimetoxifenil)vinil]fenol	-	83
8 _b	19,08	1-2-metoxi-3-metilcolantreno	-	86

a Componentes previamente reportado por Khan & Brow, 1953. A comparação dos espectros de massas do composto identificado com os espectros da biblioteca do equipamento encontra-se em anexo (Apêndice 2A)

Observando a presença de alguns ácidos graxos livres, neste primeiro cromatograma (Figura 2.3.) optou-se por hidrolizar os triglicerídeos (Hidrólise de triglicerídeos e metilação dos ácidos graxos) e verificar a composição total dos ácidos graxos presentes no óleo de café torrado, além de tentar se obter uma melhor separação dos mesmos.

No novo cromatograma (Figura 2.4.) obteve-se um aumento considerável na qualidade da separação dos ésteres graxos, e ainda foi possível identificar a composição dos ácidos graxos no óleo de café torrado. A Tabela 2.3. mostra, de acordo com o tempo de retenção, os compostos detectados.

Com estes resultados foi possível identificar cinco tipos diferentes de ácidos graxos presentes no óleo de café torrado (Palmítico, Linoleico, Oleico, Esteárico e Araquídico).

O ácido Palmítico é um ácido graxo presente praticamente em todos os óleos vegetais e animais, mas nem sempre em grandes proporções e é considerado um ácido graxo característico de gorduras naturais. O Linoleico é um ácido graxo insaturado muito importante encontrado em óleos e gorduras. Sua presença é característica em óleo de algodão, soja, amendoim e girassol. O Oleico é considerado predominante em óleos vegetais e é encontrado em proporção e frequência 50% maior que o total dos ácidos graxos presentes. O Estearico é encontrado em poucas espécies de plantas e animais e em menor quantidade que o ácido Palmítico. Quando os dois ocorrem juntos, é comum encontrá-los em pequenas quantidades em sementes de frutas, óleos marinhos e gordura do leite. O ácido graxo Araquídico é característico de óleo de amendoim, mas é também encontrado em outros óleos vegetais, entretanto, é um constituinte presente em menor quantidade quando comparado aos demais ácidos graxos (Markley, 1947).

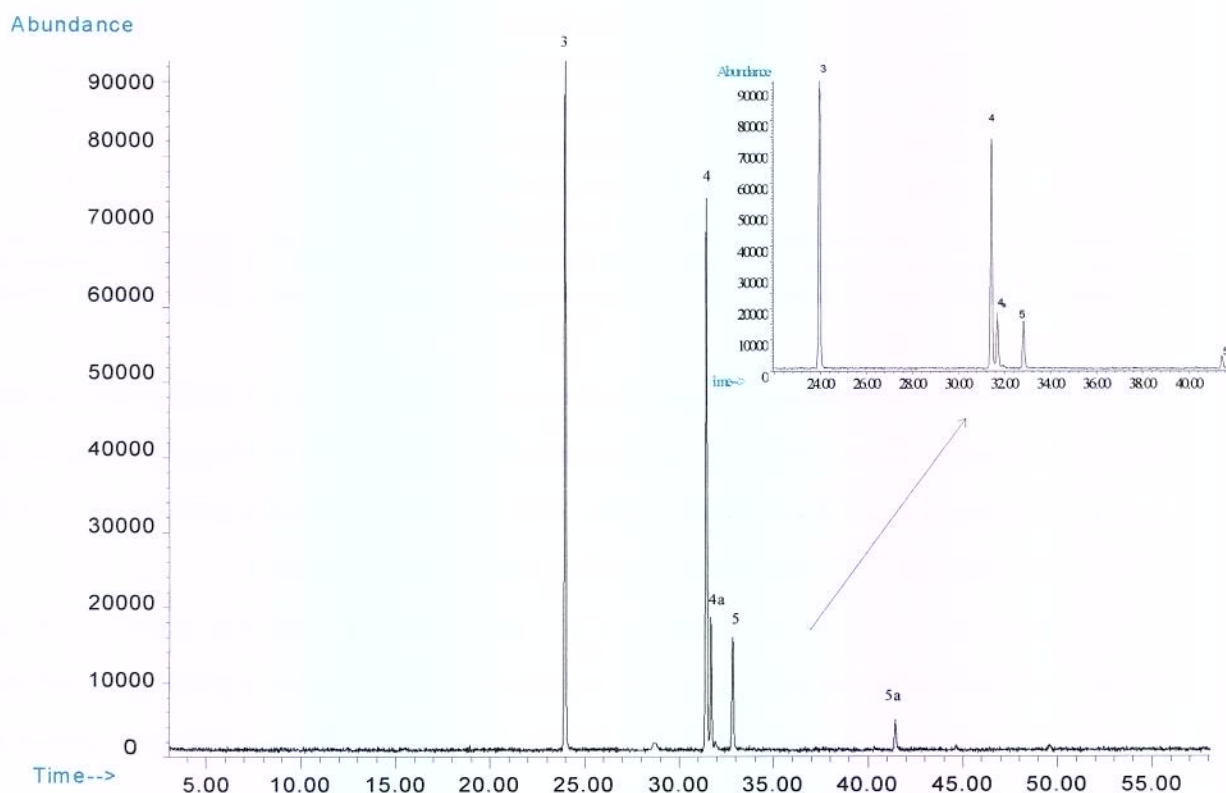


Figura 2.4. Perfil Cromatográfico dos ácidos graxos presentes no óleo de café torrado.

Tabela 2.3. Ácidos graxos presentes no óleo de café torrado, identificados por GC/MS.

Pico	Tempo de retenção	Compostos	Ácido Graxo	PM	Match
3	23,99	ácido hexadecanóico, metil éster ^a	Palmítico	256,42	98
4	31,45	ácido 9,12-octadecadienóico (Z, Z) metil éster ^a	Linoleico	208,44	99
4 _a	31,70	ácido 10-octadecadecenóico (Z, Z) metil éster ^a	Oleico	282,45	99
5	32,84	ácido octadecanóico, metil éster ^a	Estearico	284,47	99
5 _a	41,44	ácido eicosanóico, metil éster ^a	Araquídico	312,52	94

^a Componentes previamente reportados por Khan & Brow, 1953.

A composição da fração lipídica do óleo de café torrado vem sendo estudada já há alguns anos. Khan & Brow (1953) estudaram a composição de ácidos graxos do óleo de café e chegaram a um resultado semelhante ao apresentado neste trabalho, entretanto, não deram atenção à sua composição aromática, que para sua finalidade de aplicação em indústria de alimentos, é o fator mais importante.

A Figura 2.5. apresenta o cromatograma obtido pela análise “headspace” do óleo de café torrado. Pela análise dos espectros, apesar de sua baixa intensidade, foi possível identificar, através da comparação dos espectros, a presença de 9 compostos voláteis.

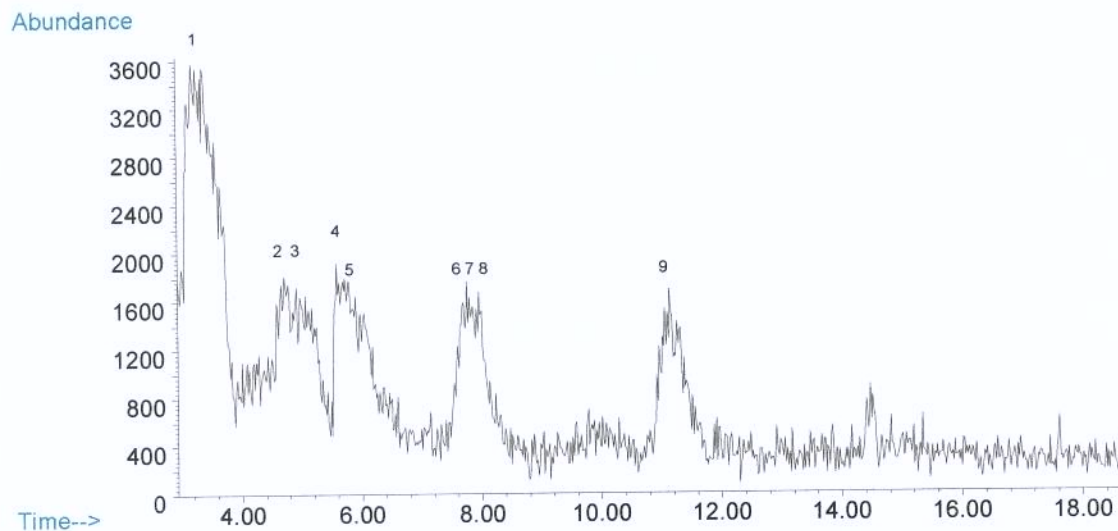


Figura 2.5. Perfil Cromatográfico do headspace do óleo aromático de café torrado.

A Tabela 2.4. apresenta os resultados da autointegração dos espectros com respeito ao tempo de retenção de cada componente. Observa-se que a qualidade do espectro (match) correspondente aos componentes identificados não apresentou valores elevados devido à baixa intensidade dos sinais, entretanto os compostos identificados são constituintes característicos do aroma do café.

A piridina e seus derivados são compostos aromáticos formados durante a torração do café devido à degradação da trigonelina, que está presente nos grãos de café verdes na forma de um sal 3-carboxy-1-methylpyridine. A pirazina e seus derivados são formados durante a degradação de Strecker, que envolve a reação de um aminoácido com α -dicarbonyl, resultando em sua decarboxilização para um aldeído com um átomo de carbono a menos. A aminocetona formada pode reagir à pirazina ou oxazole. Os derivados de furanos (Tabelas 2.3. e 2.4.) são os principais produtos formados durante a torração, derivados da degradação dos açúcares. São numerosos na composição aromática do café, incluindo aldeídos, cetonas, ésteres, álcoois, éteres, ácidos, tióis e sulfidos. Eles também são encontrados em combinação com heterociclos como pirazinas e pirroles. Devido à ampla variação de estruturas, a qualidade aromática destes compostos acaba sendo também numerosa e variada (Clarke & Macrae, 1985).

Tabela 2.4. Alguns compostos do óleo aromático de café torrado obtidos por headspace e identificados por GC/MS.

Pico	Tempo de retenção	Composto	Referência	Match
1	3,19	piridina	<i>c</i>	80
2	4,65	4-metil, piridina	-	49
3	4,73	metil, pirazina	<i>b/c/d</i>	49
4/5	5,58/5,72	2-furanometanol	<i>b</i>	58/74
6	7,70	1,2-benzenodiamida	-	49
7	7,76	2-(2-propenil)-furano	<i>c</i>	58
8	7,85	1,2-benzenodiamida	-	47
9	10,98	2-furanometanol acetato	<i>b/c</i>	58

Componentes previamente reportados por: *b*: Ramos *et al.*, 1998; *c*: Liardon & Ott, 1984; *d*: Wang *et al.*, 1983. A comparação dos espectros de massas do composto identificado com os espectros da biblioteca do equipamento encontra-se em anexo (Apêndice 2B)

O emprego de temperaturas elevadas durante o processo de extração de óleo de café torrado pelo sistema de prensagem dos grãos, faz com que ocorra perda significativa de compostos de alta volatilidade. Por esta razão e também pelo fato de que o óleo de café age como um solvente para os componentes aromáticos, a análise feita por “headspace” acaba não sendo uma metodologia muito apropriada. A concentração dos voláteis na fase gasosa foi baixa possivelmente porque houve perda parcial dos mesmos durante o processo de extração e porque parte manteve-se dissolvida no óleo de maneira a não se deslocar facilmente para a fase gasosa. A limitação da análise por “headspace” pode ser constatada na baixa definição do cromatograma (Figura 2.5.).

Considerando a concentração de voláteis presentes no óleo de café torrado insuficiente para uma análise por “headspace”, identificação destes acabou sendo dificultada, mas com o objetivo de detectar uma maior quantidade de voláteis presentes, foi então aplicada uma metodologia de captura de voláteis em polímero Porapak-Q.

A Figura 2.6. apresenta o cromatograma obtido pela injeção desta amostra. Foi possível obter então um cromatograma mais bem definido, com picos mais intensos. Também foi possível a detecção de uma quantidade maior de compostos com volatilidade, relativamente, menor que daqueles detectados por “headspace” (Figura 2.5.). Isto pode ser observado quando compara-se o tempo de retenção dos compostos em ambas figuras.

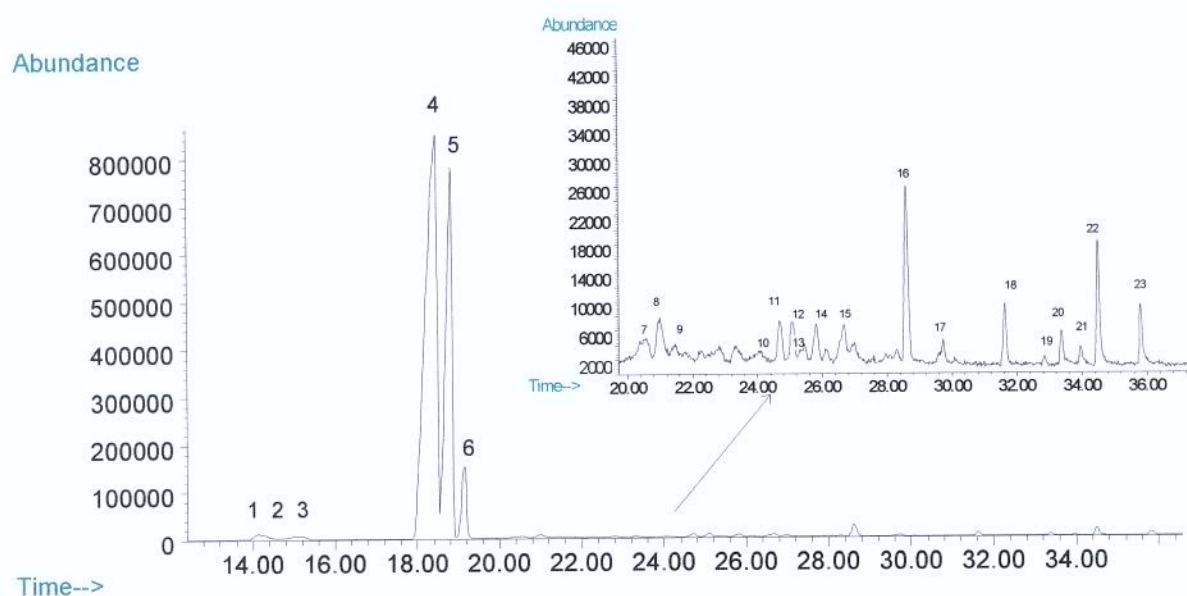


Figura 2.6. Perfil Cromatográfico dos voláteis capturados em armadilha com polímero Porapak-Q.

A Tabela 2.5. apresenta os tempos de retenção e o índice de concordância (Match) dos espectros de cada composto identificado, através da comparação dos espectros de massa. Observa-se a presença de pirazinas (2,7), furano (1), cetonas (22, 23), fenol (9), álcoois (20, 21), mas a grande maioria de compostos são hidrocarbonetos aromáticos (3, 4, 5, 6, 8, 11, 15, 17, 18, 19) e outros hidrocarbonetos (10, 11, 12, 13, 14).

Tabela 2.5. Alguns compostos do óleo de café torrado após captura de voláteis em armadilha com polímero Porapak-Q.

Pico	Tempo de retenção	Composto	Referência	Match
1	14,13	2-furanometanol acetato	<i>b/c</i>	94
2	14,54	2-etil-3-metil, pirazina	<i>c</i>	64
3	15,06	1-metil-2-propil, benzeno	-	70
4 [#]	18,49	1,4-dietilbenzeno	-	94
5/6 [#]	18,85/19,14	1,2-dietilbenzeno	-	97
7	20,55	3-etil, 2,6-dimetil, pirazina	<i>c/e</i>	68
8	21,00	2-metil-1-propenil, benzeno	-	49
9	21,32	2-metoxi, fenol (Guaiacol)	<i>b/f/g/h</i>	62
10	24,10	1-metil-1-(1-metiletenil)ciclopentano	-	50
11	24,69	Cis,cis,trans-1-isobutil-2,5-dimetilciclohexano	-	94
12	25,09	3-etil-5-metil-1-propil-ciclohexano	-	90
13	25,47	4-metil, 4-undeceno	-	62
14	25,82	3-etil-2,5-dimetil, 3-hexano	-	46
15	26,67	1,2,3,4-tetrahidro, naftaleno	-	92
16	28,61	1-etil-3-isopropilbenzeno	-	76
17	29,73	1,3,5-trimetil-2-propil benzeno	-	64
18/19 [#]	31,63/32,85	1,3,5-trimetil, benzeno	-	93/46
20	33,19	isotimol	-	83
21	33,96	4-(1-metiletil), benzenometanol	-	53
22/23	34,49/35,82	1-(4-etilfenil), etanona	-	94

Componentes previamente reportados por: *b*: Ramos *et al.*, 1998; *c*: Liardon & Ott, 1984; *d*: Wang *et al.*, 1983; *e*: Field *et al.*, 1972; *f*: Silwar & Lüllmann, 1983; *g*: Smmelroch & Grosch, 1996; *h*: Smmelroch & Grosch, 1995. A comparação dos espectros de massas do composto identificado com os espectros da biblioteca do equipamento encontra-se em anexo (Apêndice 2C). [#] Compostos contaminantes do polímero Porapak-Q.

2.4. CONCLUSÕES

Este trabalho constituiu-se basicamente no estudo de metodologias para análise da composição aromática do óleo de café torrado. Embora não tenha sido apresentado um estudo mais amplo de métodos de captura de voláteis, ou até mesmo um estudo com variação de solventes e colunas cromatográficas, os resultados obtidos foram satisfatórios ao

propósito desta pesquisa que visa a identificação de alguns componentes, principalmente dos que apresentam-se em maior concentração, pois serão estes os considerados na modelagem termodinâmica.

Foi possível, através das metodologias empregadas identificar os ácidos graxos que compõem a fração lipídica do óleo de café e principalmente a composição aromática.

Embora sejam empregadas temperaturas elevadas no processo de extração de óleo de café torrado, nem todos os compostos voláteis importantes na composição do aroma de café são perdidos. É possível verificar a presença de derivados de furanos e pirazinas que desempenham papel importante no cheiro característico de café, além das cetonas e hidrocarbonetos aromáticos.

2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAREL, M.; JACQUET, M. La qualité du café ses causes son appréciation, son amélioration. **Plantation, recherche, developpement**, v. Juillet-Aôut, p. 5-13, 1994.
- CLARKE, R.J.; MACRAE, R. **Coffe and Chemistry**, 1, London/New York: Elsevier Applied Science Publishers, 305p., 1985.
- DE MARIA, C.A.B.; TRUGO, L.C.; AQUINO NETO, F.R.; MOREIRA, R.F.A.; ALVIANO, C.S. The GC/MS identification of volatiles formed during the roasting of high molecular mass coffee aroma precursors. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v.7, n. 4, p. 267-270, 1995.
- FLAMENT, I.; CHEVALLIER, C. Analysis of volatile constituents of coffee aroma. **Chemistry and Industry**, v. september, p. 592-596, 1988
- FRANCO, R.B.; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Trapping of sousop (*Annona muricata*) juice volatiles on Porapak Q by suction. **Journal of Science Food and Agriculture**, v. 34, n. 3, p. 293-299, 1983.
- FRIELD, P.; KRAMPL, V.; RADFORD, T.; RENNER, J.A.; SHEPHARD, F.W. GIANTURCO, M.A. Some constituents of the aroma complex of coffee. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 19, n. 3, p. 530-532, 1971.

- HOLSCHER, W.; VITZTHUM, O.G.; STEINHART, H. Phenyl alcohol-Source for odorants in Roasted Coffee. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 40, p.655-658, 1992.
- KHAN, N.A.; BROW, J.B. The composition of coffee oil and its component fatty acids. **The Journal of The American Oil Chemist's Society**, v. December, p. 606-609, 1953.
- LEE, S. Oil and the coffee beverage. **Tea and Coffee Trade Journal**, v. July, p. 14-25, 1971.
- LIARDON, R.; OTT, U. Application of multivariate statistics for the classification of coffee headspace profiles, **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v.17, p. 32-38, 1984.
- MARKLEY, K.S. **Fatty Acids**, New York: Interscience Publishers, 668p., 1947.
- METCALFE, L.D.; SHMITZ, A.A.; PELKA, J.R. Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatographic analysis. **Analytical Chemistry**, v. 38, p. 514-515, 1966.
- RAMOS, E.; VALERO, E.; IBÁÑEZ, E.; REGLEDO, G.; TABERA, J. Obtention of a brewed coffee aroma extract by an optimised supercritical CO₂-based process. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.46, p. 4011-4016, 1998.
- ROSELIUS, W.; VITZTHUM, O.; HUBERT, P. Method of extracting coffee oil containing aroma constituents from roasted coffee. US Patent 4328255, 1982.
- SEMMELOCH, P.; GROSCH, W. Analysis of roasted coffee powder and brews by gas chromatography-olfactometry of headspace sample. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v.28, p. 310-313, 1995.
- SEMMELOCH, P.; GROSCH, W. Studies on character impact odorants of coffee brews. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 44, p. 537-543, 1996.
- SILMAR, R.; LÜLLMANN, C. Investigation of aroma formation in robusta coffee during roasting. **Café Cacao Thé**, v. XXXVII, p. 142-145, 1993.
- WANG, T.H.; SHANFIELD, H.; ZLATKIS, A. Analysis of trace volatile organic compounds in coffee by headspace concentration and gas chromatography-Mass spectrometry. *Chromatographia*, v. 17. p., 1993.

CAPÍTULO 3

Caracterização da matéria-prima



3.1. INTRODUÇÃO

O café é originário da Etiópia, mas historicamente o cultivo e o uso como bebida originou-se na Arábia. O café migrou da Etiópia para a Arábia em meados do século XV e foi introduzido como bebida na Europa no ano de 1600 pelos turcos, tornando-se uma bebida popular em muitos países. Os franceses foram responsáveis pela introdução deste cultivo nas Américas Central e do Sul (Clarke & Macrae, 1985).

Duas espécies de café apresentam atualmente importância comercial: *Coffea arabica* Linn e *Coffea canephora* Pierre que são classificadas comercialmente como arábica e robusta, respectivamente. Uma pequena diferença entre as duas espécies é que o café robusta cresce à altitudes relativamente baixas, tolera altas temperaturas, requer muita chuva e solo mais fértil sendo mais resistente às pragas que o arábica.

Depois da introdução do café no Brasil via Guiana Francesa, no século XVIII, a produção progrediu e o país tornou-se um grande produtor por longos anos. O Brasil é produtor em maior quantidade do café arábica, mas produz também café robusta, no entanto, em menor quantidade.

A composição química do café verde depende das espécies e variedades em questão além das condições de plantio, grau de maturação e armazenamento.

No café torrado são consideradas as mudanças nos componentes lábeis que são degradados e componentes reativos que interagem, formando produtos complexos. De fato o café é provavelmente um dos alimentos mais alterados durante o processo do ponto de vista da variedade dos compostos formados, e isto se reflete na mudança de suas características sensoriais. Na extração, para obtenção do café em forma de bebida também ocorre grande mudança na composição devido aos componentes preferivelmente extraídos por terem maior solubilidade em água. Tal efeito é também observado nos processos de extração industriais como na fabricação de café instantâneo, exceto em condições mais severas em que há tendência de solubilização de alguns compostos não voláteis, como por exemplo, polissacarídeos (Clarke & Macrae, 1985).

Merritt *et al.*, 1969 detectaram, em grãos verdes e torrados de café, a presença de uma quantidade apreciável de hidrocarbonetos alifáticos que são derivados, provavelmente,

da oxidação de lipídeos durante o armazenamento e transporte sofridos antes da torrefação. Grãos verdes contém em média acima de 13% de lipídeos, três quartos disso são triglicerídeos e o restante compreende quantidades apreciáveis de diterpenos, triterpenos e esteróis livres e fosfatídeos. Também detectaram furanos, tiofenos, aldeídos e cetonas em grãos verdes de café, descobrindo que muito destes compostos aumentam gradativamente durante a torração sendo produtos da pirólise de precursores não voláteis. Os ésteres voláteis estão usualmente presentes em altas concentrações em grãos verdes e no café torrado.

Poisson, 1977 detectou vários voláteis em grãos verdes de café, como as piridinas, quinolinas, pirazinas, pirróis, arilaminas e poliaminas. Outros compostos, incluindo furanos, álcoois, carbonilas, ésteres, fenóis e tióis foram encontrados em algumas espécies/variedades e não em outras (citado por Clarke & Macrae, 1985).

Mais recentemente, De Maria *et al.*, 1994 e 1995 isolaram os componentes de grãos verdes de café arábica por um método de fracionamento de acordo com a solubilidade em água. As frações obtidas foram submetidas a um estudo isolado dos grupos de componentes de alto e baixo peso molecular para análise das participações destes nas reações que ocorrem durante a torrefação e formação de aromas. Observaram, através de cromatografia gasosa, que alguns picos no perfil de aromas obtidos na análise de café torrado não foram encontrados nas frações, mostrando que alguns voláteis são formados pela reação entre precursores de alto e baixo peso molecular. Notaram também que a fração formada por componentes de baixo peso molecular produziu um perfil melhor que a fração de alto peso molecular e isto se deve à presença de precursores do “flavour” de baixo peso molecular (ésteres de ácido quinico, trigonelina, sacarose e aminoácidos) que são realmente vantajosos na reação. A fração de alto peso molecular tem menor diversidade e utilidade, como precursores de aroma, que a fração de baixo peso molecular e os voláteis formados tiveram um menor impacto no aroma.

Nesta fase da pesquisa foram aplicados alguns métodos de análises físico-químicas para caracterizar a matéria-prima a ser empregada nos experimentos. A caracterização foi feita restringindo-se às propriedades químicas e principalmente físicas de interesse.

3.2. MATÉRIA-PRIMA

Os grãos de café arábica (Brazilian *Coffea arabica*) submetidos à torração média–escura a 238°C por 10 minutos, foram gentilmente torrados e cedidos pela COCAM – Cia de café solúvel e derivados.

Os 40kg foram acondicionados em embalagens para café à vácuo de 500g cedidas gentilmente pela Café Brasileiro S.A. As amostras, embaladas à vácuo, foram armazenadas à -10°C.

3.2.1. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

3.2.1.1. Determinação do Extrato etéreo

A análise do extrato etéreo foi feita segundo o Método AOAC ref. 8 nº 15.033. O presente método visou determinar as substâncias solúveis em éter de petróleo. A execução consistiu-se em pesar 2,0g de café torrado e triturado, seco em estufa à 100°C, e submetê-los à extração com éter de petróleo em extrator de Soxhlet por 16 horas. Após este período, o solvente foi evaporado e o balão previamente tarado e seco em estufa a 100°C, foi resfriado em dessecador e devidamente pesado. A análise foi feita em triplicatas e o cálculo foi feito segundo esta relação:

$$\% \text{ extrato etéreo} = \frac{\text{g do extrato seco}}{\text{g de amostra}} \times 100 \quad [3.1]$$

A Tabela 3.1. apresenta os resultados com o respectivo valor médio.

Tabela 3.1. Extrato etéreo do café torrado

Amostra	Extrato etéreo (%)
1	9,53
2	9,31
3	8,43
Média	9,10 (± 0,57)

3.2.1.2. Determinação da Umidade

A análise de umidade foi feita segundo o Método AOAC ref. 7 nº 15.010-15.011. Este método consistiu em determinar o teor de substâncias voláteis à 98°C. A execução baseou-se em pesar 5,0g de café torrado e triturado em cápsula previamente tarada, submetê-los à secagem em estufa à vácuo por 5 horas e meia à 98-100°C e $P \leq 25\text{mmHg}$. As amostras foram resfriadas em dessecador e devidamente pesadas. O cálculo da porcentagem de umidade na amostra foi feito de acordo com a seguinte relação:

$$\% \text{ umidade} = \frac{\text{g de amostra dessecada}}{\text{g de amostra}} \times 100 \quad [3.2]$$

Considerando que na temperatura de aproximadamente 100°C, no vácuo, esteja ocorrendo a volatilização de outros componentes além da água, julgou-se mais apropriado expressar os resultados destas análises em termos de sólidos totais. Os resultados para cada uma das três amostras são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Umidade do café torrado

Amostra	Umidade (%)	Sólidos Totais (%)
1	4,82	95,18
2	5,04	94,96
3	5,03	94,97
Média	4,96 ($\pm 0,12$)	95,04 ($\pm 0,12$)

3.2.1.3. Análise da Granulometria

Neste trabalho não há intenção em se analisar para qual granulometria seria obtido um melhor rendimento da extração do óleo aromático de café com CO_2 supercrítico. A intenção é manter a granulometria utilizada na indústria para extração de sólidos solúveis (Figura 3.1.), pois o café torrado, após a submissão à extração supercrítica do aroma seria empregado para este fim. Assim não ocorreriam as perdas dos voláteis aromáticos presentes na matéria-prima devido ao emprego de altas temperaturas no processo de extração de

sólidos solúveis, sendo que muitos destes compostos não estariam mais presentes no café torrado podendo, os compostos aromáticos, serem incorporados ao final do processo.

Neste trabalho foi feito um estudo da granulometria para se ter conhecimento da proporção da não uniformidade das partículas. Para análise granulométrica utilizou-se o processo de peneiragem. Este método é influenciado pelo tamanho das partículas em uma amostra representativa da matéria-prima, pelo tempo de duração da classificação e pela intensidade da vibração aplicada. Estes fatores são necessários para a padronização dos critérios de peneiragem.

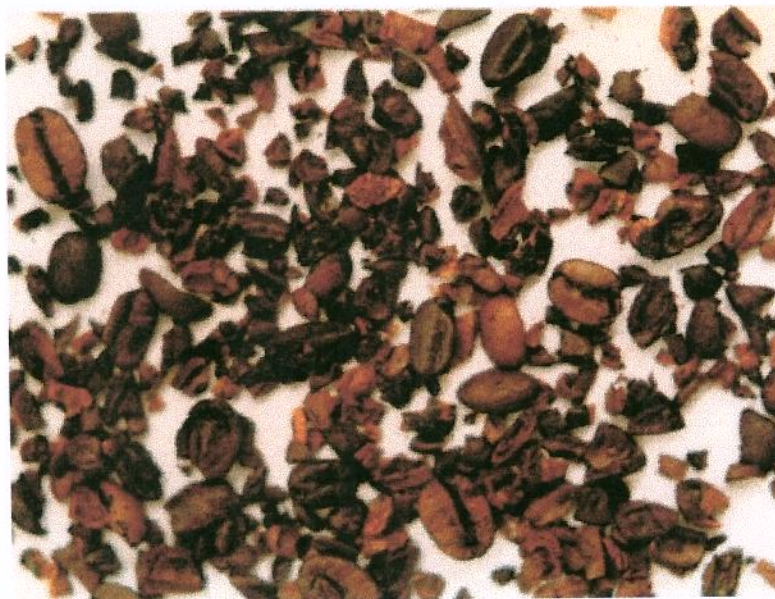


Figura 3.1. Café torrado e triturado.

A partir das normas gerais indicadas por Perry & Chilton (1973) adotou-se os seguintes critérios para análise da granulometria do café torrado e triturado:

- ⇒ Utilização da amostra seca;
- ⇒ Emprego de 6 peneiras em três baterias, com os seguintes Tyler: 6, 8, 14, 20, 32, 80 e fundo;
- ⇒ Optou-se pelo emprego de 150g de café torrado e triturado permitindo assim uma quantidade razoável de amostra nas várias peneiras, minimizando o erro na pesagem das frações;

⇒ Optou-se por um tempo de peneiragem equivalente a 10 minutos sob vibração máxima (10) no aparelho empregado (Produtest).

A Tabela 3.3. apresenta a série e a abertura das peneiras utilizadas assim como a quantidade de amostra em cada uma delas.

Tabela 3.3. Quantidade de amostra retida em cada uma das peneiras

Tyler	Abertura (mm)	Quantidade de amostra (%)
6	3,36	38,7
8	2,68	26,6
14	1,19	27,2
20	0,84	5,0
32	0,50	1,7
80	0.18	0,8

3.2.1.4. Análise da Densidade Real e Aparente

A densidade real para o café torrado e triturado foi determinada com picnômetro gasoso (Multivolume Picnometer 1305). Este equipamento utiliza o gás hélio para medir o volume e a densidade real das partículas sólidas através da técnica de deslocamento de gás. Esta análise foi realizada pela Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP. Foram feitas três determinações com porções aleatórias de uma amostra representativa do café torrado e triturado.

O valor da densidade foi obtido pela relação entre o peso e o volume da amostra:

$$\text{Densidade} = \frac{\text{Peso da amostra}}{\text{Volume médio da amostra}} \quad [3.3]$$

A Tabela 3.4. apresenta os resultados para cada uma das três repetições e o respectivo valor médio.

Tabela 3.4. Densidade do café torrado e triturado

Amostra	Densidade real (g/cm³)
1	0,6352
2	0,6190
3	0,6151
Média	0,6231 ($\pm 0,011$)

A densidade aparente considera a densidade do leito de sólidos e para sua determinação emprega-se a massa de sólidos (café torrado e triturado) utilizada no empacotamento da coluna (extrator) e o volume total desta coluna de extração. A coluna de extração do sistema consiste de um cilindro de aço inox com 66,00cm³ de volume total.

A densidade aparente foi calculada para 10 ensaios. A Tabela 3.5. mostra os valores da densidade aparente obtidos e o respectivo valor médio.

Tabela 3.5. Densidade aparente do café torrado e triturado

Ensaio	Massa do café (g)	Densidade aparente (g/cm³)
1	17,8679	0,27
2	17,4760	0,26
3	17,8926	0,27
4	17,2650	0,26
5	17,0370	0,26
6	17,1859	0,26
7	17,9951	0,27
8	17,6483	0,27
9	18,1078	0,27
10	17,3933	0,26
Média	17,5869	0,266 ($\pm 0,005$)

3.2.1.5. Análise da Porosidade

Uma característica importante no meio poroso é a presença no material de espaços vazios, chamados capilares ou poros. Estes podem ter formas complexas e diferentes dimensões geométricas. Para caracterização da estrutura de materiais seco, vários parâmetros têm sido introduzidos e o mais importante é a porosidade (ϵ) (Strumillo & Kudra, 1986) que é determinada utilizando-se valores da densidade aparente e densidade real a partir da seguinte relação:

$$\varepsilon = 1 - \frac{d_a}{d_r} \quad [3.4]$$

onde d_a é a densidade aparente e d_r a densidade real do sólido.

O valor calculado da porosidade dos grãos de café torrados, a partir dos valores médios de densidade real e aparente, resultou em: $\varepsilon = 0,573$.

3.3. CONCLUSÃO

A caracterização da matéria-prima é um parâmetro importante para se conhecer alguns fatores que irão auxiliar ao desenvolvimento do projeto. Sabendo a granulometria dos grãos pode-se relacioná-la ao rendimento da extração de óleo aromático de café e a viabilidade em se empregar ou não tamanhos menores de partículas, levando em consideração o processo de extração de sólidos solúveis. A determinação do extrato etéreo também é um parâmetro que auxiliou na determinação do tempo de extração do óleo aromático de café com CO₂ supercrítico. Embora obtido pelo emprego de um solvente com características diferentes, os resultados fornecem a quantidade de óleo possível de se extrair da amostra em 16 horas em contato com éter de petróleo.

A determinação da densidade e da porosidade auxilia no entendimento do comportamento do fluido supercrítico junto à matriz composta pelos grãos de café e é necessária para proceder o balanço de massa (*Capítulo 9*).

3.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS, **Official Methods of Analysis of AOAC International**. Maryland: Ed. Patricia Cunnif, p. 30.1.4 1997.
- CLARKE, R.J.; MACRAE, R. **Coffee and Chemistry**, 1, London/New York: Elsevier Applied Science Publishers, 305p., 1985.

- DE MARIA, C.A.B.; TRUGO, L.C.; MOREIRA R.F.A.; WERNECK, C.C. Composition of green coffee fractions and their contribution to the volatile profile formed during roasting. **Food Chemistry**, v. 50, p. 141-145, 1994.
- DE MARIA, C.A.B.; TRUGO, L.C.; AQUINO NETO, F.R.; MOREIRA R.F.A.; ALVIANO, C.B.A. The GC/MS identification of volatiles formed during roasting of high molecular mass coffee aroma precursors. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 7, n. 4, p. 267-270, 1996.
- MARCHINI, J.S.; VITALI, L.H.; JORDÃO JR, A.; RODRIGUES M.M.P.; DUTRA DE OLIVEIRA, J.E. Determinação de macronutrientes em alimentos normalmente consumidos pela população brasileira. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v.53; n. 1-2; p. 11-16, 1993.
- STRUMILLO, C.; KUDRA, T. **Drying: Principles, Applications and Design**. Montreux: Gordon and Breach Science Publishers, p. 23 1986.
- PERRY, R.H.; CHILTON, C.H. **Chemical Engineers Handbook** EUA: MacGraw-Hill Book Company, p.21-43 – 21-47 1973.

CAPÍTULO 4

Análise sensorial e do rendimento do óleo aromático de café torrado obtido por extração com CO₂ supercrítico por superfícies de respostas



4.1. INTRODUÇÃO

A extração com CO₂ supercrítico é uma excelente alternativa aos processos convencionais de separação de compostos oriundos de materiais biológicos, pois o produto final obtido, geralmente, é de excelente qualidade, já que o solvente é inerte, atóxico, de baixo custo e apresenta temperatura crítica baixa (31°C), podendo ser empregada temperatura amena aos processos de extração de materiais termolábeis. Este tipo de extração apresenta também a vantagem de ser o dióxido de carbono facilmente separado dos produtos extraídos pela simples despressurização do sistema.

A extração com CO₂ líquido ou supercrítico de aroma de café não é assunto desconhecido. Em 1970, Schultz & Randall, utilizaram CO₂ líquido para extrair constituintes aromáticos de café torrado e moído. A extração foi feita a 25°C e pressão de 918 psi (63,3 bar) em um sistema de simples estágio. Em 1974, Pictet *et al.*, obtiveram uma patente em produção de extratos vegetais, mais particularmente, direcionado à produção de extratos de chá e café. A invenção foi baseada em um processo de preparo de extratos vegetais, extração de seus aromáticos com CO₂, extração dos sólidos solúveis com água e adição do extrato aromático aos sólidos solúveis extraídos. As condições de extração com CO₂ líquido ficavam entre 46 e 66 bar para uma faixa de temperatura entre 12 e 25°C.

Em 1982, Roselius *et al.*, patentearam uma invenção que relata a extração de óleo de café contendo constituintes aromáticos com CO₂ supercrítico em um circuito fechado à pressões acima de 80 atm e temperaturas acima de 31,3°C. Por este método, foi possível extrair 10% de óleo e substâncias antioxidantes em adição aos constituintes aromáticos devido ao aumento do poder de solvência do CO₂ à alta pressão. Observaram que foi preferível trabalhar à pressões entre 200 e 400 atm e temperatura acima de 35°C para se obter uma fração de óleo entre 10 a 12% do peso do café. O extrato foi obtido com colorações variando de amarelo a amarelo escuro, dependendo das condições de processo, e apresentou um aroma de café bem mais intenso se comparado aos óleos obtidos por extração mecânica. Os autores consideraram surpreendente a habilidade do CO₂ supercrítico em extrair constituintes aromáticos, óleo de café e antioxidantes, tendo consideravelmente maior poder de solvência que o CO₂ líquido.

Em outra patente obtida por Nichtnennung (1995) mostrou que um produto especialmente aromático e de maior rendimento é obtido quando a extração do aroma de café foi feita com valores de pressão entre 260 e 300 bar, mais precisamente por volta de 280 bar e a temperatura entre 60 e 90°C, particularmente à 75°C. O rendimento na precipitação, após a extração do aroma, quando feito por uma queda de pressão abaixo de 40 bar e temperatura abaixo de 15°C, apresenta valores mais elevados.

Considerando os resultados de Nichtnennung (1995), foi elaborado, neste trabalho, um estudo das condições operacionais (P e T), através de planejamento experimental, com relação ao rendimento da extração supercrítica e à intensidade do aroma característico do óleo essencial de Brazilian *Coffea arabica*.

A composição aromática do café é extremamente complexa, incluindo aldeídos, cetonas, compostos heterocíclicos, ésteres, álcoois, compostos de enxofre dentre outros (Clarke & Macrae, 1985). O conhecimento da contribuição do potencial de odor de cada constituinte aromático e do odor proveniente das diferentes combinações de constituintes são essenciais na padronização do sabor final da bebida (Semmelroch & Grosh, 1996). Considerando este fator importante na qualidade do café, o óleo essencial obtido nas diferentes condições operacionais de extração supercrítica para análise do rendimento foram submetidos à análise sensorial. Este estudo visou observar a intensidade do aroma característico de café para estas mesmas condições. A análise do rendimento assim como da intensidade do aroma característico de café foram feitas através de análise de superfícies de respostas, utilizando como ferramenta um planejamento experimental. Planejamentos fatoriais foram introduzidos por G. E. P. Box na década de 1950. Nos últimos 15 anos, sua aplicação vem crescendo exponencialmente desde a revolução da informática e a facilidade do uso de softwares para análise estatística (Barros *et al.*, 1996).

Esta etapa da pesquisa teve como principal objetivo analisar o rendimento da extração com CO₂ supercrítico do óleo aromático de café torrado em diferentes condições operacionais (P e T), com base nos resultados obtidos por Nichtnennung (1995). Para uma melhor verificação da influência destas variáveis foi utilizada a metodologia de análise por superfícies de respostas. O óleo aromático obtido foi também submetido à análise sensorial

para verificar se há influência das variáveis operacionais na intensidade do aroma característico de café.

4.2. MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1. TESTES PRELIMINARES

Com objetivo de ajustar o equipamento às condições operacionais (P e T) utilizadas no decorrer da pesquisa, foram realizados alguns testes preliminares com intuito de definir o procedimento experimental que consistiu-se basicamente na pressurização do sistema, extração propriamente dita e coleta da amostra.

Para que seja possível compreender o funcionamento do sistema de extração supercrítica, a Figura 4.1. mostra o conjunto de equipamentos empregados neste processo.

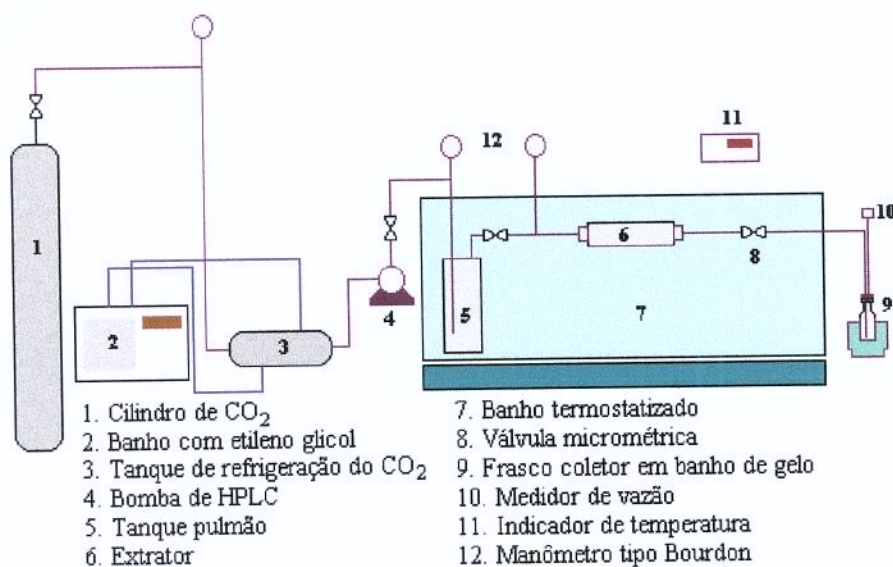


Figura 4.1. Equipamento empregado para extração com CO₂ supercrítico do óleo aromático de café torrado.

4.2.1.1. Pressurização do sistema

A pressurização do sistema consiste no bombeamento do CO_2 do cilindro para dentro do tanque receptor (tanque pulmão) e extrator. Esta etapa do processo é controlada por um sistema de refrigeração (Figura 4.2.) que mantém a temperatura do CO_2 de maneira a garantir o seu estado líquido para que possa ser bombeado pela bomba de HPLC (Eldex, modelo AA-100-S).



1. Bomba de HPLC
2. Dispositivo que refrigera o cabeçote da bomba
3. Tanque que refrigera o CO_2 antes de entrar no sistema

Figura 4.2. Sistema de refrigeração em detalhe.

Dentro do tanque receptor a pressão foi controlada por manômetro tipo Bourdon. Assim que se atinge a pressão desejada, abre-se a válvula que dá passagem ao extrator e inicia-se a fase de pressurização do sistema completo.

É importante ressaltar que durante o período de pressurização o banho termostatzado, em que o sistema encontrava-se imerso, já estava em funcionamento para que se atingisse e mantivesse a temperatura desejada. A temperatura do sistema foi controlada por termopares conectados a um indicador de temperatura.

Assim que foram atingidas as condições operacionais de temperatura e pressão iniciou-se a extração.

4.2.1.2. Extração

O processo de extração consistiu em promover o contato entre os grãos de café torrados e triturados (granulometria utilizada para extração de sólidos solúveis), previamente acondicionados no extrator, e o CO₂ em estado supercrítico.

O controle da pressão do sistema foi feito pelo acionamento correto da válvula micrométrica na saída do extrator, para que, durante todo período de extração, fosse mantida a pressão constante. A Figura 4.3. mostra detalhadamente o extrator e a válvula micrométrica até a saída para o frasco coletor.



Figura 4.3. Extrator e válvula micrométrica em detalhe (Vista superior)

4.2.1.3. Coleta de amostra

Na saída do sistema havia um capilar, após a válvula micrométrica, conectado em um frasco coletor, onde foi retido o óleo aromático de café extraído (Figura 4.4.). O frasco coletor era um frasco penicilina de cor âmbar imerso em banho de gelo durante todo período de extração. Na saída do frasco coletor havia uma coluna de vidro de 15cm recheada com polímero Porapak-Q (armadilha) onde ficavam retidos os voláteis arrastados pelo CO₂. Na saída da coluna foi conectado um medidor de vazão (bolhômetro) com a finalidade de medi-la e mantê-la constante no decorrer do processo.



1. Banho de gelo com o frasco
2. Coluna de Porapak-Q
3. Medidor de vazão

Figura 4.4. Coletor de amostra.

4.2.1.4. Resultados obtidos com os testes preliminares

Os testes preliminares serviram como uma fase de ajuste e definição da metodologia de operação do equipamento proporcionando um estudo prévio a respeito do tempo de extração mais apropriado a um bom rendimento da extração do óleo aromático de café torrado com CO₂ supercrítico.

O estudo do rendimento da extração com as condições operacionais (P e T) empregadas foi baseado em um planejamento experimental. Considerando este planejamento optou-se por executar os testes preliminares (com respeito a rendimento/tempo da extração) nas condições experimentais estabelecidas para o ponto central deste planejamento (T = 70°C e P = 275 bar). A Tabela 4.1. apresenta o rendimento obtido para dois tempos de extração diferentes.

Tabela 4.1. Rendimento da extração do óleo aromático de café torrado.

Teste	Tempo da Extração (h)	Rendimento total (%)
1	14	8,72
2	10	8,02

Rendimento total (%): calculado em relação à massa de grãos de café torrado no extrator.

Dentre os vários testes preliminares realizados, incluindo aqueles cujos valores são apresentados na Tabela 4.1., foi possível observar que o tempo de extração (de 8 a 14 horas) não teve uma influência muito marcante no rendimento final. Considerando que, quanto maior o tempo da extração mais perdas podem ocorrer, devido ao arraste de aroma pela despressurização do CO₂, além de que tempos de extração muito longos inviabilizam o andamento da pesquisa como um todo, optou-se por trabalhar com um tempo de extração de 10 horas.

4.2.2. EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE ÓLEO AROMÁTICO DE CAFÉ TORRADO

A Figura 4.1., ilustra de forma esquemática o sistema de extração do óleo aromático de café torrado empregado neste trabalho.

O procedimento experimental consistiu em promover o contato entre café torrado e triturado com CO₂ supercrítico (9) em condições preestabelecidas de temperatura e pressão. O controle de pressão foi feito pelo acionamento da bomba de alta pressão (4) e pelo controle da válvula micrométrica (11). O tempo de extração foi de 10 horas e a vazão média, medida na saída do frasco coletor (12), do CO₂ expandido à pressão atmosférica, foi de 2,07 l/min.

As condições operacionais do procedimento experimental foram definidas de acordo com o planejamento fatorial 2² com duas variáveis independentes: pressão (de 250 a 300 bar) e temperatura (de 50 a 90°C). Foram considerados 5 níveis com 4 pontos estrela e duplicatas no ponto central. As variáveis dependentes obtidas como respostas foram rendimento da extração e intensidade do aroma característico de café (Tabela 4.4.) e foram apresentadas através da análise das superfícies de respostas baseados no planejamento experimental fatorial e na análise de regressão (Box *et al.*, 1985; Barros *et al.*, 1996). O planejamento experimental, que requer o uso de variáveis codificadas, foi usado como ferramenta na análise da influência das variáveis operacionais (P e T) no rendimento da extração e na intensidade do aroma característico de café.

4.2.3. ANÁLISE SENSORIAL

4.2.3.1. Treinamento e Pré-seleção

A análise da intensidade do aroma característico de café para o óleo essencial obtido nas diferentes condições operacionais, foi feita por uma equipe sensorial previamente selecionada e treinada. Os indivíduos, consumidores de café, foram recrutados e pré-selecionados com base em suas capacidades individuais de discriminar diferenças de intensidade de aroma característico de café.

Na primeira etapa do treinamento, os indivíduos se familiarizaram com o aroma característico do café. Para que entendessem o significado do atributo que estariam medindo, os candidatos receberam três amostras de café torrado e moído, diluídos em água destilada em ebulição, nas proporções de: 1,0, 5,0 e 15,0 g de café em 50 ml de água para que se formasse a memória olfativa individual com relação à intensidade de aroma característico de café (fraco, médio e forte respectivamente).

Numa segunda etapa foi solicitada a avaliação da intensidade do aroma característico de café em três amostras diluídas em água destilada em ebulição, nas proporções de: 2,0, 5,0 e 10,0 g de café em 50 ml de água utilizando uma ficha composta por uma escala não estruturada de 9 cm contendo nos extremos os termos fraco e forte (Figura 4.5). As amostras codificadas com números de três dígitos foram oferecidas em cálice tipo tulipa envoltos em papel alumínio e tampados com vidro relógio, e avaliadas em cabinas individuais com luz vermelha. Cada provador analisou cada uma das amostras em três repetições.

Com os resultados obtidos para cada provador (fontes de variação: amostra e repetição) foi efetuada uma análise de variância univariada (ANOVA). Para cada provador calculou-se o nível de significância (p) para F_{amostra} e $F_{\text{repetição}}$. Foram selecionados para compor a equipe sensorial os provadores que apresentarem $p_{\text{amostra}} \leq 0,05$, $p_{\text{repetição}} \geq 0,30$ e resultados consensuais com os demais membros da equipe, que foi feito pela comparação de médias (ASTM, 1981). As Tabelas 4.2. e 4.3. mostram os resultados estatísticos obtidos pelos provadores nesta etapa de treinamento e seleção da equipe sensorial.

Nome: _____ Data: ____/____/____ Sessão: ____

Por favor, avalie a intensidade do aroma característico de café em cada uma das amostras codificadas, da esquerda para a direita, e expresse sua impressão utilizando a escala abaixo.

Amostra

Fraco _____ Forte

Fraco _____ Forte

Fraco _____ Forte

Comentários: _____

Figura 4.5. Ficha de avaliação para seleção de candidatos para compor a equipe sensorial.

Embora, não tenha sido muito longo o período de treinamento, os resultados indicaram que vários provadores (1, 2, 6, 8, 10, 12, 15, 16, 17) demonstraram excelente capacidade para discriminar diferenças de intensidade em cheiro característico de café ($p \leq 0,05$), boa repetibilidade em seus julgamentos ($p \geq 0,30$) além do consenso com a equipe sensorial. Estes provadores foram selecionados para a avaliação sensorial do óleo aromático de café torrado extraídos por CO_2 supercrítico, obtido nas diferentes condições operacionais, utilizando a mesma ficha do treinamento e seleção (Figura 4.5.).

Tabela 4.2. Nível de significância (p) de $F_{\text{amostra}}^1 / F_{\text{repetição}}^2$ para cada provador

Provador									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
amostra	0,0064	0,0299	0,0595	0,1561	0,0004	0,0134	0,1200	0,0217	0,2351
repetição	0,4883	0,9097	0,9875	0,7775	0,1333	0,8825	0,5717	0,6488	0,8556
Provador									
	10	11	12	13	14	15	16	17	
amostra	0,0002	0,1500	0,0037	0,2285	0,0688	0,0082	0,0159	0,0001	
repetição	0,4338	0,4513	0,5095	0,7015	0,6000	0,3551	0,2576	0,4756	

¹ p de $F_{\text{amostra}} \leq 0,05$ indica provador com suficiente poder discriminativo

² p de $F_{\text{repetição}} \geq 0,30$ indica provador com suficiente repetibilidade

Tabela 4.3. Médias da Equipe sensorial (ES) e de cada provador (1-17) para intensidade de aroma característico de café

	ES [#]	Provador								
Amostra*		1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1,87a	2,33	2,20	1,87	2,50	2,80	2,17	0,50	1,77	0,77
2	4,09b	4,57	3,13	2,97	3,83	4,93	6,13	5,47	2,40	2,97
3	6,94c	6,50	6,93	8,40	6,90	6,70	6,90	6,87	7,67	3,03

	ES [#]	Provador								
Amostra*		10	11	12	13	14	15	16	17	
1	1,87a	0,90	1,77	0,57	3,20	2,67	2,73	1,67	0,40	
2	4,09b	4,20	5,87	2,83	5,13	2,70	3,00	5,77	4,50	
3	6,94c	7,77	6,60	8,47	6,73	5,50	7,23	8,03	7,80	

* amostra 1 = 2g de café; amostra 2 = 5g de café; amostra 3 = 10g de café (diluídas em 50 ml de água).

[#] médias com letras diferentes, em uma mesma coluna diferem significativamente entre si ao nível de significância $\leq 0,05$.

4.2.3.2. Escolha do solvente para diluição do óleo aromático de café torrado

Houve necessidade de se fazer um estudo prévio para verificar qual solvente estaria solubilizando melhor os constituintes presentes no óleo aromático de café torrado. Este estudo baseou-se em análise cromatográfica e sensorial. Os solventes escolhidos para este estudo foram: acetona, acetato de etila e diclorometano. A mesma quantidade de amostra de óleo aromático de café torrado foi diluída (diluição 1:5) nos três solventes estudados. Uma quantidade de 2 μ l da amostra de óleo aromático de café torrado diluído, foram injetados em um cromatógrafo a gás (HP 5890 series III) com coluna capilar HP Ultra 2 (25m x 0,2mm x 0,33 μ l) nas seguintes condições: temperatura inicial do forno de 60°C com aumento gradual de 10°C/min até 190°C, a partir desta temperatura o aumento gradual foi de 5°C/min até a temperatura final de 300°C, permanecendo a mesma por 5 minutos. A temperatura do injetor foi de 200°C e a do detector de 250°C.

Pode ser observado nos cromatogramas (Figura 4.6.) que a mesma quantidade de amostra diluída em acetato de etila apresentou uma abundância relativa acima das obtidas pelos picos das outras duas amostras dissolvidas nos outros solventes. Sensorialmente foi possível confirmar estes resultados, pois em um estudo prévio 10 μ l das três amostras foram acondicionadas em tiras de papel adsorvente próprias para análise de aromas, e o óleo aromático diluído em acetato de etila apontou uma intensidade no cheiro característico de

café, após evaporação do solvente, evidentemente maior que a intensidade do aroma característico de café nas demais amostras.

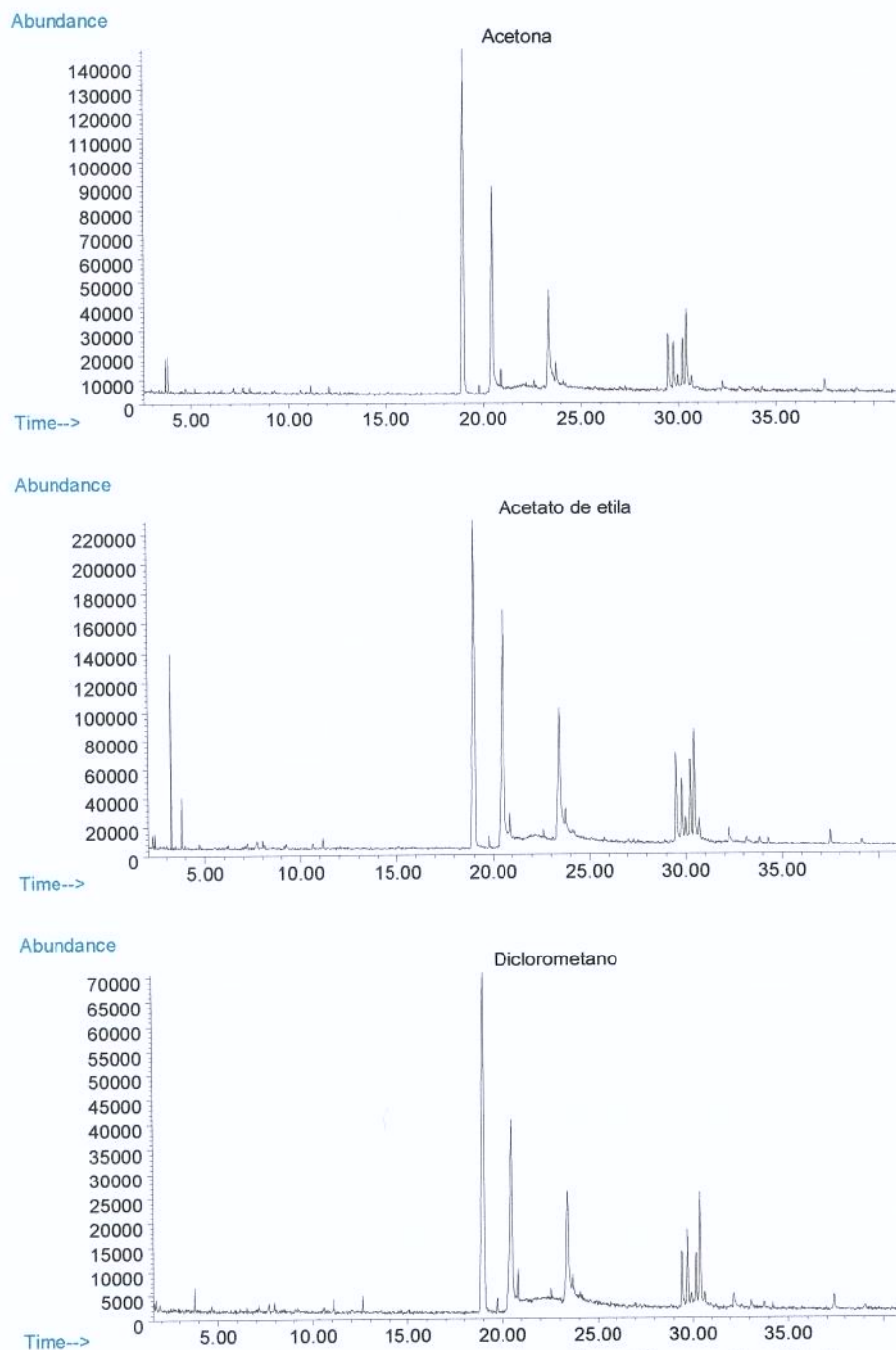


Figura 4.6. Perfil cromatográfico do óleo aromático de café torrado diluído em 3 solventes diferentes.

4.2.3.3. Avaliação Sensorial do óleo aromático de café torrado.

As dez amostras do óleo essencial obtidas nas diferentes condições operacionais, diluídas em acetato de etila (1:5) foram apresentadas à avaliação da equipe sensorial, em fitas de papel apropriadas codificadas com números de três dígitos. Desta forma, 10µl deste extrato, para cada uma das amostras, foram transferidos para a fita e solicitou-se a cada provador que aspirasse este material após evaporação do solvente. O tempo entre a adição do extrato na fita e a avaliação de cada provador foi devidamente monitorado, permanecendo o mesmo tempo para todos os provadores em todas as repetições. As amostras foram avaliadas em cabinas individuais com luz vermelha. Cada provador analisou cada uma das amostras em três repetições.

4.3. RESULTADOS

Os resultados foram analisados por análise de variância univariada (ANOVA) e teste de Tukey para verificar se há diferença significativa ($p \leq 0,05$) na intensidade do aroma característico de café do óleo essencial obtido nas condições operacionais empregadas.

Na Tabela 4.4. são apresentados os resultados de cada ensaio baseado no planejamento experimental.

4.3.1. VERIFICAÇÃO DE UM MODELO PREDITIVO E ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO AROMÁTICO DE CAFÉ TORRADO COM CO₂ SUPERCRÍTICO

Para o tratamento estatístico dos dados experimentais com respeito ao rendimento da extração, um modelo de regressão quadrática foi realizado, e os coeficientes da equação preditiva do rendimento do óleo aromático de café torrado extraído em função das variáveis independentes estudadas (P e T), bem como seus níveis de significância são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.4. Planejamento experimental e resultados do rendimento da extração e intensidade do aroma característico de café.

Ensaio	Valores codificados				Resultados	
	A	B	T (°C)	P (bar)	Rendimento (%)	Intensidade do aroma característico de café (Tukey)*
1	-1	-1	50	250	6,95	4,85 ^{ab}
2	-1	1	50	300	7,51	5,38 ^{ab}
3	1	-1	90	250	6,00	3,98 ^b
4	1	1	90	300	6,00	5,57 ^a
5	- α	0	42	275	7,75	5,33 ^{ab}
6	α	0	98	275	5,17	6,25 ^a
7	0	- α	70	240	5,52	6,05 ^a
8	0	α	70	310	6,26	5,40 ^{ab}
9	0	0	70	275	7,28	5,99 ^a
10	0	0	70	275	7,09	5,53 ^a

$\alpha = 1,4142$ no ponto estrela.

* médias com letras em comum não diferem significativamente entre si ao nível de significância $\leq 0,05$.

Tabela 4.5. Coeficientes de regressão estimados com o rendimento da extração

Fatores	Coeficiente de Regressão	t	p
Média	7,18888*	26,35221*	0,000012*
Temperatura (L)	-0,76149*	-5,59221*	0,005017*
Temperatura (Q)	-0,25349	-1,41126	0,231005
Pressão (L)	0,20299	1,49075	0,210285
Pressão (Q)	-0,53785*	-2,99432*	0,040167*
Temperatura x Pressão	-1,40000	-0,72573	0,508188

coeficiente $p \leq 0,05$ foram selecionados para compor o modelo quadrático.

P = nível de significância dos valores de t

Os coeficientes de regressão que não apresentaram-se significativos estatisticamente a $p \leq 0,05$ foram desconsiderados no modelo sendo incorporados ao erro puro. A partir desta análise o modelo estatístico foi ajustado pelo uso dos valores codificados, resultando na seguinte equação:

$$R = 6,8963 - 0,730A - 0,4266B^2 \quad [4.1.]$$

onde R é o rendimento da extração (%).

A validade do modelo (equação [4.1.]) foi verificada pela análise de variância apresentada na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Análise de variância da regressão

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Teste F
Regressão	5,7008	2	2,8504	15,35
Resíduo	1,2996	7	0,1857	
Falta de ajuste	1,2815	6	0,2136	11,80
Erro Puro	0,0181	1	0,0181	
Total	7,0004	9		
Coefficiente de determinação R^2	0,8144			

$$F_{0,95,2,7} = 4,74; F_{0,95,6,1} = 234,00$$

O valor do teste F calculado comparado ao valor tabelado para a distribuição F a 95% de confiança com os respectivos graus de liberdade mostra, para o rendimento da extração que $F_{\text{regressão/resíduo}} = 15,35$ foi 3,24 vezes maior que o F tabelado. Este fato, juntamente com o valor do coeficiente de determinação (R^2) indicaram que o modelo quadrático ajustado foi estatisticamente válido e produz boa capacidade preditiva.

Na Figura 4.7. foi possível observar o comportamento dos valores experimentais frente aos valores preditos pelo modelo. Verifica-se que o modelo estatístico ajustado aos valores experimentais (equação [4.1.]) pode prever bem o comportamento do rendimento da extração frente à variação das variáveis independentes (pressão e temperatura) na faixa estudada.

Com o modelo estatístico ajustado a partir dos valores experimentais do rendimento da extração (equação [4.1]) foi possível gerar a superfície de resposta que representa a influência das variáveis operacionais no rendimento, como mostra a Figura 4.8. Observa-se que o rendimento aumenta com o aumento da pressão até as proximidades do ponto central e que o efeito da temperatura é mais significativo que o da pressão. Uma diminuição no valor da temperatura aumenta consideravelmente o rendimento da extração. Valores baixos

de temperatura associados a valores da pressão nas proximidades do ponto central são preferenciais para um aumento no rendimento.

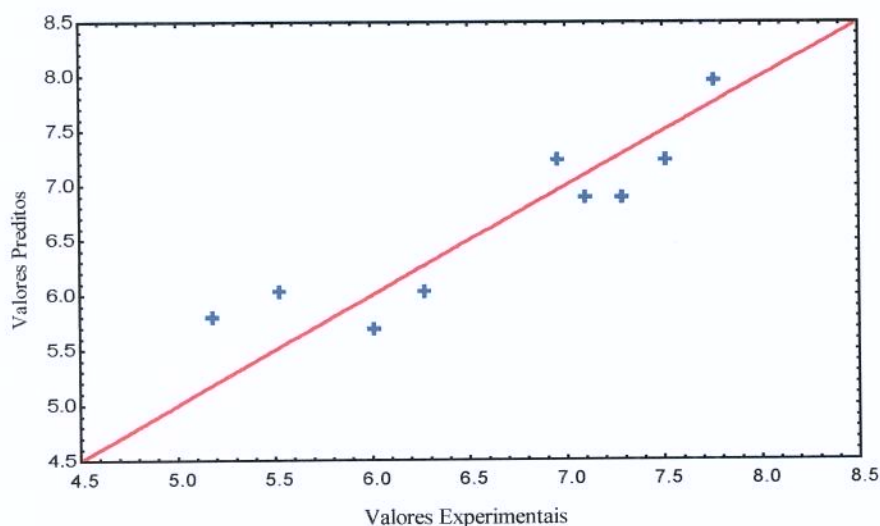


Figura 4.7. Diagrama dos valores experimentais frente ao preditos pelo modelo para o rendimento da extração de aroma de café com CO₂ supercrítico.

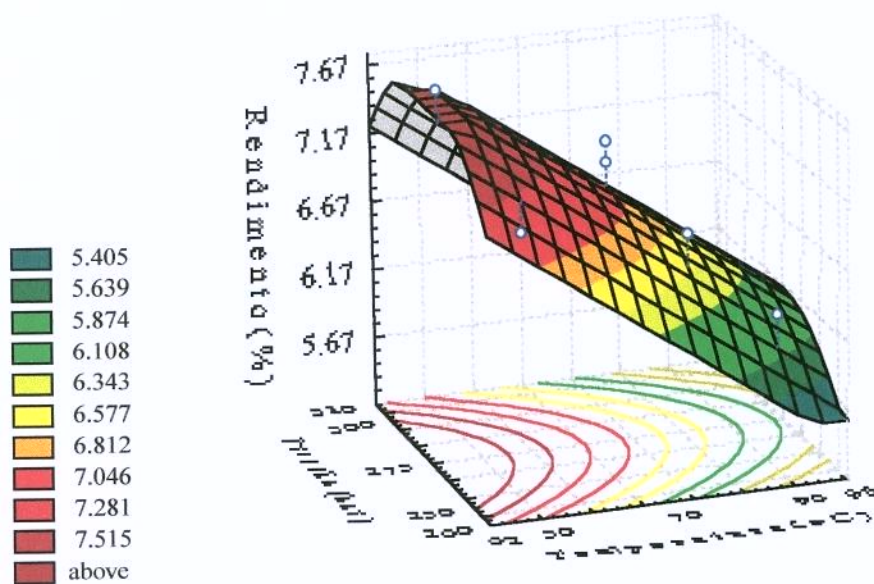


Figura 4.8. Efeito de T e P no rendimento da extração.

4.3.2. VERIFICAÇÃO DE UM MODELO PREDITIVO PARA A INTENSIDADE DO AROMA CARACTERÍSTICO DE CAFÉ.

Os resultados obtidos, pela equipe sensorial selecionada e treinada, relativo à intensidade do aroma característico de café presente nas diferentes amostras do óleo de café extraído com CO₂ supercrítico são apresentados na Tabela 4.4.

Para o tratamento estatístico dos dados experimentais da intensidade do aroma característico de café, um modelo de regressão quadrática foi realizado, e os coeficientes da equação preditiva dos valores da intensidade de aroma característico de café em função das variáveis independentes estudadas (P e T), bem como seus níveis de significância são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Coeficientes de regressão estimados com a intensidade do cheiro característico de café.

Fatores	Coeficiente de Regressão	t	p
Média	5,75556*	9,281110*	0,000750*
Temperatura (L)	0,079355	0,256359	0,810318
Temperatura (Q)	-0,183256	-0,448797	0,676818
Pressão (L)	0,150769	0,487065	0,651698
Pressão (Q)	-0,218803	-0,535853	0,620469
Temperatura x Pressão	0,265000	0,604299	0,578246

coeficiente $p \leq 0,05$ foram selecionados para compor o modelo quadrático.

P = nível de significância dos valores de t

Como pode ser observado (Tabela 4.7.) nenhum dos coeficientes de regressão relativos às variáveis independentes (P e T) foi significativo estatisticamente a $p \leq 0,05$. Este fato indica que dentro da faixa estudada das variáveis independentes, embora tenha sido observada uma influência significativa ($p \leq 0,05$) no rendimento do óleo essencial, estas não afetaram significativamente ($p \leq 0,05$) a intensidade do aroma característico do café.

Altas temperaturas foram empregadas neste estudo (90 e 98°C) considerando a hipótese de que valores elevados poderiam afetar sensivelmente a intensidade do aroma

característico de café do óleo essencial, o que não foi observado sensorialmente, neste estudo.

Os valores da intensidade do aroma característico de café (Tabela 4.4.) situaram-se próximo ao valor 6, termo este considerado moderado na ficha de avaliação (Figura 4.5.) empregada. Isto indica que no processo de extração com CO₂ supercrítico, o óleo essencial apresentou-se rico em aroma característico de café mesmo a valores elevados de temperatura, diferenciando-se de outros processos, como por exemplo: extração de óleo aromático de café torrado obtido por prensagem mecânica dos grãos. A prensagem dos grãos é um processo comumente empregado nas indústrias brasileiras de café solúvel e o óleo essencial extraído muitas vezes apresenta cheiro não característico de café (queimado) devido à pirólise ocasionada pelo emprego de altas temperaturas (Roselius *et al.*, 1982).

Quando o teste ANOVA seguido por um teste de Tukey foi aplicado aos valores experimentais dos respectivos ensaios da análise sensorial (Tabela 4.4.), observou-se que a amostra 3, correspondente ao processo de extração realizado à 90°C e pressão de 250 bar, diferenciou-se significativamente ($p \leq 0,05$), apresentando menor intensidade do aroma característico de café, que as amostras 4, 6, 7, 9 e 10. Entretanto, este fato não pode ser explicado por uma influência das variáveis independentes (P e T) visto que, ensaios com valores de pressão e/ou temperatura superiores a 90°C e 250 bar mostram maior intensidade de aroma característico de café (Tabela 4.4.).

4.4. CONCLUSÃO

Segundo a patente em que foi baseado este estudo prévio de condições operacionais (Nichtnennung, 1995) da extração de óleo aromático de café torrado, o melhor rendimento foi obtido quando o valor das variáveis operacionais foram de: 280 bar para pressão e 75°C para a temperatura. A análise de superfície de resposta (Figura 4.8.) mostra que o rendimento da extração de óleo aromático de café torrado nas proximidades destes valores foi relativamente alto. Entretanto, ampliando a faixa analisada (através de um planejamento fatorial), foi possível observar que uma diminuição nos valores da temperatura aumenta consideravelmente o rendimento da extração. Este fato mostra-se economicamente

conveniente a este tipo de processo, pois temperaturas menores degradam menos os compostos aromáticos além de favorecer a um menor consumo de energia.

A análise sensorial nos mostrou que, no processo de extração supercrítica empregado, valores elevados de temperatura não afetaram significativamente ($p \leq 0,05$) a intensidade do aroma característico de café. Portanto, se dentro da faixa estudada, valores elevados de temperatura fossem convenientes para um melhor rendimento da extração, certamente não haveria sérios problemas com a decomposição da fração aromática do óleo essencial extraído. Entretanto, foi observado que para valores baixos de temperatura são obtidos os melhores rendimentos.

Os resultados obtidos mostraram-se muito úteis para estudos futuros de solubilidade do óleo aromático de café torrado em fluido supercrítico pois, analisando o efeito de P e T sobre o rendimento, pode-se considerar que os melhores resultados de solubilidade serão obtidos nos processos de extração supercrítica quando forem consideradas as condições operacionais onde o fluido solubiliza melhor o produto a que se propõe extrair.

4.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM (American Society for Testing and Material). **Guidelines for the selection and training of sensory panel members**. ASTM Sp. Tech. Publ., 1981.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS R.E. **Planejamento e otimização experimentos**. Campinas:ED. UNICAMP, 299 p., 1996.
- BOX G. E. P.; HUNTER W. G.; HUNTER J. S. **Statistics for experimenters – an introduction of design data analysis and model building**. New York: Wiley, 1978.
- CLARKE, R.J.; MACRAE, R. **Coffe and Chemistry**, 1, London/New York: Elsevier Applied Science Publishers, 1985.
- NICHTNENNUNG, A. A. **Verfahren zum extrahieren von aromabestandteilen enthaltendem kaffeeoel**. German Federal Republic Patent 4335321A1, 1995.
- PICTET, G; BOULDOIRES, J. P.; ROVERO, D. **Vegetable extracts production**. Swiss Patent 1366331, 1974.

ROSELIUS, W.; VITZTHUM, O.; HUBERT, P. **Method of extracting coffee oil containing aroma constituents from roasted coffee.** US Patent 4328255, 1982.

SCHULTZ, W. G.; RANDALL M. Liquid carbon dioxide for selective aroma extraction. **Food Technology**, v. 24, p. 1282-1286, 1970.

SEMMELOCH, P.; GROSH, W. Studies on character odorants of coffee brews. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 44, p. 537-543, 1996.

4.6. APRESENTAÇÃO EM CONGRESSO E PUBLICAÇÕES

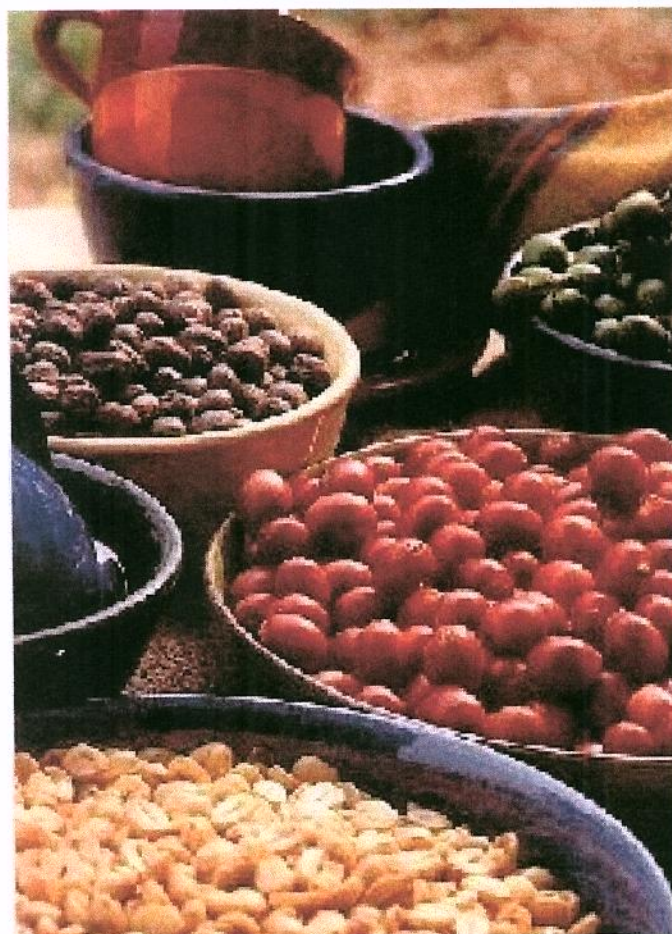
OLIVEIRA, A. L.; SILVA, M. A. P.; EBERLIN, M. N.; CABRAL, F. A. Sensory and yield response surface analysis of supercritical CO₂ extracted aromatic oil from roasted coffee. **Journal of food science and technology**, v. 38, n. 1, p. 38-42, 2001.

OLIVEIRA, A., L.; VASCONCELLOS, V., R.; EBERLIN, M., N.; CABRAL, F., A. Characteristic smell and yield of coffee essential oil from supercritical extraction. Proceedings of the 6th Meeting on Supercritical Fluids Chemistry and Materials - ISASF, Nottingham, UK., 1999.

6th Meeting on Supercritical Fluids Chemistry and Materials - ISASF, Nottingham UK.

CAPÍTULO 5

Análise por cromatografia gasosa e espectrometria de massas do óleo aromático de café torrado obtido por extração com CO₂ supercrítico



5.1. INTRODUÇÃO

A técnica de cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC/MS) é uma das mais empregadas na identificação dos compostos voláteis constituintes de aromas. A cromatografia gasosa é uma técnica indicada para componentes aromáticos, já que este método de separação requer que os componentes analisados sejam voláteis. Este método apresenta ainda um alto poder de resolução fazendo com que seja possível analisar várias substâncias em uma mesma amostra, e alta sensibilidade, fazendo com que seja necessário somente pequenas quantidades de amostra para obtenção de resultados quantitativos.

A espectrometria de massas tem boa estabilidade e sensibilidade para análise de voláteis. As moléculas em estado gasoso, são ionizadas em região de alto vácuo produzindo íons que seguem para um analisador de massas/carga e coletados pelo detector. A representação destes resultados constitui o espectro de massas, o qual mostra a distribuição dos íons e dos fragmentos de íons e suas abundâncias relativas. Cada composto, dependendo de sua estrutura química, sofre fragmentações particulares gerando um espectro de massas característico. Os dados do espectrômetro de massas são tratados pela comparação dos espectros presentes em uma biblioteca acoplada ao sistema computacional do equipamento, ou por comparação de dados criados pela injeção de padrões nas mesmas condições cromatográficas da amostra. Este sistema permite a identificação dos componentes na mistura e/ou auxilia na determinação das suas estruturas.

Por possuir uma característica original e marcante, a composição aromática do café vem sendo estudada desde 1837 (Flament & Chevallier, 1988).

Maier (1981) mostrou em seu trabalho o aumento progressivo do número de compostos identificados, responsáveis pelo sabor do café. Em 1930, este número não ultrapassava 50 compostos, permanecendo relativamente constante até 1960, mas alcançou uma soma de 350 compostos identificados na década de 70. Este súbito aumento no número de compostos ocorreu devido à introdução de técnicas de cromatografia gasosa, cromatografia gasosa de alta resolução e espectrometria de massas, que facilitaram a identificação de compostos duvidosos (citado por Morton & Macleod, 1986).

A literatura a respeito de análise de compostos aromáticos de café empregando técnicas cromatográficas é vasta (Rhoades, 1960; Frield *et al.*, 1971; Vitzthum & Wekhoff, 1974; Wang *et al.*, 1983). As pesquisas mais recentes vem dando ênfase na influência dos compostos aromáticos do café no aspecto sensorial (Holsher *et al.*, 1992; Elmore & Nursten, 1993; Schieberle, 1995; Smmelroch & Grosh, 1995 e 1996).

Atualmente se sabe que o sabor característico do café é composto por uma reunião quantitativamente bem balanceada de vários compostos (acima de 780), sendo que nenhum deles sozinho é responsável pelo sabor característico de café (Murota, 1993).

Do ponto de vista tecnológico industrial, as pesquisas vêm sendo direcionadas ao desenvolvimento de novos processos de extração de óleo aromático de café torrado, que envolvam temperaturas amenas e condições operacionais que não alterem a composição aromática, considerando também o aproveitamento da matéria-prima após a extração do aroma, no caso específico do café, o reaproveitamento dos grãos para extração de sólidos solúveis, o que não é possível por exemplo, quando a extração do óleo é feita por prensagem dos grãos.

Uma destas alternativas é a extração do óleo aromático do café pelo emprego do CO₂ supercrítico. O estudo de processos de extração de aroma de café torrado utilizando CO₂ como solvente tem sido interesse de pesquisadores e empresas desde a década de 70, já que o café é uma bebida muito favorável ao consumo devido principalmente à sua composição aromática.

Em 1970, Shultz & Randall extraíram compostos aromáticos de café torrado utilizando CO₂ líquido. Pictet *et al.*, 1974 patentearam um sistema em produção de extratos vegetais mais particularmente direcionado à produção de extratos de chá e café. A invenção foi basicamente constituída das seguintes fases: extração dos aromáticos com CO₂, extração dos sólidos solúveis com água e adição do extrato aromático nos sólidos solúveis extraídos.

Roselius *et al.* em 1982 patentearam um sistema de extração de óleo de café, contendo constituintes aromáticos, com CO₂ supercrítico em um circuito fechado. Os melhores resultados foram obtidos à pressões entre 200 a 400 atm e temperatura acima de 35°C para a extração da fração de óleo entre 10 a 12% do peso do café. O extrato foi obtido com colorações variando de amarelo à amarelo escuro, dependendo das condições de

processo, e apresentou um aroma de café bem mais intenso, isento de odor de queimado, se comparado aos óleos obtidos por extração mecânica.

Nichtnennug afirma em seus estudos, publicados como patente em 1995, que um produto especialmente aromático e de maior rendimento é obtido quando a extração do aroma de café é feita com pressão entre 260 à 300 bar, mais precisamente por volta de 280 bar e a temperatura entre 60 à 90°C, particularmente à 75°C. Observou também que o rendimento na precipitação, após a extração do aroma, quando feito por uma queda de pressão abaixo de 40 bar e temperatura abaixo de 15°C, apresenta valores mais elevados.

Nesta etapa do trabalho está sendo considerada como aplicação tecnológica a extração do óleo aromático de café torrado com CO₂ supercrítico e como metodologia de análise, cromatografia gasosa e espectrometria de massas. Até recentemente não haviam trabalhos que relacionassem o tipo de extração de óleo aromático de café (fluido supercrítico) com a metodologia de análise por GC/MS. Um trabalho semelhante foi desenvolvido por Ramos *et al.*, 1998.

Este capítulo apresenta a análise, por cromatografia gasosa e espectrometria de massas, das 10 amostras de óleo aromático de café torrado obtidas por extração com CO₂ supercrítico nas diferentes condições operacionais empregadas, conforme processo descrito no *Capítulo 4*. O intuito desta análise foi identificar alguns compostos responsáveis pela fração aromática do óleo de café torrado, auxiliando na escolha dos componentes que serão empregados na predição da solubilidade em CO₂ supercrítico.

5.2. MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1. MATÉRIA-PRIMA

Foram utilizadas como matéria-prima nesta etapa do trabalho, amostras de óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico em diferentes condições operacionais (P e T). Também foram analisados os compostos aromáticos capturados em armadilhas, colunas recheadas (5mm x 50mm) com polímero Porapak-Q, empregadas em cada experimento.

5.2.2. PREPARO DAS AMOSTRAS DE COMPOSTOS AROMÁTICOS CAPTURADOS NAS ARMADILHAS (COLUNAS COM PORAPAK-Q).

As armadilhas foram destinadas à captura de voláteis na saída do frasco coletor do óleo de café extraído (*Capítulo 4*). Para cada experimento foram empregadas 4 colunas, a primeira coluna foi trocada 1 hora após o início da extração, a segunda, terceira e quarta foram trocadas em intervalos de três horas. Os voláteis adsorvidos nestas armadilhas foram eluídos com 2 mL de acetato de etila.

Inicialmente foi feito um estudo prévio, onde cada uma das amostras do eluente obtido das quatro colunas referentes a um único experimento, foram injetadas separadamente. As condições cromatográficas para esta análise estão descritas na Tabela 5.1.

Pela análise dos cromatogramas (Figura 5.1.), foi possível observar que os mesmos compostos estavam presentes em todas as amostras, entretanto, em diferentes abundâncias.

Visando minimizar o número de amostras e aumentar a abundância dos compostos presentes para uma melhor análise cromatográfica, optou-se por fazer das amostras eluídas, uma única amostra, misturando uma quantidade proporcional das quatro colunas.

Observe no cromatograma apresentado na Figura 5.2., que foi possível obter picos mais bem definidos, o que facilitou a análise por espectrometria de massas. Este procedimento foi executado para todos os experimentos.

5.2.3. PREPARO DA AMOSTRA DO ÓLEO AROMÁTICO DE CAFÉ OBTIDO POR EXTRAÇÃO COM CO₂ SUPERCRÍTICO.

O óleo de café foi diluído na proporção de 1:5 em acetato de etila, sendo que esta diluição foi a utilizada na análise sensorial da intensidade do aroma característico de café para todas as amostras. Estas mesmas soluções diluídas foram submetidas à análise de cromatografia gasosa e espectrometria de massas. As condições cromatográficas são apresentadas na Tabela 5.1.

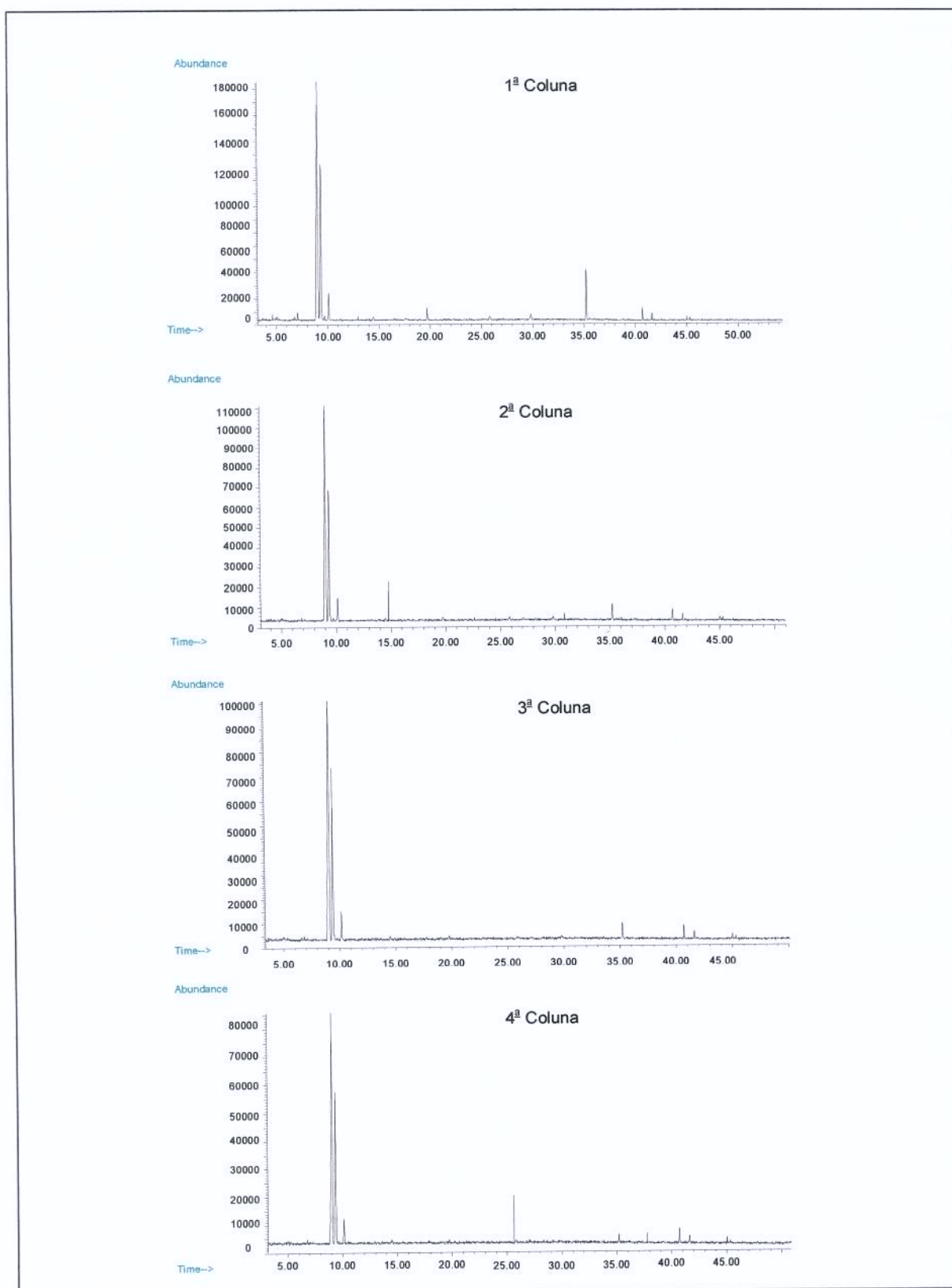


Figura 5.1. Perfis cromatográficos (GC/MS) individuais para cada uma das amostras obtidas pela eluição dos compostos voláteis das quatro armadilhas (colunas com Porapak-Q).

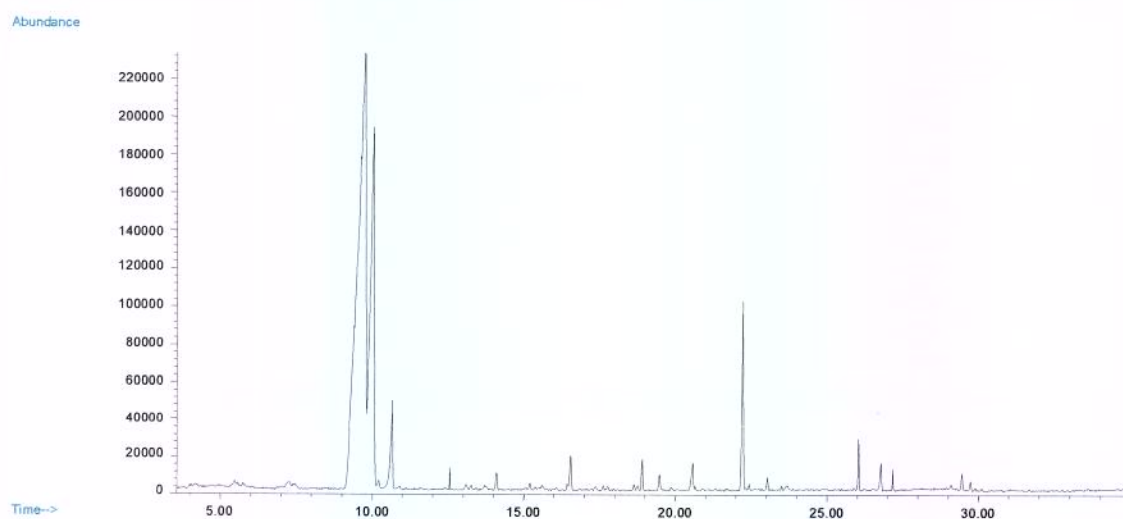


Figura 5.2. Perfil cromatográfico (GC/MS) referente a amostra única obtida pela mistura em quantidades proporcionais das eluições obtidas das quatro armadilhas.

5.2.4. CROMATOGRAFIA GASOSA E ESPECTROMETRIA DE MASSAS

As análises por GC/MS foram feitas em um equipamento de cromatografia gasosa (HP 5890 series III) acoplado a um espectrômetro de massa (HP 5988 A). Para cada análise, foi injetado 1 μL de amostra nas condições descritas na Tabela 5.1.

A injeção das amostras dos voláteis aprisionados em armadilhas foram feitas do modo splitless (0,50) e das amostras do óleo aromático de café foram feitas do modo split.

Tabela 5.1. Condições utilizadas na análise do óleo aromático de café torrado por GC/MS

Amostra	Coluna	Temp. Inicial (°C)	Gradiente de Temp. (°C/min)	Temp. do Injetor (°C)	Temp. do Detector (°C)	t. saída do solvente (min)
Óleo de café torrado	HP Ultra 2	50	1 até 60°C/1min	200	250	3,5
	Fenil-Metil-Silicone		10 até 200°C/1min			
	(25m x 0,2mm x 0,33 μm)		5 até 300°C/5min			
Voláteis capturados nas armadilha	HP 20M	50	1 até 80°C	200	250	2,5
	Pilietileno Glicol		5 até 180°C/5min			

Split: 1:50; Pressão no cromatógrafo: 15psi

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os cromatogramas das 10 amostras referentes a cada ensaio experimental, feitos em diferentes condições operacionais, tanto para o óleo aromático de café torrado obtido pelo processo de extração com CO₂ supercrítico, quanto para os voláteis capturados em armadilhas (colunas recheadas com Porapak-Q) na despressurização do CO₂, que ocorre durante a extração, são apresentados no Apêndice 5A.

A utilização das armadilhas na saída do frasco coletor teve a finalidade de reter os componentes aromáticos arrastados pelo CO₂. Outro fator importante foi que as armadilhas concentraram os voláteis na saída do sistema de extração, possibilitando a detecção, através das análises cromatográficas, de alguns componentes que não foram detectados no óleo aromático diluído. Outro fator importante a ser considerado é a abundância destes compostos aromáticos em todos os 10 ensaios, pois isto forneceu os resultados com relação à interferência destes na intensidade do aroma característico do café.

Sensorialmente foi observado (*Capítulo 4*), que apenas a amostra referente ao experimento 3 apresentou diferença significativamente menor quanto à intensidade do aroma característico de café frente as amostras dos experimentos 4, 6, 7, 9 e 10. Mas, de modo geral, não se pôde concluir que as diferentes condições operacionais de extração influenciaram a intensidade do aroma característico do café no óleo extraído. Pelo resultado da análise por GC/MS, observa-se que algumas amostras apresentaram abundância relativas maiores que as outras (Figuras A.1. e A.10. - Apêndice 5A), mas sensorialmente, estes resultados não apontam nada quanto à diferença na intensidade do aroma característico de café.

As Figuras 5.3. e 5.4. apresentam os cromatogramas referentes à análise por GC/MS do experimento 6, para o óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico e para os voláteis capturados nas armadilhas (coluna recheada com Polímero Porapak-Q), respectivamente. Os cromatogramas deste experimento (6) apresentaram, tanto para a injeção do óleo diluído quanto para os voláteis capturados pela coluna, uma maior intensidade dos picos possibilitando uma melhor visualização dos mesmos e facilitando a identificação. Os componentes identificados por comparação dos fragmentos de massas

obtidos para cada pico, por comparação com os dados da biblioteca Wiley, são apresentados na Tabela 5.2. e os componentes aprisionados nas armadilhas são apresentados na Tabela 5.3.

Muitos dos componentes aromáticos do café capturados na armadilha (Tabela 5.3.) não foram possíveis de ser identificados no óleo aromático de café simplesmente diluído (Tabela 5.2.), devido à baixa intensidade destes na solução (diluído numa proporção de 1:5 em acetato de etila). A captura dos componentes aromáticos do óleo de café na armadilha mostra que realmente ocorre arraste destes compostos na despressurização do CO₂.

Estes componentes identificados por GC/MS são característicos na composição aromática do café, até mesmo já identificados e reportados na literatura. Os espectros referentes a cada composto detalhado nos cromatogramas e a comparação destes com os dados da biblioteca do equipamento, seguem nos Apêndices 5B (Tabela 5.2.) e 5C (Tabela 5.3.).

O intuito desta etapa da pesquisa foi analisar, por GC/MS, a intensidade de cada composto em todas as amostras obtidas nas diferentes condições operacionais de extração, visando observar se estava ocorrendo uma diferença significativa da intensidade do aroma característico de café com relação à comparação da abundância relativa destes compostos. Esta análise comparativa tornou-se desnecessária após concluído o estudo sensorial das amostras de óleo de café (*Capítulo 4*), visto que, sensorialmente, não houve diferença significativa entre elas.

Este estudo possibilitou o conhecimento da composição aromática do óleo de café torrado obtido pela extração com CO₂ supercrítico, e também foi útil para concluir que nas condições operacionais de extração empregadas, ocorreu a solubilização de outros compostos irrelevantes no sabor característico do café, como por exemplo a cafeína (Tabela 5.2.). Com relação ao processo tecnológico, o arraste de cafeína pela solubilização no fluido supercrítico em todas as condições operacionais testadas, reportadas como as ideais para se obter um melhor rendimento da extração (Roselius *et al.*, 1982; Nichtnennug, 1995), pode ser resolvido pelo emprego de um processo de filtração e ou centrifugação deste óleo ou pela utilização de café torrado descafeinado como matéria-prima.

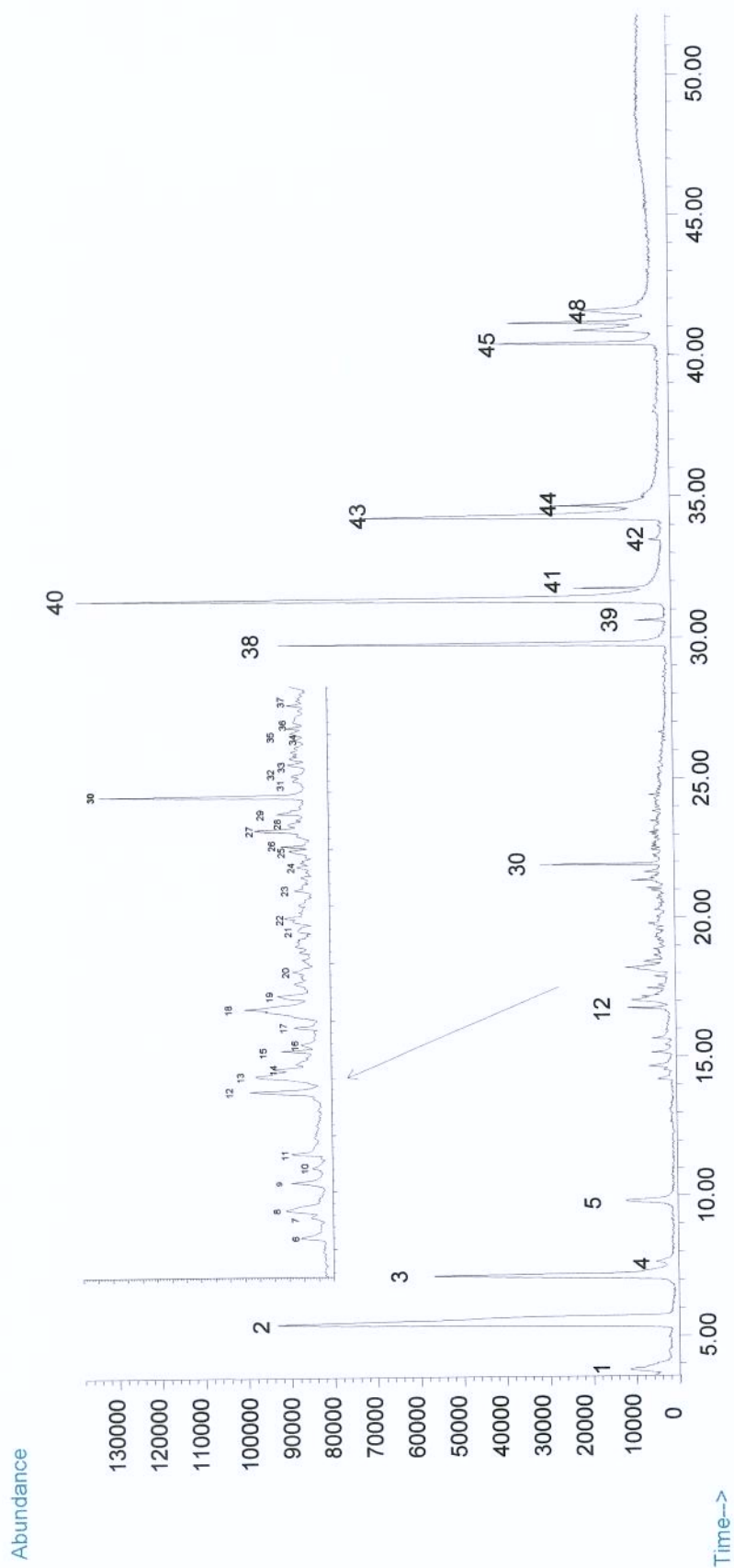


Figura 5.3. Perfil cromatográfico do óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico (Experimento 6)



Figura 5.4. Perfil cromatográfico referente a amostra única obtida pela mistura em quantidades proporcionais das eluições das quatro armadilhas do Experimento 6

Tabela 5.2. Compostos identificados pela análise de espectrometria de massas do óleo.

Pico	Composto	Match	tr (min)	Referências*
1	piridina	91	3,76	b
2	Acido acético butil éster	90	5,45	-
3	2-furanometanol	97	7,13	a
4	1-(acetiloxi), 2-propanona	35	7,64	a
5	2(3H) furanona, dihidro	83	9,71	a
6	fenol	94	14,19	c
7	2-furanometanolacetato	96	14,55	a/b
8	2-etil, 2-hexanal	89	14,66	-
9	2-carboxaldeido-1H-pirrol	90	15,16	-
10	Pirazina	72	15,40	a/d
11	2 hidroxi-3-metil, 2-ciclopentan-1-ona	91	15,67	a
12	2-acetilpirrol	94	16,74	a
13	2-pirrolidinona	87	17,00	-
14	2-etil-3,5-dimetilpirazina	95	17,16	a/e
15	Guaiacol	93	17,46	a/c/e/f
16	não identificado	-	17,58	-
17	2-isopropenilpirazina	70	17,88	-
18	3-etil-2-hidroxi-2-ciclopentan-1-ona	83	18,21	a
19	5-metil 1-H-pirrol-2-carboxaldeido	78	18,43	a
20	3-metil, 2,5-pirrolidinona	64	18,86	a
21	1 furfurilpirrol	87	19,56	-
22	2-metil 5H-6, 7-dihidrociclopenta pirazina	62	19,78	-
23	2, 3-dihidro-benzofurano	90	20,29	-
24	3 metil-4metil, 1H-pirrole-2, 5-dinona	81	20,49	-
25	2H-azepin-2-ona, hexahidro	76	20,98	-
26	2-(2'-furyl)-pirazina	58	21,06	g
27	4-ethylguaiaicol	95	21,33	c
28	1 fenoxi-2-propanol	60	21,44	-
29	2, 3-benzopirrol	96	21,64	-
30	4-vinil-guaiaicol	96	21,92	c
31	não identificado	-	22,19	-
32	não identificado	-	22,27	-
33	2 metil, 4H-1-benzopiran-4-ona	74	22,59	-
34	não identificado	-	22,89	-
35	não identificado	-	23,02	-
36	não identificado	-	23,10	-
37	1-furfuril-2-formilpirrol	59	23,50	a
38	cafeína	97	29,83	-
39	ácido hexadecanóico, metil éster	98	30,62	h
40	ácido hexadecanóico (ácido palmítico)	99	31,43	h
41	ácido hexadecanóico, etil éster	98	31,75	h
42	ácido 9,12-octadecadienóico, metil éster	99	33,48	-
43	ácido 9,12-octadecadienóico (ácido linoleico)	99	34,31	h
44	ácido octadecanóico (ácido esteárico)	99	34,69	h
45	não identificado	-	40,43	-
46	5, 6-dimetil, 1-H-benzimidazol	62	40,89	-
47	não identificado	-	41,17	-
48	não identificado	-	41,60	-

* Compostos já identificados e encontrados nas referências consultadas (a: Ramos *et al.*, 1998; b: Liardon & Ott, 1984; c: Silwar & Lüllmann, 1993; d: Wang *et al.*, 1983; e: Smmelroch & Grosch, 1996; f: Smmelroch & Grosch, 1995; g: Clarke & Macrae, 1985; h: Khan & Brown, 1953).

Tabela 5.3. Compostos identificados pela análise de espectrometria de massas dos voláteis capturados nas armadilhas.

Pico	Composto	Match	Tr (min)	Ref*	Pico	Composto	Match	Tr (min)	Ref*
1	não identificado	-	3,98	-	35	2,3-pentanediona	43	18,63	a
2	não identificado	-	4,16	-	36	não identificado	-	18,73	-
3	piridina	94	4,91	b	37	furfuril acetato	97	18,79	a/b
4	cis, trans, cis-1-isobutil-2, 5-dimetilciclohexano	68	5,46	-	38	5 metil furfural	94	19,35	a/b
5	3-dodecano	70	5,56	-	39	2, 3-butanodiol	80	19,88	a/e/f
6	não identificado	-	5,74	-	40	butirolactona	90	20,59	a
7	não identificado	-	5,78	-	41	1-metil-2-pirrolcarboxaldeido	90	20,67	-
8	não identificado	-	6,04	-	42	ácido butírico	72	21,28	-
9	butilbenzeno	80	6,89	-	43	N-metil-2-acetilpirrol	64	21,72	a
10	(1-metilpropil), benzeno	70	7,15	-	44	2-furanometanol	97	22,14	a
11	metil, pirazina	91	7,35	a/b/d	45	ácido isovalérico	94	22,43	-
12	não identificado	-	7,92	-	46	etil, benzaldeido	90	23,05	-
13	não identificado	-	8,48	-	47	pirazina	80	23,51	a/d
14 [#]	1, 2 dietil, benzeno	97	9,55	-	48	não identificado	-	23,64	-
15 [#]	1, 3 dietil, benzeno	98	9,83	-	49	acetamida	72	24,36	-
16 [#]	1, 2 dietil, benzeno	97	10,58	-	50	não identificado	-	25,37	-
17	2-etil-6 metil, pirazina	81	13,06	a/b	51	2-hidroxi-3metil, 2-ciclopent-1-ona	95	25,88	-
18	2-etil-5 metil, pirazina	74	13,18	a/b	52 [#]	3-etilacetofenona	91	26,04	-
19	1H-indene	64	13,32	-	53	1-furfurilpirrol	81	26,22	a/b
20	trimetil, pirazina	83	13,69	a	54	4-etilacetofenona	94	26,76	-
21 [#]	1-fenilciclopentanol-1	70	13,95	-	55	Maltol	93	28,74	-
22	não identificado	-	15,00	-	56	1-(1H-pirrol-2-il)etanona	91	29,08	a
23 [#]	1-fenil-1-butano	91	15,20	-	57	não identificado	-	29,45	-
24	ácido acético	86	15,36	a	58	3, 4-dietilfenol	70	29,73	-
25	2-furfural	87	16,05	a/b	59	2-pirrolidinona	55	29,87	-
26 [#]	1, 3, 5-trimetil, benzeno	94	16,39	-	60	1H-pirrol-2-carboxaldeido	90	30,11	a
27	1-(acetiloxi), 2-propanona	86	16,55	a	61	2, 5-dimetil-4-hidroxi-3(2H) furanona	-	30,36	-
28	não identificado	-	16,82	-	62	não identificado	-	30,44	-
29	2,5-dimetil-3(2H) furanona	46	17,06	-	63	não identificado	-	30,74	-
30	1-(2-furanil) etanona	86	17,36	a/d	64	não identificado	-	31,04	-
31	furfuril formato	91	17,62	a/b	65	não identificado	-	31,65	-
32	1, 2, 3, 4-tetrahidronaftaleno	92	17,74	-	66	ciclopentanol	47	32,76	-
33	não identificado	-	17,97	-	67	4-vinil-guaiacol	93	33,62	c
34	2-furfuriltiol	58	18,09	e					

[#] Compostos contaminantes presentes no polímero Porapak-Q

* Compostos já identificados e encontrados nas referências consultadas (a: Ramos *et al.*, 1998; b: Liardon & Ott, 1984; c: Silwar & Lüllmann, 1993; d: Wang *et al.*, 1983; e: Smmelroch & Grosch, 1996; f: Smmelroch & Grosch, 1995; g: Clarke & Macrae, 1985; h: Khan & Brown, 1953).

A identificação destes compostos e o emprego da metodologia para tal, proporcionou também verificar quais os compostos presentes no óleo de café torrado, responsáveis pela constituição do aroma característico do produto, estão em maior concentração (relativa), auxiliando assim a escolha de alguns destes componentes para

análise da solubilidade em CO₂ supercrítico, tratamento e modelagem termodinâmica dos dados.

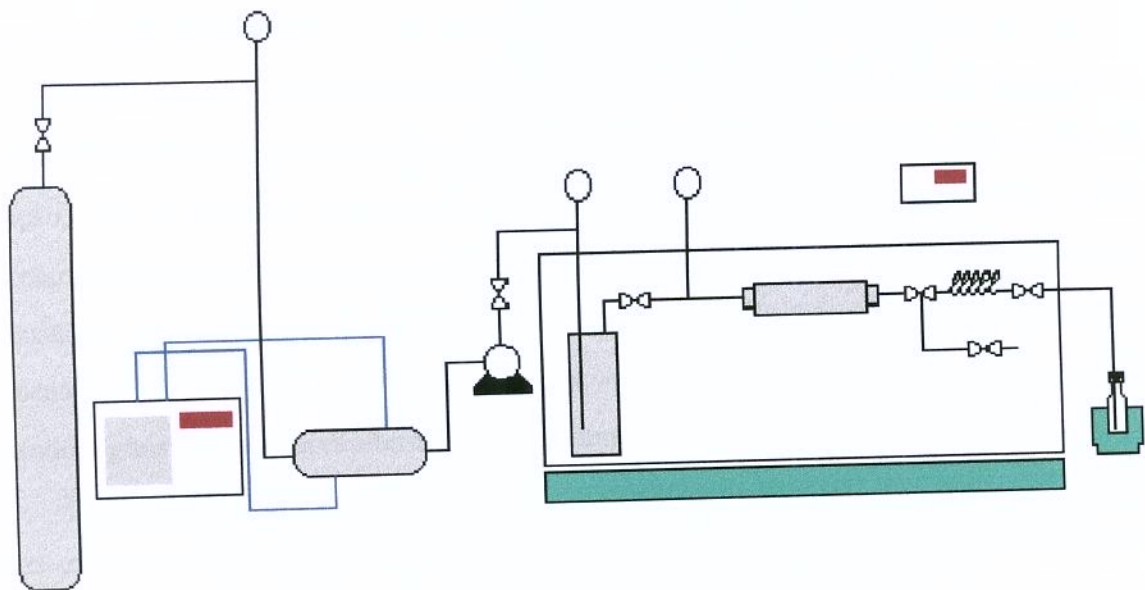
5.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CLARKE, R.J.; MACRAE, R. **Coffe and Chemistry**, 1, London/New York: Elsevier Applied Science Publishers, 1985.
- ELMORE, J. S.; NURSTEN, H. E. The effect of 2-furanmethanethiol upon the flavour of instant coffee. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 28, p. 531-536, 1993.
- FLAMENT, I.; CHEVALLIER, C. Analysis of volatile constituents of coffee aroma. **Chemstry and Industry**, v. sep., p. 592-596, 1988.
- FRIELD, P.; KRAMPL, V.; RADFORD, T.; RENNER, J. A.; SHEPHARD, F. W.; GIANTURCO M. A. Some constuents of the aroma complex of coffee. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 19, n. 3, p. 530-532, 1971.
- HOLSCHER, W.; VITZTHUM, O.G.; STEINHART, H. Phenyl alcohol-Source for odorants in Roasted Coffee. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 40, p.655-658, 1992.
- KHAN, N. A.; BROW, J. B. The composition of coffee oil and its component fatty acids. **The Journal of the American Oil Chemists'Society**, v. dec., p. 606-609,1953.
- LIARDON, R.; OTT, U. Application of multivariate statistics for the classification of coffee headspace profiles. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Thechnologie**, v. 17, p. 32-38, 1984.
- MORTON, I. D.; MACLEOD, A. J. **Food Flavours – Part B. The flavour of beverages**, New York: Elsevier Applied Science Publishers, 1986.
- NICHTNENNUNG, A. A. Verfahren zum extrahieren von aromabestandteilen enthaltendem kaffeeoel., **German Federal Republic Patent 4335321A1**, 1995.
- RAMOS, E.; VALERO, E.; IBÁÑEZ, E.; REGLEDO, G.; TABERA, J. Obtention of a brewed coffee aroma extract by na optimized supercritical CO₂-based process. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 46, p. 4011-4016, 1998.

- RHOADES, J. W. Analysis of the volatile constituents of coffee. **Agricultural and food chemistry**, v. 8, n. 2, p. 136-141, 1960.
- ROSELIUS, W.; VITZTHUM, O.; HUBERT, P. Method of extracting coffee oil containing aroma constituents from roasted coffee., **US Patent 4328255**, 1982.
- SEMMELOCH, P.; GROSH, W. Analysis of roasted coffee powder and brews by gas chromatography-olfactometry of headspace sample. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 28, n. 3, p. 310-313, 1995.
- SEMMELOCH, P.; GROSH, W. Studies on character odorants of coffee brews. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 44, p. 537-543, 1996.
- SILWAR, R.; LÜLLMANN, C. Investigation of aroma formation in robusta coffee during roasting. **Café Cacao Thé**, v. XXXVII, n. 2, p. 145-142, 1993.
- SCHULTZ, W. G.; RANDALL M. Liquid carbon dioxide for selective aroma extraction. **Food Technology**, v.24, p. 1282-1286, 1970.
- PICTET, G; BOULDOIRES, J. P.; ROVERO, D. Vegetable extracts production. **Swiss Patent 1366331**, 1974.
- VITZTHUM, O. G.; WERKHOFF, P. Oxazoles and thiazoles in coffee aroma. **Journal of Food and Science**, v. 39, p. 1210-1217, 1974.
- WANG, T. H.; SHANFIELD, H.; ZLATKIS, A. Analysis of trace volatile organic compounds in coffee by headspace concentration and gas chromatography-Mass Spectrometry. **Chromatographia**, v. 17, n. 8, p. 411-417, 1983.

CAPÍTULO 6

Extração supercrítica do óleo aromático de café torrado em condições preestabelecidas para o cálculo da solubilidade de alguns compostos em CO₂ supercrítico.



concentração e secagem. Esta etapa do processo é crítica na manutenção da qualidade organoléptica do produto final, pois nela pode se perder e/ou degradar parte dos componentes que conferem sabor e aroma. Nos processos mais modernos, recuperam-se os voláteis do extrato aquoso reincorporando-os no produto final seco, mesmo assim com certo grau de prejuízo da qualidade (Blanc, 1992).

Imura & Matsuda (1992) estudaram um sistema contínuo para recuperar aroma de café e os efeitos causados ao café solúvel. Observaram, através de análises de cromatografia gasosa, que no vapor condensado havia os seguintes componentes aromáticos: acetaldeído, diacetila e 2,3-pentadieno, componentes com volatilidade alta além de furfural e furfural álcool de baixa volatilidade.

Neste trabalho, como alternativa ao processo convencional, pretende-se separar os voláteis do café torrado antes da extração dos solúveis em água, usando como solvente o dióxido de carbono supercrítico. A reincorporação dos voláteis no produto seco se daria ao final do processo, evitando com isto a perda e degradação dos compostos que conferem o aroma ao café solúvel.

A composição dos aroma do café é complexa, inclui aldeídos, cetonas, compostos heterocíclicos, ésteres, álcoois, compostos de enxofre, dentre outros. A presença e a diferença de proporção entre os possíveis componentes deve-se principalmente a variedade, procedência e processamento, especialmente a torração.

Quando se usa o dióxido de carbono no estado supercrítico como solvente de extração, este pode ser seletivo para algumas classes de componentes, sendo que esta seletividade pode variar com as diferentes condições operacionais de temperatura e pressão. Para pressões mais elevadas, o solvente pode extrair outros componentes além dos componentes voláteis, como por exemplo óleos vegetais e a cafeína.

Como a composição dos voláteis pode variar substancialmente com a variedade e com o grau de torração, necessita-se de um modelo termodinâmico que possa predizer o equilíbrio de fases, estimando para diferentes composições de voláteis no pó, quanto será a solubilidade do aroma no solvente e qual a proporção dos diferentes constituintes.

Para processos de separações físicas, a correlação de dados experimentais de solubilidade ou uma metodologia para predição da solubilidade a partir de poucos dados

experimentais de equilíbrio em função das variáveis de processo (temperatura e pressão), são imprescindíveis para a otimização do processo. Para tanto uma análise termodinâmica do equilíbrio deve ser efetuada nos sistemas em questão.

O equilíbrio de fases a pressões elevadas é comumente calculado usando o método (ϕ - ϕ), que emprega uma única equação de estado para representar propriedades P-V-T de qualquer fase fluida (líquidos, gases e fluidos supercríticos). As equações de estado de Peng-Robinson (1976) e de Soave (1972) são as mais empregadas dentre as equações do tipo cúbica. A predição do equilíbrio de fases multicomponentes (solubilidade) necessita do conhecimento dos parâmetros de interação binária, sendo estes obtidos a partir do ajuste do modelo termodinâmico a dados experimentais de equilíbrio de fases.

Esta fase da pesquisa teve como objetivo obter dados experimentais de solubilidade de alguns componentes aromáticos do óleo de café torrado e dados de solubilidade destes componentes puros individuais (equilíbrio binário) em CO₂ supercrítico. A partir destes dados experimentais será feito o tratamento termodinâmico, enfoque principal deste projeto.

6.2. MATERIAIS E MÉTODOS

6.2.1. MATÉRIA-PRIMA

Foram utilizados como matéria-prima, grãos de café arábica (*Brazilian Coffea arabica*), torrados (238°C por 10 minutos) e triturados na granulometria empregada para extração de sólidos solúveis, gentilmente cedidos pela COCAM – Cia de café solúvel e derivados.

6.2.2. SISTEMA DE EXTRAÇÃO EMPREGADO

A extração dos compostos aromáticos presentes no café torrado, para a determinação da solubilidade destes em CO₂ supercrítico, foi feita pelo emprego de um sistema estático. Para isso, foi necessária uma pequena modificação no sistema empregado para extração contínua do óleo aromático de café torrado (*Capítulo 4*). A Figura 6.1. mostra

detalhadamente o novo sistema de extração, cuja pequena modificação pode ser melhor observada na Figura 6.2.

A extração constituiu-se basicamente em promover o contato entre o CO₂ em estado supercrítico e os grãos de café torrado no extrator (6) por um período estático de 10h para que se atingisse o equilíbrio entre o solvente e o óleo aromático. Os procedimentos de pressurização e controle de P e T foram feitos conforme descrito anteriormente (*Capítulo 4*).

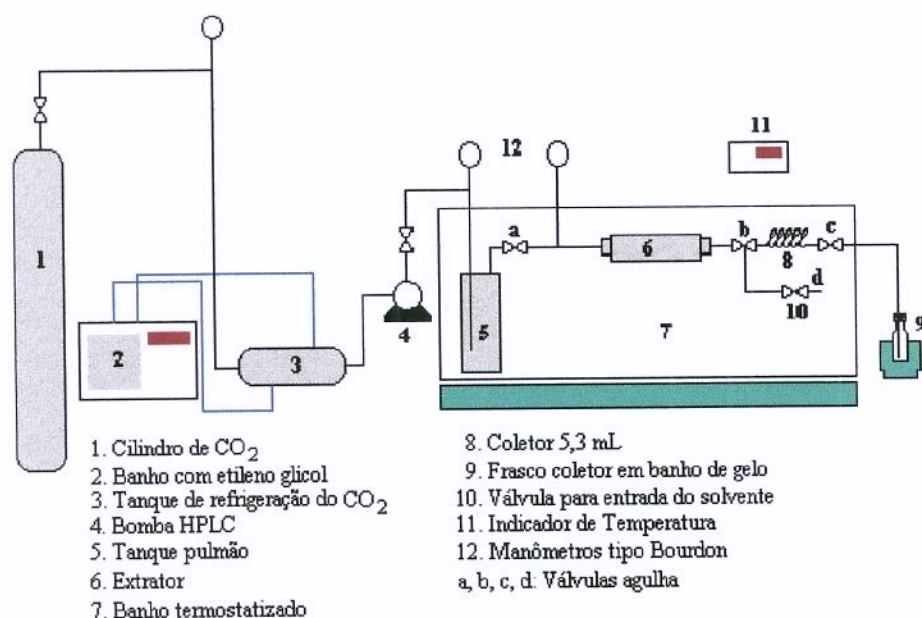


Figura 6.1. Equipamento empregado para extração com CO₂ supercrítico do óleo aromático de café torrado (Sistema estático).

A principal modificação foi realizada no sistema de coleta (Figura 6.2.). Para manter a mesma condição de pressão no sistema durante a coleta, o seguinte procedimento foi necessário: após atingido o tempo de equilíbrio no extrator (6), a bomba (4) foi acionada para pressurizar o tanque pulmão (5) aproximadamente, 50 bar acima do valor da pressão no extrator (6); então as válvulas **a** e **b** foram abertas simultaneamente, evitando a queda de pressão no sistema (extrator e coletor). Esta prática facilitou o deslocamento dos compostos solubilizados em CO₂ supercrítico para o coletor (8) sem que ocorresse uma queda no valor

da pressão, considerando-se também a estabilidade do banho termostatzado (7) que garantia a temperatura constante em todo o sistema.



Figura 6.2. Sistema de coleta do óleo aromático de café torrado extraído com CO_2 supercrítico para o cálculo da solubilidade.

O estudo da solubilidade de compostos aromáticos em CO_2 supercrítico é mais confiável quando feito de forma estática, pois quando feito de forma contínua, com o passar do tempo de extração, a composição e/ou composto a que se está propondo estudar vai se esgotando de maneira a não manter a mesma concentração no material, prejudicando, desta forma, a análise da solubilidade no solvente. Do modo estático, pode-se garantir que a composição é a mesma para o período total de extração.

Nesta etapa do trabalho, o tempo de extração está diretamente relacionado com o tempo necessário para que se atinja o equilíbrio entre os compostos aromáticos presentes no café e o CO_2 em estado supercrítico. Para determinar o melhor tempo de extração, foram feitos alguns testes preliminares.

6.2.3. TESTES PRELIMINARES PARA DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO

Para a escolha do tempo em que se atinge o equilíbrio entre os compostos aromáticos presentes no café torrado e o CO_2 em estado supercrítico foram analisados 3 períodos (5, 10 e 15 horas), para uma mesma condição operacional. Considerando os

resultados apresentados anteriormente (*Capítulo 4*), um melhor rendimento da extração foi obtido com P de aproximadamente 275 bar e T menor que 50°C, por isso as condições operacionais para os testes preliminares foram: P=275 bar e T=40°C (Tabela 6.1.). Como ferramenta para análise relativa dos resultados foi empregada análise por GC/MS.

Tabela 6.1. Condições dos testes preliminares feitos a 275 bar e 40°C

Teste	Tempo (h)	Peso do café no extrator (g)
1	5	17,6763
2	10	16,9407
3	15	17,4768

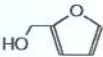
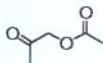
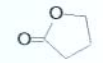
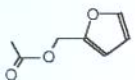
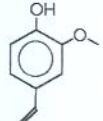
Os primeiros testes foram para verificar o volume de solvente necessário para lavar o coletor (Figura 6.2.) de maneira a não deixar resíduos na linha e também não diluir muito o óleo aromático extraído. Constatou-se que seriam necessárias 3 coletas consecutivas, mantendo a pressão no sistema constante, totalizando portanto 15,9 mL (3 vezes o volume do coletor) da mistura CO₂/componentes aromáticos. Entre uma coleta e outra foi feita a despressurização do coletor, abrindo-se cuidadosamente a válvula c; o material era coletado no frasco coletor (9) e após a terceira despressurização, o coletor (8) era lavado com 2 mL de solvente (acetato de etila). O volume de solvente foi testado anteriormente, utilizando-se 5 e 3 mL, mas a detecção dos compostos aromáticos por GC/MS não foi apreciável.

Utilizando 2 mL de solvente para “lavar” o coletor (8) e realizando 3 coletas consecutivas, foi possível detectar por GC/MS somente alguns compostos constituintes do aroma característico do café (Tabela 6.2). No estudo da solubilidade do aroma de café em CO₂ supercrítico foi considerando uma mistura destes compostos mais abundantes na amostra coletada.

A Tabela 6.2., mostra os compostos constituintes do aroma do café identificados por GC/MS. Nota-se, pela comparação das áreas dos picos, que o tempo de equilíbrio de 10 horas foi bom para solubilizar os compostos aromáticos detectados. Esperava-se que com um tempo de equilíbrio maior ocorreria maior solubilização dos compostos em CO₂ supercrítico, e/ou seriam solubilizados outros compostos. As áreas de alguns picos foram maiores, quando considerado tempo de equilíbrio igual a 15 h (2-propanona, 1-(acetiloxi) e 4-vinil-guaiacol), mas como estes valores foram considerados próximos aos valores obtidos

para o tempo de 10 h, pode-se considerar, que neste período (entre 10 e 15 h) já tenha ocorrido o equilíbrio entre a fração aromática do café e o CO₂ supercrítico.

Tabela 6.2. Tempo de equilíbrio entre o CO₂ e alguns compostos aromáticos do café.

	Composto	Estrutura	Fórmula	PM	Tempo de retenção (min)/Área (%)		
					5h	10h	15h
1	2-furanometanol		C ₅ H ₆ O ₂	98	6,75/8,65	6,83/14,02	6,79/11,18
2	2-propanona, 1-(acetiloxi)		C ₅ H ₈ O ₃	116	7,13/0,81	7,19/0,98	7,13/1,59
3	dihidro, 2 (3H) furanona		C ₄ H ₆ O ₂	86	9,17/2,37	9,27/4,22	9,23/2,79
4	furanometanol, acetato		C ₇ H ₈ O ₃	140	14,52/1,56	14,39/2,55	14,39/1,65
5	4-vinil-guaiacol		C ₉ H ₁₀ O ₂	150	27,00/1,10	27,00/1,11	27,00/1,32

Condições da análise por GC/MS: Coluna HP Ultra 2 (25mx0,2mmx0,33µm), Temperatura inicial de 50°C com gradiente de: 1°C/min até 60°C/1min, 10°C/min até 200°C/1min, 5°C/min até 300°C/5min. Temperatura do injetor: 200°C. Temperatura do detector: 250°C. Split: 1:50. Pressão: 15psi.

Para ambos os tempos de extração (Tabela 6.2.), ocorreu a solubilização da fração lipídica do café pelo CO₂ supercrítico e até mesmo da cafeína, mas o enfoque deste trabalho está direcionado somente ao estudo da solubilidade de alguns compostos constituintes do aroma, portanto não serão determinados a solubilidade nem tão pouco estudado o comportamento dos ácidos graxos e da cafeína frente ao CO₂ supercrítico, pois o comportamento desta classe de compostos já está muito bem discutido na literatura, enquanto que não há estudos que relatam o comportamento termodinâmico da fração aromática do café.

Estando definido um tempo de equilíbrio de 10 h, foi dado início à obtenção dos dados experimentais para o cálculo da solubilidade.

6.2.4. EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DO ÓLEO AROMÁTICO DE CAFÉ TORRADO

Foi observado que as condições operacionais (P e T) empregadas na extração supercrítica do óleo aromático de café torrado influenciam no valor do rendimento. Os resultados estatísticos (*Capítulo 4*) mostram que a faixa de pressão empregada foi ótima para um melhor rendimento da extração. Já com relação à temperatura observou-se que, dentro da faixa estudada para esta variável, menores temperaturas aumentaram o rendimento. Considerando estes resultados, foram empregadas nesta fase do experimento as seguintes condições operacionais: P (250, 275 e 300 bar), a mesma faixa empregada anteriormente; T (40, 45, 50, 55, 60, 65 e 70°C).

Com base nestas considerações foi feito um planejamento experimental aleatório (Tabela 6.3.), definindo as condições operacionais empregadas em cada experimento. Para cada valor de P foram empregados 7 valores para a variável T, assim pode-se ter como resultado uma curva isobárica com 7 pontos experimentais da solubilidade dos componentes.

6.2.5. ESCOLHA DOS COMPOSTOS AROMÁTICOS PARA CÁLCULO DA SOLUBILIDADE

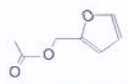
Os extratos de óleo aromático de café torrado, obtidos após 10h em equilíbrio em CO₂ supercrítico nas condições apresentadas na Tabela 6.3., coletados em acetato de etila, foram analisados por GC/MS, e foram escolhidos os componentes da fração aromática, em maior abundância, para representar a mistura dos componentes aromáticos do óleo de café e seu comportamento em CO₂ supercrítico. A Figura 6.3. apresenta o cromatograma de uma das amostras de óleo aromático de café solubilizado em CO₂ supercrítico e na Figura 6.4. têm-se o cromatograma da mesma amostra acrescida com uma concentração conhecida dos compostos puros para confirmação da identidade destas substâncias, previamente identificadas por espectrometria de massas. Além da comparação dos espectros a identificação pode ser feita comparando-se o tempo de retenção do padrão com o tempo de retenção do mesmo componente na amostra (Tabela 6.4.).

Tabela 6.3. Planejamento experimental aleatório para a extração do óleo de café torrado com CO₂ supercrítico para o cálculo da solubilidade de alguns componentes da fração aromática.

Experimento	Ensaio aleatório	T (°C)	P (bar)	Peso do café no extrator (g)
1	15	40	300	17,9019
2	7	70	250	17,9726
3	12	60	275	17,9526
4	6	65	250	17,8200
5	13	65	275	17,4598
6	20	65	300	17,8482
7	4	55	250	18,4436
8	19	60	300	18,2488
9	5	60	250	17,9750
10	21	70	300	17,6467
11	10	50	275	18,4203
12	17	50	300	17,6307
13	9	45	275	17,4928
14	8	40	275	18,1890
15	11	55	275	18,8365
16	3	50	250	18,1645
17	16	45	300	17,7124
18	1	40	250	17,6519
19	18	55	300	17,3253
20	2	45	250	17,2394
21	14	70	275	17,5652
22	13	65	275	17,7947
23	14	70	275	17,5148
24	11	55	275	17,3488
25	21	70	300	17,3566
26	3	50	250	17,8929
27	16	45	300	17,6720
28	6	65	250	18,1497
29	19	60	300	17,9557
30	20	65	300	17,7305
31	9	45	275	17,4893
32	5	60	250	17,7793
33	4	55	250	18,0225
34	15	40	300	17,2537
35	18	55	300	18,3979
36	10	50	275	18,3399
37	2	45	250	17,7380
38	8	40	275	18,4423
39	1	40	250	17,9650
40	12	60	275	17,9530
41	17	50	300	18,2744
42	7	70	250	18,0062

Experimentos 22 até 42 → duplicatas

Tabela 6.4. Componentes escolhidos para representar a fração aromática do óleo de café.

Pico	Componente	Estrutura	Fórmula	PM	tr (min) Figura 5.3.	tr'(min) Figura 5.4.
1	2-metilpirazina		C ₅ H ₆ N ₂	94,11	5,20	5,15
2	álcool furfurílico (2-furanometanol)		C ₅ H ₆ O ₂	98,10	6,66	6,62
3	2,5-dimetilpirazina		C ₆ H ₈ N ₂	108,14	8,62	8,53
4	γ-butirolactona (Dihidro, 2 (3H) furanona)		C ₄ H ₆ O ₂	86,09	9,05	9,06
5	acetato de furfurila (furanometanol, acetato)		C ₇ H ₈ O ₃	140,14	13,90	13,86

Condições da análise por GC/MS: Coluna HP Ultra 2 (25mx0,2mmx0,33μm), Temperatura inicial de 50°C com gradiente de: 1°C/min até 60°C/1min, 10°C/min até 200°C/1min, 5°C/min até 300°C/5min. Temperatura do injetor: 200°C. Temperatura do detector: 250°C. Split: 1:50. Pressão: 15psi.

Os componentes da fração aromática escolhidos para compor a mistura que irá representar a solubilidade desta fração em CO₂ supercrítico, foram: 2-metilpirazina, álcool furfurílico, 2,5-dimetilpirazina, γ-butirolactona e acetato de furfurila, correspondentes aos picos cromatográficos 1, 2, 3, 4 e 5 respectivamente nas Figuras 6.3. e 6.4.

Observando as Figuras 6.3. e 6.4. e a Tabela 6.4. é possível concluir a veracidade dos componentes aromáticos escolhidos. Os espectros de massas de cada um destes compostos juntamente com a comparação bibliográfica do espectro mais provável, seguem no Apêndice 6A.

Muitos componentes apresentam, individualmente, influência no sabor do café. Por terem um sabor característico em níveis apropriados, o sabor do café muitas vezes é dependente da concentração destes componentes na bebida. Alguns componentes caracterizam o verdadeiro sabor do café e um número deles tem sido descritos como tendo um impacto característico no sabor da bebida. Mas o mais provável é que o verdadeiro sabor de café é proveniente de uma mistura destes componentes aromáticos, o que até o presente momento é ainda desconhecido (Morton & Macleod, 1986).

Dentre os componentes escolhidos para representar a fração aromática de óleo de café torrado, solúvel em CO₂ supercrítico têm-se pirazinas (2-metilpirazina, 2,5-

dimetilpirazina) e derivados de furano (álcool furfurílico, γ -butirolactona e acetato de furfurila).

Segundo Clarke e Macrae (1985), as pirazinas são provenientes da degradação de Strecker, que envolve a reação de um aminoácido com α -dicarbonila, resultando na sua decarboxilação e transaminação para um aldeído com um átomo de carbono a menos. As aminocetonas formadas a partir da carbonila podem reagir para formar uma pirazina ou um oxazol. As pirazinas são compostos abundantes no aroma de café, sendo que até o presente momento foram detectados 81 componentes com anel pirazina em sua estrutura. Segundo Koehler *et al.* (1969) as pirazinas mais abundantes no aroma de café são as metil e dimetilpirazinas.

Os compostos aromáticos de café derivados de furano são os principais produtos da decomposição dos monos e polissacarídeos durante a torração. Durante a pirólise da glicose as reações predominantes são enolização, desidratação e fissão, sendo os mecanismos envolvidos nestas reações similares à reação de Maillard. Os furanos são numerosos no aroma de café, incluindo aldeídos, cetonas, ésteres, álcoois, ácidos, etc. São também encontrados em combinação com heterociclos como pirazinas e pirróis. Álcool furfurílico tem particular importância no aroma de café quando submetido à torração escura, quando está presente em alta concentração. É um componente responsável pelo amargor na bebida e pelo aroma de “torrado”, característico do café (Clarke e Macrae, 1985).

De Maria *et al.* (1995) estudaram os componentes voláteis formados em duas frações torradas obtidas do café verde. A primeira fração continha predominantemente polissacarídeos e proteínas e a segunda continha os lipídios totais dos grãos verdes. Como resultados, apresentaram que arabinogalactana é o polissacarídeo principal envolvido na formação dos derivados de furano presentes no café torrado e que os aminoácidos ligados às proteínas são precursores importantes de pirazinas. A composição aromática identificada na primeira fração contém metilpirazina em alta concentração e álcool furfurílico em baixa concentração.

Abundance

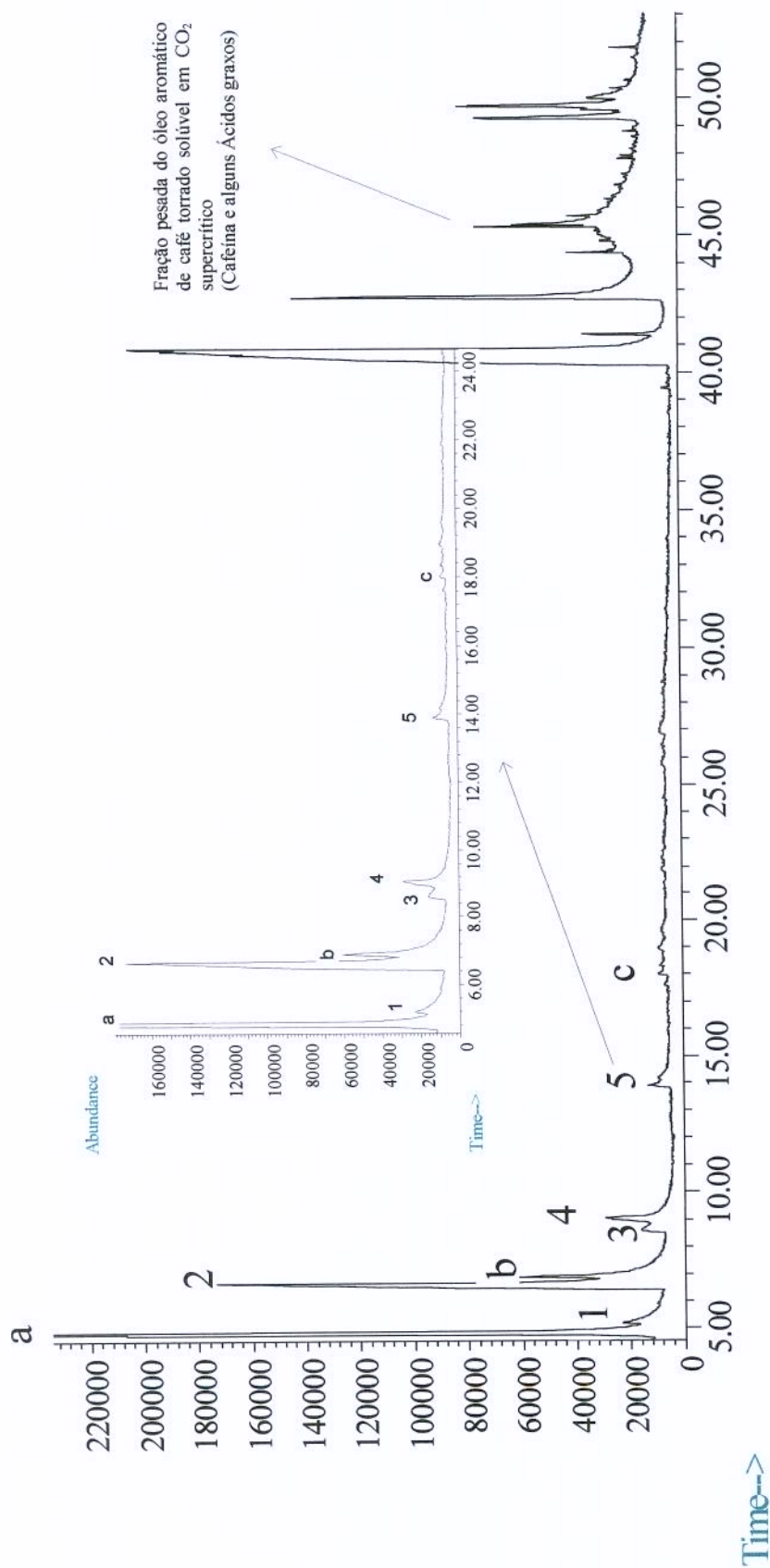


Figura 6.3. Perfil cromatográfico referente a uma das amostras de óleo aromático de café torrado solubilizado em CO₂ Supercrítico (a: contaminante do solvente; b: 2-propanona, 1-(acetiloxi); c: guaiacol)

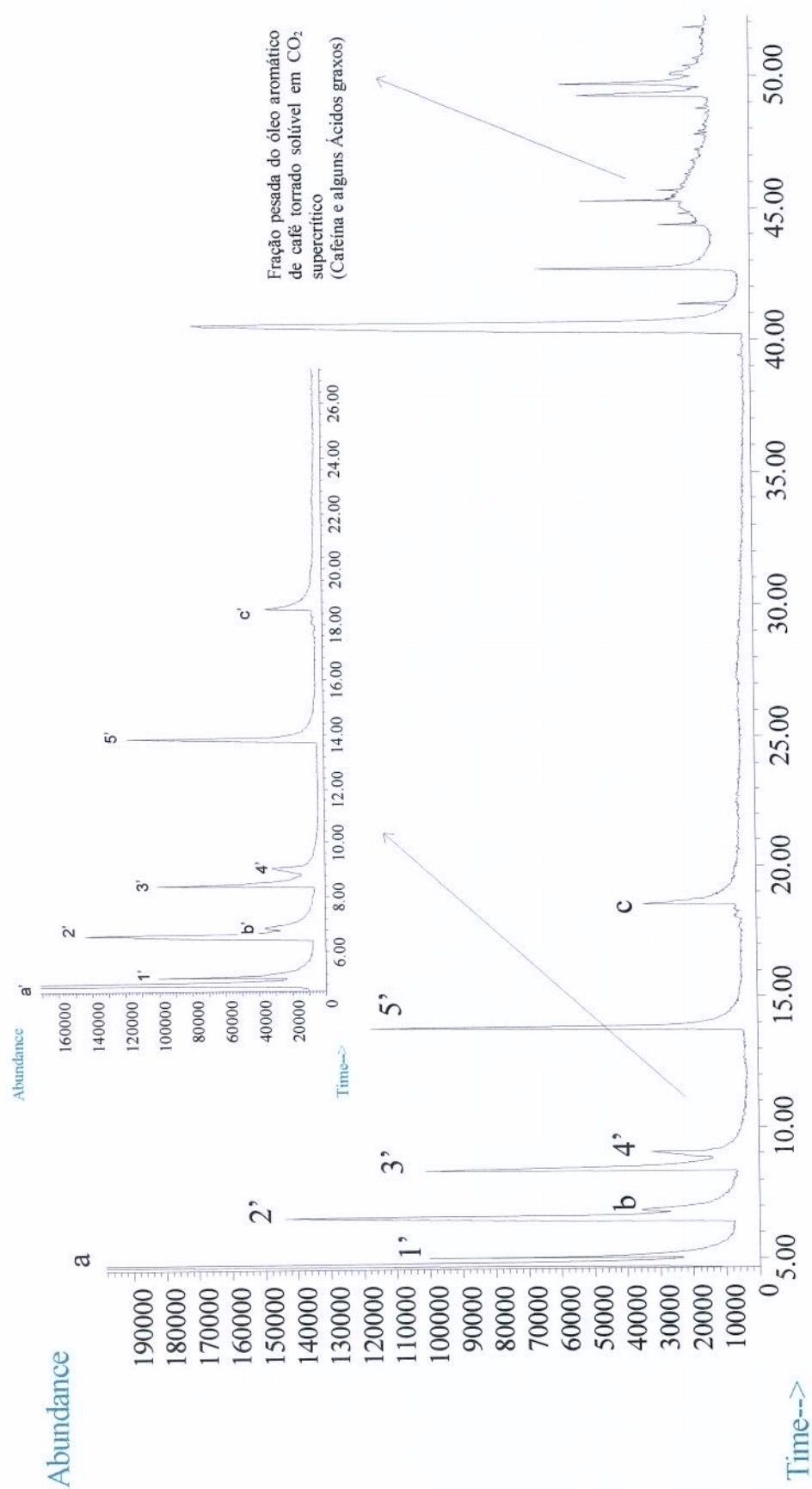


Figura 6.4. Perfil cromatográfico referente a uma das amostras de óleo aromático de café torrado solubilizado em CO₂ Supercrítico, acrescida de componentes puros (a: contaminante do solvente; b: 2-propanona, 1-(acetiloxi); c: guaiacol).

6.2.6. CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DOS COMPONENTES ESCOLHIDOS DA FRAÇÃO AROMÁTICA DO ÓLEO DE CAFÉ, SOLÚVEIS EM CO₂ SUPERCRÍTICO.

A concentração dos componentes foi determinada pelo emprego do método de quantificação por calibração externa. Este método compara a área do componente a ser quantificado na amostra com a área obtida deste mesmo componente em uma solução padrão com concentração conhecida. Dos cromatogramas obtidos, elaborou-se um gráfico que relaciona as áreas obtidas para cada componente com sua concentração na solução padrão (Figura 6.6.). Utilizando-se estes gráficos, foi possível calcular a concentração destas substâncias nas amostras. Este método é sensível a erros de injeção das soluções padrões e das amostras; o método mais indicado seria o de padronização interna, mas a fração aromática do óleo de café possui muitos componentes e seria difícil encontrar um padrão interno adequado, visto que o padrão escolhido poderia estar presente na amostra.

O cromatograma da mistura equimolar padrão (15mMolar) é apresentado na Figura 6.5. Com a área dos picos cromatográficos relacionadas à concentração dos componentes na mistura padrão foi possível construir a curva de calibração com concentrações variando de 1,0 a 25 mMolar, cuja concentração em massa é apresentada na Tabela 6.5.

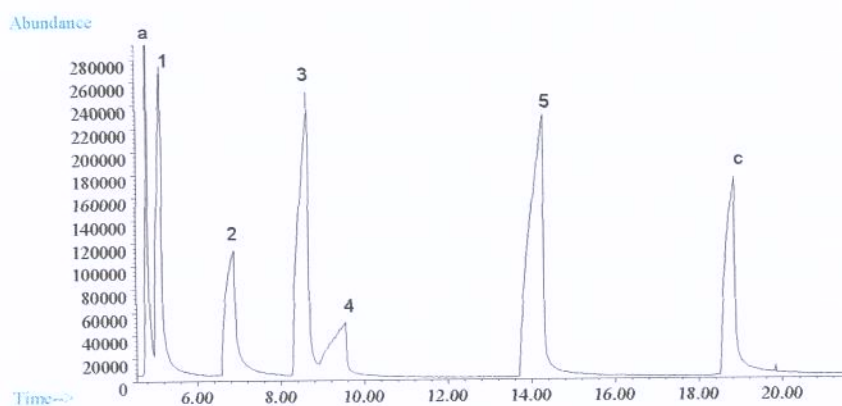


Figura 6.5. Perfil cromatográfico dos componentes que constituem a mistura padrão (1: 2-metilpirazina; 2: álcool furfurílico ; 3: 2,5-dimetilpirazina; 4: γ -butirolactona; 5: acetato de furfurila; a: contaminante do solvente; c: guaiacol).

Com os resultados obtidos foram elaborados os gráficos de calibração; estes pontos ajustados linearmente deram origem à equação em função da área dos picos e da concentração dos componentes padrões. O resultado das curvas obtidas é exemplificado na Figura 6.6. Conhecendo-se a área destes componentes na amostra de óleo aromático de café solúvel em CO₂ supercrítico e a equação que relaciona área dos picos com a concentração de cada componente, foi possível calcular a massa para cada um dos componentes escolhidos. É importante ressaltar que para cada dia de trabalho foi construída uma curva de calibração externa minimizando assim o erro experimental devido à instabilidade do equipamento de GC/MS.

Os valores obtidos no cálculo da concentração para cada um destes compostos, presentes no extrato de óleo aromático de café solúvel em CO₂ supercrítico obtidos para os 42 experimentos (Tabela 6.3.), são apresentados na Tabela 6.6. A concentração (x) corresponde ao valor de cada um destes componentes, em gramas (g) pelo volume total da solução (2mL), solução esta composta pelos componentes solúveis em CO₂ supercrítico diluídos em acetato de etila.

A injeção de amostras em duplicatas não foi feita para todos os experimentos, pois seria inviável devido ao elevado número (42 experimentos) e tempo de injeção que é de 56 min. em cada corrida cromatográfica. No entanto, visando verificar os erros de injeção para cada componente presente na amostra, alguns dos experimentos que foram realizados em duplicatas e seus respectivos desvios são apresentados na Tabela 6.7.

O erro experimental para uma mesma amostra variou de componente para componente (Tabela 6.7.). Por exemplo a amostra referente ao experimento 4 apresenta um erro experimental de 0,86% para o álcool furfurílico e 4,97% para a γ -butirolactona. A variação da sensibilidade do equipamento de GC/MS diminui quando se analisam amostras cujos componentes apresentam-se em concentrações muito baixas. Além disso pode-se considerar também os erros experimentais de injeção, pois as áreas dos mesmos componentes, de uma mesma amostra, em diferentes injeções, pode variar podendo ocorrer portanto, uma variação na percentagem dos erros experimentais.

Tabela 6.5. Concentração dos componentes presentes na mistura padrão para as duas etapas de análise (1ª etapa: Primeiros 21 experimentos e 2ª etapa: 21 experimentos restantes)

Compostos	Concentração (mMolar)	Concentração (1ª etapa*) (gsoluto/mLsolução)	Concentração (2ª etapa) (gsoluto/mLsolução)
2-Metilpirazina	1,0	9,34 E-05	1,09 E-04
	2,5	2,34 E-04	2,73 E-04
	5,0	4,67 E-04	5,45 E-04
	10,0	9,34 E-04	1,09 E-03
	15,0	1,40 E-03	1,64 E-03
	20,0	1,87 E-03	2,18 E-03
	25,0	2,34 E-03	2,73 E-03
Álcool furfurílico (2-Furanmetanol)	1,0	9,91 E-5	1,11 E-04
	2,5	2,48 E-04	2,78 E-04
	5,0	4,96 E-04	5,57 E-04
	10,0	9,91 E-04	1,11 E-03
	15,0	1,49 E-03	1,67 E-03
	20,0	1,98 E-03	2,23 E-03
	25,0	2,48 E-03	2,78 E-03
2,5-Dimetilpirazina	1,0	1,07 E-04	1,15 E-04
	2,5	2,67 E-04	2,88 E-04
	5,0	5,33 E-04	5,76 E-04
	10,0	1,07 E-03	1,15 E-03
	15,0	1,60 E-03	1,73 E-03
	20,0	2,13 E-03	2,30 E-03
	25,0	2,67 E-03	2,88 E-03
γ -Butirolactona (Dihidro, 2 (3H) furanona)	1,0	8,90 E-05	9,46 E-05
	2,5	2,22 E-04	2,37 E-04
	5,0	4,45 E-04	4,73 E-04
	10,0	8,90 E-04	9,46 E-04
	15,0	1,34 E-03	1,42 E-03
	20,0	1,78 E-03	1,89 E-03
	25,0	2,22 E-03	2,37 E-03
Acetato de furfurila (Furanmetanol, acetato)	1,0	1,42 E-04	1,43 E-04
	2,5	3,54 E-04	3,58 E-04
	5,0	7,08 E-04	7,17 E-04
	10,0	1,42 E-03	1,43 E-03
	15,0	2,13 E-03	2,15 E-03
	20,0	2,83 E-03	2,87 E-03
	25,0	3,54 E-03	3,58 E-03

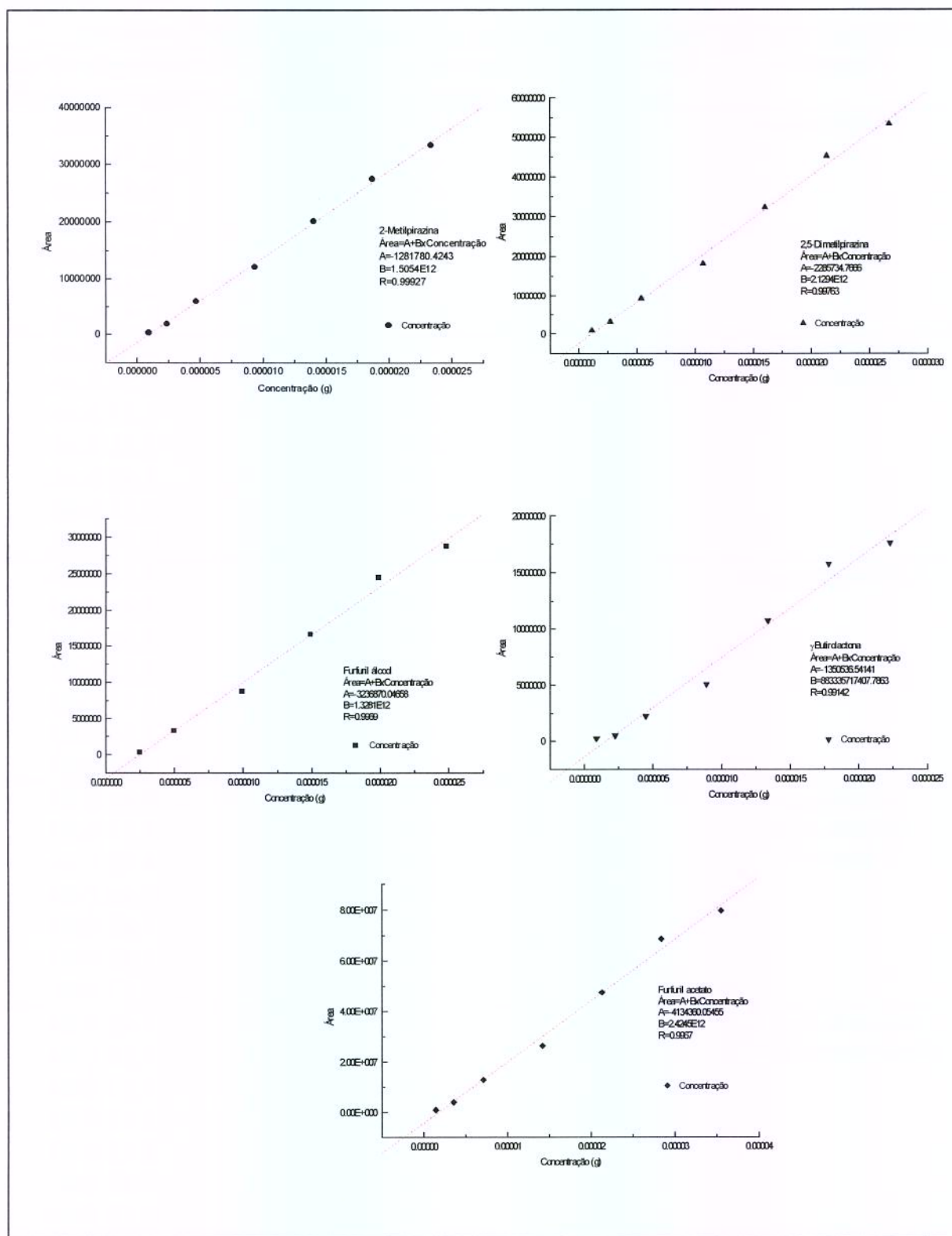


Figura 6.6. Diagramas de Calibração Externa

Tabela 6.6. Concentração dos componentes escolhidos no óleo de café torrado solúvel em CO₂ supercrítico. A concentração é fornecida em g de soluto/2mL de solução.

Exp.	T (°C)	P (bar)	2- metilpirazina (g/2mL)	álcool furfurílico (g/2mL)	2,5- dimetilpirazina (g/2mL)	γ- butrolactona (g/2mL)	acetato de furfurila (g/2mL)
1	40	250	1,2559E-04	1,7478E-03	6,1630E-05	6,2620E-04	1,4575E-04
2	45	250	7,2620E-05	1,4516E-03	6,1099E-05	4,9096E-04	1,2480E-04
3	50	250	8,7010E-05	1,6752E-03	8,2037E-05	6,9019E-04	2,2639E-04
4	55	250	1,8047E-04	1,6066E-03	2,2984E-04	4,7396E-04	3,5273E-04
5	60	250	-	1,8936E-03	-	5,6252E-04	3,6162E-04
6	65	250	-	1,3498E-03	2,2577E-04	4,6867E-04	3,6343E-04
7	70	250	-	1,2431E-03	2,2688E-04	4,2904E-04	3,5440E-04
8	40	275	8,7797E-05	1,4340E-03	5,6207E-05	4,9692E-04	1,1048E-04
9	45	275	1,0906E-04	1,7769E-03	6,7905E-05	6,1761E-04	2,1660E-04
10	50	275	3,9667E-04	3,9430E-03	5,3438E-04	1,5436E-03	3,9196E-04
11	55	275	1,2431E-04	2,1210E-03	8,9164E-05	8,8421E-04	2,1438E-04
12	60	275	-	1,4460E-03	2,2683E-04	4,9325E-04	3,6756E-04
13	65	275	1,7630E-04	1,4321E-03	2,3183E-04	4,3420E-04	3,6470E-04
14	70	275	5,0519E-05	1,1485E-03	4,2501E-05	4,1975E-04	8,8988E-05
15	40	300	-	9,5103E-04	2,2360E-04	3,7968E-04	-
16	45	300	1,1759E-04	2,0728E-03	9,1163E-05	7,7529E-04	2,1654E-04
17	50	300	2,5114E-04	1,9059E-03	1,8120E-04	7,9499E-04	3,7176E-04
18	55	300	2,3443E-04	1,6424E-03	2,3140E-04	6,1784E-04	3,5521E-04
19	60	300	-	1,4868E-03	6,2063E-05	4,7643E-04	1,9644E-04
20	65	300	1,0576E-04	1,7815E-03	7,5450E-05	6,2367E-04	1,0813E-04
21	70	300	-	1,7060E-03	2,1482E-04	6,5923E-04	3,4431E-04
1	40	250	1,2740E-04	1,8377E-03	6,5133E-05	3,1635E-04	1,9866E-04
2	45	250	1,2766E-04	1,7030E-03	8,2018E-05	3,4636E-04	2,0439E-04
3	50	250	1,3454E-04	1,8137E-03	6,6853E-05	4,8454E-04	2,2339E-04
4	55	250	1,3867E-04	1,6840E-03	8,8394E-05	4,7339E-04	2,3729E-04
5	60	250	1,1914E-04	1,9267E-03	8,1164E-05	3,4816E-04	2,2565E-04
6	65	250	1,2321E-04	1,9295E-03	9,2453E-05	3,9333E-04	2,2007E-04
7	70	250	1,2065E-04	1,9540E-03	9,4427E-05	4,5520E-04	1,7755E-04
8	40	275	1,4092E-04	1,8645E-03	1,0387E-04	4,9386E-04	2,2935E-04
9	45	275	-	1,7065E-03	-	7,4758E-04	-
10	50	275	5,9748E-04	4,0699E-03	2,5060E-04	9,3723E-04	2,7678E-04
11	55	275	1,4690E-04	1,9471E-03	1,0831E-04	8,9564E-04	2,3917E-04
12	60	275	1,4346E-04	2,0529E-03	1,0643E-04	4,6235E-04	2,0723E-04
13	65	275	-	1,8098E-03	9,1159E-05	3,8636E-04	2,0558E-04
14	70	275	-	-	-	7,7655E-04	2,1203E-04
15	40	300	1,3907E-04	2,0690E-03	1,0422E-04	3,0988E-04	1,9717E-04
16	45	300	1,4242E-04	1,9048E-03	1,1376E-04	8,0084E-04	2,1546E-04
17	50	300	1,7783E-04	3,4061E-03	1,9543E-04	9,2246E-04	3,1814E-04
18	55	300	1,5473E-04	2,2039E-03	1,4009E-04	6,5764E-04	2,6031E-04
19	60	300	1,5620E-04	2,5230E-03	9,9803E-05	4,8576E-04	2,1215E-04
20	65	300	1,2823E-04	1,6632E-03	9,1889E-05	4,6687E-04	1,9695E-04
21	70	300	-	1,7483E-03	9,0168E-05	3,8652E-04	1,9517E-04

(-) Amostras em concentrações não perceptíveis na análise de GC/MS.

Tabela 6.7. Cálculo da concentração de alguns dos componentes escolhidos no aroma do óleo de café torrado, em duplicatas para averiguação do erro experimental de injeção.

Exp.	T (°C)	P (bar)	Componente	Injeção	tr (min)	Concentração (g soluto/ 2μL solução)	Média (g soluto/ 2μL solução)	Desvio Padrão (σ)	Erro (%)
4	55	250	álcool furfurílico	1 ^a	6,53	1,6165E-06	1,6066E-06	1,3891E-08	0,86
				2 ^a	6,48	1,5968E-06			
			2,5-dimetilpirazina	1 ^a	8,58	2,3209E-07	2,2984E-07	3,1896E-09	1,38
				2 ^a	8,58	2,2758E-07			
			γ-butirolactona	1 ^a	8,91	4,7396E-07	4,5786E-07	2,277E-08	4,97
				2 ^a	8,88	4,4176E-07			
6	65	250	álcool furfurílico	1 ^a	6,53	1,3898E-06	1,3698E-06	2,8283E-08	2,06
				2 ^a	6,54	1,3498E-06			
			2,5-dimetilpirazina	1 ^a	8,54	2,2373E-07	2,2577E-07	2,8826E-09	1,28
				2 ^a	8,57	2,2781E-07			
			γ-butirolactona	1 ^a	8,89	4,8793E-07	4,6867E-07	2,7243E-08	5,81
				2 ^a	8,91	4,4940E-07			
11	55	275	álcool furfurílico	1 ^a	6,61	2,1210E-06	2,1204E-06	8,4097E-10	0,04
				2 ^a	6,65	2,1198E-06			
			2,5-dimetilpirazina	1 ^a	8,59	8,9164E-08	8,5862E-08	4,6701E-09	5,44
				2 ^a	8,62	8,2560E-08			
			γ-butirolactona	1 ^a	8,98	8,8421E-07	8,2972E-07	7,7063E-08	9,28
				2 ^a	9,04	7,7523E-07			
13	65	275	acetato de furfurila	1 ^a	13,88	2,1438E-07	2,2033E-07	8,4192E-09	3,82
				2 ^a	13,88	2,2628E-07			
			álcool furfurílico	1 ^a	6,52	1,5392E-06	1,4321E-06	1,5158E-07	10,58
				2 ^a	6,44	1,3249E-06			
			γ-butirolactona	1 ^a	8,89	4,2638E-07	4,3029E-07	5,5285E-09	1,28
				2 ^a	8,82	4,3420E-07			
			acetato de furfurila	1 ^a	13,77	3,5623E-07	3,5572E-07	7,2507E-10	0,20
				2 ^a	13,81	3,5520E-07			

Tabela 6.7. Continuação

Exp.	T (°C)	P (bar)	Componente	Injeção	tr (min)	Concentração (g soluto/ 2µL solução)	Média (g soluto/ 2µL solução)	Desvio Padrão (σ)	Erro (%)
17	50	300	2-metilpirazina	1 ^a	5,10	2,7874E-07	2,6494E-07	1,9512E-08	7,36
				2 ^a	5,12	2,5114E-07			
			álcool furfurílico	1 ^a	6,63	1,7947E-06	1,9059E-06	1,5728E-07	8,25
				2 ^a	6,67	2,0171E-06			
			γ-butirolactona	1 ^a	8,96	5,9439E-07	6,1026E-07	2,2445E-08	3,68
				2 ^a	8,99	6,2613E-07			
20	65	300	2-metilpirazina	1 ^a	5,20	1,0576E-07	1,1367E-07	1,1193E-08	9,84
				2 ^a	5,20	1,2159E-07			
			álcool furfurílico	1 ^a	6,65	1,7815E-06	1,8784E-06	1,3713E-07	7,30
				2 ^a	6,66	1,9754E-06			
			2,5-dimetilpirazina	1 ^a	8,64	7,5450E-08	7,8403E-08	4,1773E-09	5,32
				2 ^a	8,62	8,1357E-08			
			γ-butirolactona	1 ^a	9,04	6,3267E-07	6,3521E-07	3,5968E-09	0,56
				2 ^a	9,05	6,3775E-07			
			acetato de furfurila	1 ^a	13,92	1,0813E-07	1,1381E-07	8,0301E-09	7,05
				2 ^a	13,90	1,1949E-07			

$$\text{Erro}(\%) = \frac{|\sigma|}{\text{Média}} \times 100$$

6.2.7. CÁLCULO DA SOLUBILIDADE DOS COMPONENTES DA FRAÇÃO AROMÁTICA DO ÓLEO DE CAFÉ, SOLÚVEIS EM CO₂ SUPERCRÍTICO.

A solubilidade dos componentes da fração aromática do óleo de café em CO₂ supercrítico foi calculada a partir da equação [6.1] que está diretamente relacionada com a massa total de cada um destes componentes no extrato obtido para cada experimento (Tabela 6.6.).

$$S = \frac{x}{V \cdot \rho_{\text{CO}_2}} \quad [6.1]$$

Onde: S = Solubilidade (gsoluto/gCO₂)

x = Massa dos componentes (g soluto)

V = Volume do coletor (15,9mL)

ρ = Densidade do CO₂ (gCO₂/mL)

Para o cálculo da solubilidade, foi necessário conhecer a densidade do CO₂ (ρ) em todas as condições operacionais de pressão e temperatura (Tabela 6.8.). Esta propriedade foi calculada a partir da equação de Huang *et al.* (1985) utilizando o programa “DCO21.for”, desenvolvido por Silva, 1999, e as equações empregadas para o cálculo da densidade neste programa são apresentadas no Anexo 6A. A densidade do CO₂ foi a utilizada no cálculo da solubilidade considerando que a massa do soluto (do óleo aromático de café) seja insignificante ao ponto de alterar a densidade do solvente. A densidade do CO₂ nos fornece a massa do mesmo contida no coletor (15,9 mL) para cada condição de pressão e temperatura.

Os resultados dos cálculos para solubilidade dos componentes 2-metilpirazina, álcool furfurílico, 2,5-dimetilpirazina, γ -butirolactona e acetato de furfurila, nas diferentes condições operacionais são apresentados nas Tabelas 6.9., 6.10., 6.11., 6.12. e 6.13. respectivamente. Os resultados são apresentados divididos em duas etapas: a 1ª etapa se refere ao valor da solubilidade do respectivo componente na primeira fase experimental

(21 experimentos) e a 2^a etapa ao valor da solubilidade destes componentes na segunda fase. A partir destes dados foram obtidos a média, desvio e o erro experimental para cada um dos experimentos.

Tabela 6.8. Densidade do CO₂ supercrítico nas diferentes condições operacionais de P e T.

Experimento	T (°C)	P (bar)	ρ CO₂ (g/mL)
1	40	250	0,8802
2	45	250	0,8578
3	50	250	0,8348
4	55	250	0,8112
5	60	250	0,7870
6	65	250	0,7623
7	70	250	0,7373
8	40	275	0,8961
9	45	275	0,8753
10	50	275	0,8540
11	55	275	0,8322
12	60	275	0,8101
13	65	275	0,7876
14	70	275	0,7648
15	40	300	0,9103
16	45	300	0,8907
17	50	300	0,8708
18	55	300	0,8505
19	60	300	0,8300
20	65	300	0,8091
21	70	300	0,7880

6.3. RESULTADOS

Inicialmente foram discutidos os valores dos erros experimentais obtidos com relação aos valores de solubilidade calculados experimentalmente, os quais foram realizados em duas etapas distintas. Para o componente 2-metilpirazina (Tabela 6.9.) nota-se que o valor mínimo obtido no cálculo do erro experimental foi de 8,73% para $P = 250\text{bar}$ e $T = 40^\circ\text{C}$, e o erro máximo, 38,87% foi obtido quando $P = 250\text{bar}$ e $T = 45^\circ\text{C}$.

Para o componente álcool furfurílico (Tabela 6.10.) os valores dos erros experimentais calculados com relação ao desvio padrão das amostras coletas na 1ª e 2ª etapas foram de 1,22% para $P = 250\text{bar}$ e $T = 60^\circ\text{C}$ e 52,35% para $P = 300\text{bar}$ e $T = 40^\circ\text{C}$ representando os valores mínimos e máximos, respectivamente.

A variação entre os valores dos erros mínimo e máximo para o componente 2,5-dimetilpirazina (Tabela 6.11.) também foram discrepantes, sendo o valor mínimo de 2,09% ($P = 250\text{bar}$ e $T = 40^\circ\text{C}$) e o máximo de 62,86% ($P = 250\text{bar}$ e $T = 55^\circ\text{C}$). Especificamente para este componente foram obtidos os maiores erros experimentais.

Na Tabela 6.12. observa-se os valores de solubilidade calculados para o componente γ -butirolactona, cujos erros experimentais variam de 0,08% ($P = 250\text{bar}$ e $T = 55^\circ\text{C}$) e 46,49% ($P = 250\text{bar}$ e $T = 40^\circ\text{C}$).

O componente acetato de furfurila (assim como os demais componentes) também apresentou valores altos para o erro experimental cujo maior valor foi de 54,51% quando $P = 275\text{ bar}$ e $T = 45^\circ\text{C}$ e o menor foi de 0,35% quando $P = 300\text{bar}$ e $T = 45^\circ\text{C}$.

Foi observado que a solubilidade destes componentes tiveram uma variação apreciável em algumas condições experimentais, mas aparentemente não há como relacionar diretamente o erro experimental com estas condições, visto que para um determinado componente são observados altos valores para o erro experimental em uma determinada condição de pressão e temperatura que não é observada para o outro. O que nota-se é que quanto maior a solubilidade de um dado componente em CO_2 supercrítico menor o erro experimental, como exemplo pode-se comparar os valores da solubilidade do álcool furfurílico (Tabela 6.10.) com os demais componentes (Tabela 6.9., 6.11., 6.12. e 6.13.).

Tabela 6.9. Solubilidade de 2-metilpirazina em CO₂ supercrítico.

Experimento	Etapa	Solubilidade (gsoluto/gCO ₂)	Média	Desvio Padrão	Desvio Médio	Erro (%)
1	1 ^a	8,0453E-06	8,5744E-06	7,4826E-07	5,2910E-07	8,73
	2 ^a	9,1035E-06				
2	1 ^a	5,3244E-06	7,3422E-06	2,8535E-06	2,0178E-06	38,87
	2 ^a	9,3599E-06				
3	1 ^a	6,5553E-06	8,3457E-06	2,5319E-06	1,7904E-06	30,34
	2 ^a	1,0136E-05				
4	1 ^a	1,3992E-05	1,2372E-05	2,2917E-06	1,6205E-06	18,52
	2 ^a	1,0751E-05				
5	1 ^a	-	-	-	-	-
	2 ^a	9,5211E-06				
6	1 ^a	-	-	-	-	-
	2 ^a	1,0165E-05				
7	1 ^a	-	-	-	-	-
	2 ^a	1,0292E-05				
8	1 ^a	6,1622E-06	8,0265E-06	2,6364E-06	1,8643E-06	32,85
	2 ^a	9,8907E-06				
9	1 ^a	7,8365E-06	-	-	-	-
	2 ^a	-				
10	1 ^a	2,9213E-05	3,6608E-05	1,0457E-05	7,3945E-06	28,57
	2 ^a	4,4002E-05				
11	1 ^a	9,3941E-06	1,0248E-05	1,2070E-06	8,5345E-07	11,78
	2 ^a	1,1101E-05				
12	1 ^a	-	-	-	-	-
	2 ^a	1,1138E-05				
13	1 ^a	1,4079E-05	-	-	-	-
	2 ^a	-				
14	1 ^a	4,1546E-06	-	-	-	-
	2 ^a	-				
15	1 ^a	-	-	-	-	-
	2 ^a	9,6082E-06				
16	1 ^a	8,3027E-06	9,1794E-06	1,2398E-06	8,7665E-07	13,51
	2 ^a	1,0056E-05				
17	1 ^a	1,8138E-05	1,5491E-05	3,7441E-06	2,6475E-06	24,17
	2 ^a	1,2843E-05				
18	1 ^a	1,7335E-05	1,4388E-05	4,1677E-06	2,9470E-06	28,97
	2 ^a	1,1441E-05				
19	1 ^a	-	-	-	-	-
	2 ^a	1,1837E-05				
20	1 ^a	8,2210E-06	9,0943E-06	1,2350E-06	8,7330E-07	13,58
	2 ^a	9,9676E-06				
21	1 ^a	-	-	-	-	-
	2 ^a	-				

$$\text{Erro}(\%) = \frac{|\sigma|}{\text{Media}} \times 100$$

Tabela 6.10. Solubilidade de álcool furfurílico em CO₂ supercrítico.

Experimento	Etapa	Solubilidade (gsoluto/gCO ₂)	Média	Desvio Padrão	Desvio Médio	Erro (%)
1	1 ^a	1,2489E-04	1,2811E-04	4,5467E-06	3,2150E-06	3,55
	2 ^a	1,3132E-04				
2	1 ^a	1,0643E-04	1,1565E-04	1,3032E-05	9,2150E-06	11,27
	2 ^a	1,2486E-04				
3	1 ^a	1,2621E-04	1,3143E-04	7,3751E-06	5,2150E-06	5,61
	2 ^a	1,3664E-04				
4	1 ^a	1,2456E-04	1,2756E-04	4,2426E-06	3,0000E-06	3,33
	2 ^a	1,3056E-04				
5	1 ^a	1,5133E-04	1,5265E-04	1,8668E-06	1,3200E-06	1,22
	2 ^a	1,5397E-04				
6	1 ^a	1,1136E-04	1,3528E-04	3,3821E-05	2,3915E-05	25,00
	2 ^a	1,5919E-04				
7	1 ^a	1,0604E-04	1,3637E-04	4,2886E-05	3,0325E-05	31,45
	2 ^a	1,6669E-04				
8	1 ^a	1,0065E-04	1,1576E-04	2,1362E-05	1,5105E-05	18,45
	2 ^a	1,3086E-04				
9	1 ^a	1,2768E-04	1,2515E-04	3,5780E-06	2,5300E-06	2,86
	2 ^a	1,2262E-04				
10	1 ^a	2,9039E-04	2,9506E-04	6,6044E-06	4,6700E-06	2,24
	2 ^a	2,9973E-04				
11	1 ^a	1,6028E-04	1,5371E-04	9,2914E-06	6,5700E-06	6,04
	2 ^a	1,4714E-04				
12	1 ^a	1,1226E-04	1,3582E-04	3,3319E-05	2,3560E-05	24,53
	2 ^a	1,5938E-04				
13	1 ^a	1,1436E-04	1,2945E-04	2,1333E-05	1,5085E-05	16,48
	2 ^a	1,4453E-04				
14	1 ^a	9,4451E-05	-	-	-	-
	2 ^a	-				
15	1 ^a	6,5706E-05	1,0433E-04	5,4620E-05	3,8622E-05	52,35
	2 ^a	1,4295E-04				
16	1 ^a	1,4635E-04	1,4042E-04	8,3863E-06	5,9300E-06	5,97
	2 ^a	1,3449E-04				
17	1 ^a	1,3765E-04	1,9183E-04	7,6615E-05	5,4175E-05	39,94
	2 ^a	2,4600E-04				
18	1 ^a	1,2145E-04	1,4221E-04	2,9359E-05	2,0760E-05	20,64
	2 ^a	1,6297E-04				
19	1 ^a	1,1267E-04	1,5193E-04	5,5522E-05	3,9260E-05	36,54
	2 ^a	1,9119E-04				
20	1 ^a	1,3848E-04	1,3388E-04	6,5054E-06	4,6000E-06	4,86
	2 ^a	1,2928E-04				
21	1 ^a	1,3616E-04	1,3785E-04	2,3900E-06	1,6900E-06	1,73
	2 ^a	1,3954E-04				

$$\text{Erro}(\%) = \frac{|\sigma|}{\text{Media}} \times 100$$

Tabela 6.11. Solubilidade de 2,5-dimetilpirazina em CO₂ supercrítico.

Experimento	Etapa	Solubilidade (gsoluto/gCO ₂)	Média	Desvio Padrão	Desvio Médio	Erro (%)
1	1 ^a	4,5187E-06	4,5865E-06	9,5813E-08	6,7750E-08	2,09
	2 ^a	4,6542E-06				
2	1 ^a	4,6032E-06	5,3084E-06	9,9723E-07	7,0515E-07	18,79
	2 ^a	6,0135E-06				
3	1 ^a	5,8621E-06	5,4494E-06	5,8365E-07	4,1270E-07	10,71
	2 ^a	5,0367E-06				
4	1 ^a	1,7820E-05	1,2337E-05	7,7546E-06	5,4833E-06	62,86
	2 ^a	6,8534E-06				
5	1 ^a	-	-	-	-	-
	2 ^a	6,4862E-06				
6	1 ^a	1,8627E-05	1,3127E-05	7,7778E-06	5,4997E-06	59,25
	2 ^a	7,6276E-06				
7	1 ^a	1,9354E-05	1,3705E-05	7,9895E-06	5,6494E-06	58,30
	2 ^a	8,0552E-06				
8	1 ^a	3,9450E-06	5,6178E-06	2,3657E-06	1,6728E-06	42,11
	2 ^a	7,2906E-06				
9	1 ^a	4,8796E-06	-	-	-	-
	2 ^a	-				
10	1 ^a	3,9355E-05	3,2208E-05	1,0108E-05	7,1475E-06	31,38
	2 ^a	2,5060E-05				
11	1 ^a	6,7381E-06	7,4616E-06	1,0231E-06	7,2345E-07	13,71
	2 ^a	8,1850E-06				
12	1 ^a	1,7610E-05	1,2936E-05	6,6094E-06	4,6736E-06	51,09
	2 ^a	8,2629E-06				
13	1 ^a	1,8513E-05	1,2896E-05	7,9431E-06	5,6167E-06	61,59
	2 ^a	7,2797E-06				
14	1 ^a	3,4952E-06	-	-	-	-
	2 ^a	-				
15	1 ^a	1,5448E-05	1,1324E-05	5,8319E-06	4,1238E-06	51,50
	2 ^a	7,2005E-06				
16	1 ^a	6,4368E-06	7,2346E-06	1,1282E-06	7,9775E-07	15,59
	2 ^a	8,0323E-06				
17	1 ^a	1,3087E-05	1,3601E-05	7,2691E-07	5,1400E-07	5,34
	2 ^a	1,4115E-05				
18	1 ^a	1,7535E-05	1,3947E-05	5,0742E-06	3,5880E-06	36,38
	2 ^a	1,0359E-05				
19	1 ^a	4,5892E-06	6,0761E-06	2,1027E-06	1,4869E-06	34,61
	2 ^a	7,5629E-06				
20	1 ^a	5,8649E-06	6,5039E-06	9,0361E-07	6,3895E-07	13,89
	2 ^a	7,1428E-06				
21	1 ^a	1,7145E-05	1,2171E-05	7,0347E-06	4,9743E-06	57,80
	2 ^a	7,1965E-06				

$$\text{Erro}(\%) = \frac{|\sigma|}{\text{Media}} \times 100$$

Tabela 6.12. Solubilidade de γ -butirolactona em CO_2 supercrítico.

Experimento	Etapa	Solubilidade (g soluto/g CO_2)	Média	Desvio Padrão	Desvio Médio	Erro (%)
1	1 ^a	4,4746E-05	3,3676E-05	1,5656E-05	1,1071E-05	46,49
	2 ^a	2,2605E-05				
2	1 ^a	3,5997E-05	3,0696E-05	7,4967E-06	5,3010E-06	24,42
	2 ^a	2,5395E-05				
3	1 ^a	5,1998E-05	4,4252E-05	1,0955E-05	7,7465E-06	24,76
	2 ^a	3,6505E-05				
4	1 ^a	3,6747E-05	3,6725E-05	3,1113E-08	2,2000E-08	0,08
	2 ^a	3,6703E-05				
5	1 ^a	4,4954E-05	3,6389E-05	1,2113E-05	8,5655E-06	33,29
	2 ^a	2,7823E-05				
6	1 ^a	3,8666E-05	3,5559E-05	4,3947E-06	3,1075E-06	12,36
	2 ^a	3,2451E-05				
7	1 ^a	3,6600E-05	3,7716E-05	1,5776E-06	1,1155E-06	4,18
	2 ^a	3,8831E-05				
8	1 ^a	3,4877E-05	3,4770E-05	1,5203E-07	1,0750E-07	0,44
	2 ^a	3,4662E-05				
9	1 ^a	4,4379E-05	4,9049E-05	6,6037E-06	4,6695E-06	13,46
	2 ^a	5,3718E-05				
10	1 ^a	1,1368E-04	9,1352E-05	3,1577E-05	2,2328E-05	34,57
	2 ^a	6,9024E-05				
11	1 ^a	6,6820E-05	6,5030E-05	2,5321E-06	1,7905E-06	3,89
	2 ^a	6,3239E-05				
12	1 ^a	3,8294E-05	3,7095E-05	1,6963E-06	1,1995E-06	4,57
	2 ^a	3,5895E-05				
13	1 ^a	3,4674E-05	3,2764E-05	2,7011E-06	1,9100E-06	8,24
	2 ^a	3,0854E-05				
14	1 ^a	3,4520E-05	4,9191E-05	2,0748E-05	1,4671E-05	42,18
	2 ^a	6,3862E-05				
15	1 ^a	2,6232E-05	2,3821E-05	3,4104E-06	2,4115E-06	14,32
	2 ^a	2,1409E-05				
16	1 ^a	5,4741E-05	5,5643E-05	1,2756E-06	9,0200E-07	2,29
	2 ^a	5,6545E-05				
17	1 ^a	5,7416E-05	6,2020E-05	6,5103E-06	4,6035E-06	10,50
	2 ^a	6,6623E-05				
18	1 ^a	4,5686E-05	4,7158E-05	2,0810E-06	1,4715E-06	4,41
	2 ^a	4,8629E-05				
19	1 ^a	3,6103E-05	3,6457E-05	4,9992E-07	3,5350E-07	1,37
	2 ^a	3,6810E-05				
20	1 ^a	4,8479E-05	4,2385E-05	8,6182E-06	6,0940E-06	20,33
	2 ^a	3,6291E-05				
21	1 ^a	5,2614E-05	4,1732E-05	1,5390E-05	1,0883E-05	36,88
	2 ^a	3,0849E-05				

$$\text{Erro}(\%) = \frac{|\sigma|}{\text{Media}} \times 100$$

Tabela 6.13. Solubilidade de acetato de furfurila em CO₂ supercrítico.

Experimento	Etapa	Solubilidade (gsoluto/gCO ₂)	Média	Desvio Padrão	Desvio Médio	Erro (%)
1	1 ^a	1,0415E-05	1,2305E-05	2,6729E-06	1,8900E-06	21,72
	2 ^a	1,4195E-05				
2	1 ^a	9,1502E-06	1,2068E-05	4,1265E-06	2,9179E-06	34,19
	2 ^a	1,4986E-05				
3	1 ^a	1,7056E-05	1,7467E-05	5,8053E-07	4,1050E-07	3,32
	2 ^a	1,7877E-05				
4	1 ^a	2,7348E-05	2,2334E-05	7,0909E-06	5,0140E-06	31,75
	2 ^a	1,7320E-05				
5	1 ^a	2,8899E-05	3,1263E-05	3,3432E-06	2,3640E-06	10,69
	2 ^a	3,3627E-05				
6	1 ^a	3,1003E-05	2,4580E-05	9,0842E-06	6,4235E-06	36,96
	2 ^a	1,8156E-05				
7	1 ^a	2,9239E-05	2,2193E-05	9,9653E-06	7,0465E-06	44,90
	2 ^a	1,5146E-05				
8	1 ^a	7,7542E-06	1,1926E-05	5,8993E-06	4,1714E-06	49,47
	2 ^a	1,6097E-05				
9	1 ^a	1,5564E-05	2,5326E-05	1,3806E-05	9,7620E-06	54,51
	2 ^a	3,5088E-05				
10	1 ^a	2,8866E-05	3,2291E-05	4,8437E-06	3,4250E-06	15,00
	2 ^a	3,5716E-05				
11	1 ^a	1,6201E-05	1,7138E-05	1,3244E-06	9,3650E-07	7,73
	2 ^a	1,8074E-05				
12	1 ^a	2,8536E-05	2,2313E-05	8,8014E-06	6,2235E-06	39,45
	2 ^a	1,6089E-05				
13	1 ^a	2,9124E-05	2,2771E-05	8,9852E-06	6,3535E-06	39,46
	2 ^a	1,6417E-05				
14	1 ^a	7,3182E-06	1,0984E-05	5,1837E-06	3,6654E-06	47,19
	2 ^a	1,4649E-05				
15	1 ^a	-	-	-	-	-
	2 ^a	1,6215E-05				
16	1 ^a	1,5289E-05	1,5251E-05	5,3740E-08	3,8000E-08	0,35
	2 ^a	1,5213E-05				
17	1 ^a	2,6850E-05	2,4914E-05	2,7386E-06	1,9365E-06	10,99
	2 ^a	2,2977E-05				
18	1 ^a	2,6917E-05	2,3083E-05	5,4228E-06	3,8345E-06	23,49
	2 ^a	1,9248E-05				
19	1 ^a	1,4526E-05	1,5301E-05	1,0960E-06	7,7500E-07	7,16
	2 ^a	1,6076E-05				
20	1 ^a	8,4052E-06	1,1857E-05	4,8817E-06	3,4519E-06	41,17
	2 ^a	1,5309E-05				
21	1 ^a	2,7480E-05	2,1529E-05	8,4167E-06	5,9515E-06	39,10
	2 ^a	1,5577E-05				

$$\text{Erro}(\%) = \frac{|\sigma|}{\text{Media}} \times 100$$

Para que os valores de solubilidade calculados para os componentes escolhidos, 2-metilpirazina, álcool furfurílico, 2,5-dimetilpirazina, γ -butirolactona e acetato de furfurila possam ser melhor compreendidos e observados com respeito às condições experimentais de P e T optou-se pela representação em forma de diagramas.

Na Figura 6.7. são apresentados os dados de solubilidade do componente 2-metilpirazina nas três condições de pressão empregadas (250, 275 e 300bar) com variação da temperatura de 40 à 70°C. Os pontos representam os valores da solubilidade calculada para uma condição experimental nas duas etapas de extração. As linhas contínuas representam os valores da média entre os pontos experimentais da 1ª e 2ª etapas, e de um único ponto para situações onde não foi possível calcular a solubilidade nas duas etapas. Observe que os valores da solubilidade da 2-metilpirazina em CO₂ supercrítico é maior na região em que os valores de temperatura variam de 45 a 60°C independentemente do valor da pressão. Mas a maior solubilidade é obtida para pressão de 275bar ainda dentro desta faixa de temperatura, mais precisamente à 50°C. Nota-se que para 250 bar a solubilidade em CO₂ supercrítico aumenta com o aumento da temperatura até as proximidades de 55°C. À 60, 65 e 70°C não foi possível detectar a presença deste componente na amostra analisada referentes à 1ª etapa de extração, uma vez que a concentração do componente estava abaixo do limite de detecção do GC/MS. Observando o comportamento à 275 bar, é possível perceber um aumento da solubilidade com a temperatura até 50°C, mas que decai sensivelmente à 70°C. Este comportamento, que permanece quando a pressão operacional é de 300 bar, revela uma sensível diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura. O diagrama Figura 6B.1. (Apêndice 6B) mostra o comportamento dos experimentos com relação a pressão operacional, nota-se que a mesma tendência já constatada no estudo do rendimento da extração (*Capítulo 4*), onde a maior eficiência corresponde à pressão de 275 bar, foi observada para este caso. Nesta representação foi feito um simples ajuste polinomial com intuito de se observar melhor o comportamento de todos os pontos experimentais (1ª e 2ª etapas).

No diagrama da solubilidade para o álcool furfurílico (Figura 6.8.) também são representados todos os pontos obtidos para todas as condições operacionais de P e T. Observa-se que, em geral, a solubilidade é maior para a região de temperatura compreendida

entre 45 e 60°C independentemente do valor da pressão. No comportamento da solubilidade à 250bar observa-se um aumento com a elevação da temperatura até aproximadamente 60°C que continua sendo elevado até 70°C quando alguns pontos experimentais são considerados individualmente, o que não ocorre quando são considerados os valores médios que, mesmo apresentando alto desvio padrão mostram-se ser mais coerentes na representação do comportamento da solubilidade com o aumento da temperatura.

À 275 e 300bar o comportamento da solubilidade do álcool furfurílico foi semelhante ao ocorrido à 250bar, entretanto, observa-se que o decréscimo no valor ocorre por volta de 55°C. Observando o diagrama como um todo (Figura 6.8.) pode-se concluir que a solubilidade do álcool furfurílico presente no óleo aromático de café torrado é maior quando a condição operacional de pressão é de 275bar, seguido por 300 e 250bar respectivamente. Este comportamento também é semelhante para o componente 2-metilpirazina (Figura 6.7.). Na Figura 6B.2. (Apêndice 6B) nota-se os valores experimentais do componente álcool furfurílico frente a um ajuste polinomial simples que vem a confirmar o comportamento da solubilidade em função da temperatura, descrito anteriormente.

O comportamento da solubilidade para o componente 2,5-dimetilpirazina foi o que apresentou maiores discrepâncias entre os valores obtidos para a 1ª e 2ª fases experimentais. Os valores experimentais da solubilidade apresentam-se com alto erro, principalmente para temperaturas acima de 50°C, como pode ser observado na Figura 6.9. e no diagrama apresentado na Figura 6B.3. (Apêndice 6B). Nota-se também que a solubilidade do componente aumenta com a temperatura na faixa de 45 a 60°C tendo um comportamento característico dos outros componentes, com exceção para as condições operacionais à 250bar. Para esta faixa de temperatura ainda é observado que quando a pressão é de 275bar o componente é mais solúvel em CO₂ supercrítico, solubilidade esta que diminui para a pressão de 300bar e menor ainda para 250bar. Uma função polinomial (Figura 6B.3. - Apêndice 6B) ajustada aos valores experimentais para as diferentes pressões, descreve o mesmo comportamento da solubilidade dos componentes anteriores, mesmo com pontos que aparentemente não apresentam-se condizentes com uma possível queda no valor da solubilidade com o aumento da temperatura, o que irá dificultar o ajuste previsto pela modelagem termodinâmica (*Capítulos 8 e 9*).

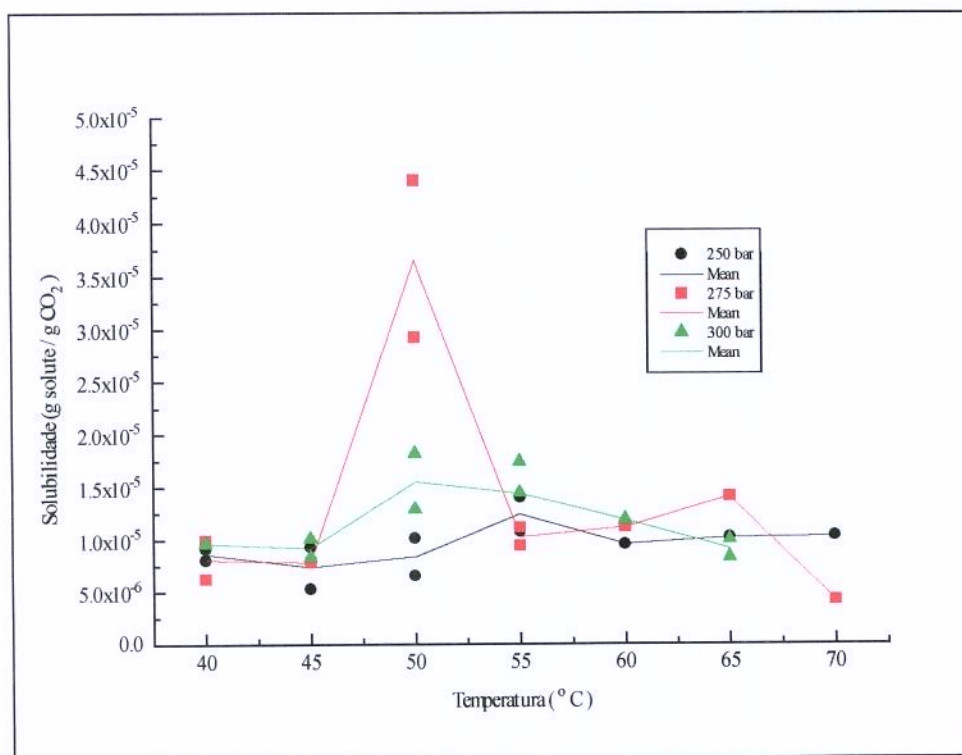


Figura 6.7. Diagrama da Solubilidade de 2-metilpirazina(2) presente no óleo aromático de café torrado em CO₂ supercrítico(1)

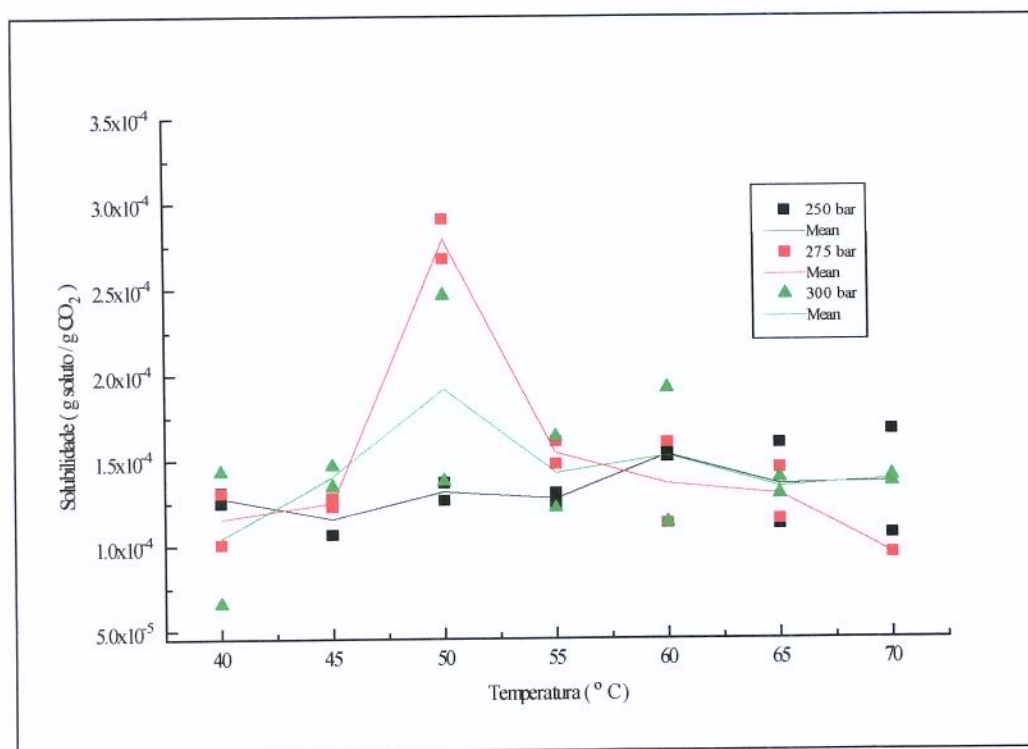


Figura 6.8. Diagrama da Solubilidade de álcool furfurílico(3) presente no óleo aromático de café torrado em CO₂ supercrítico(1)

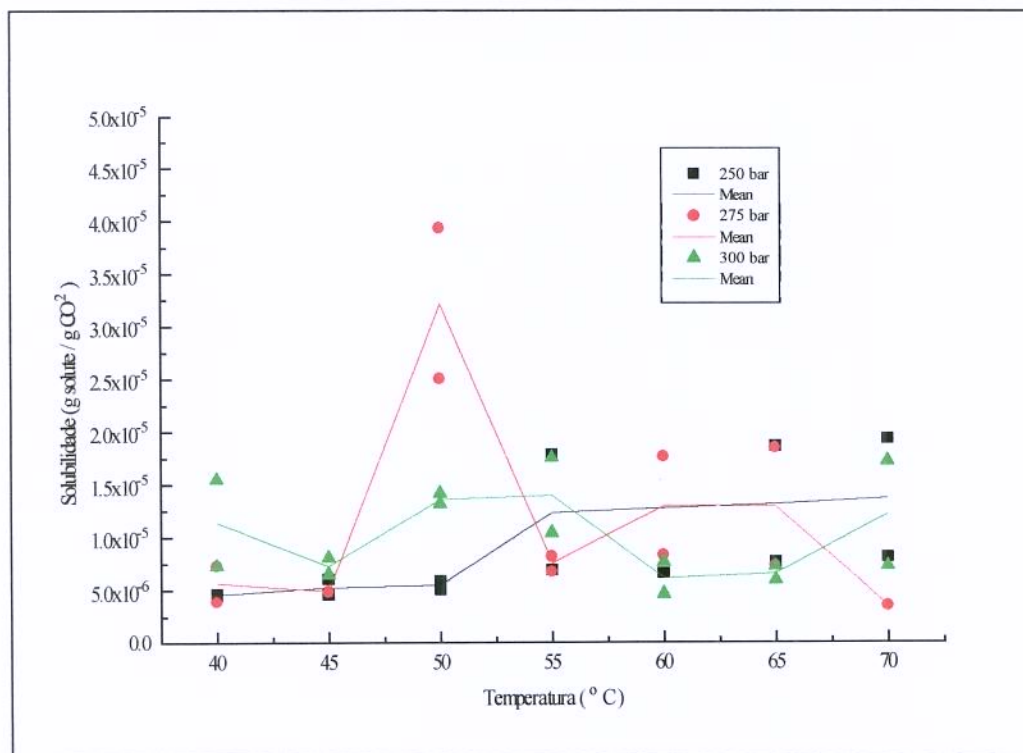


Figura 6.9. Diagrama da Solubilidade de 2,5-dimetilpirazina presente no óleo aromático de café torrado em CO₂ supercrítico

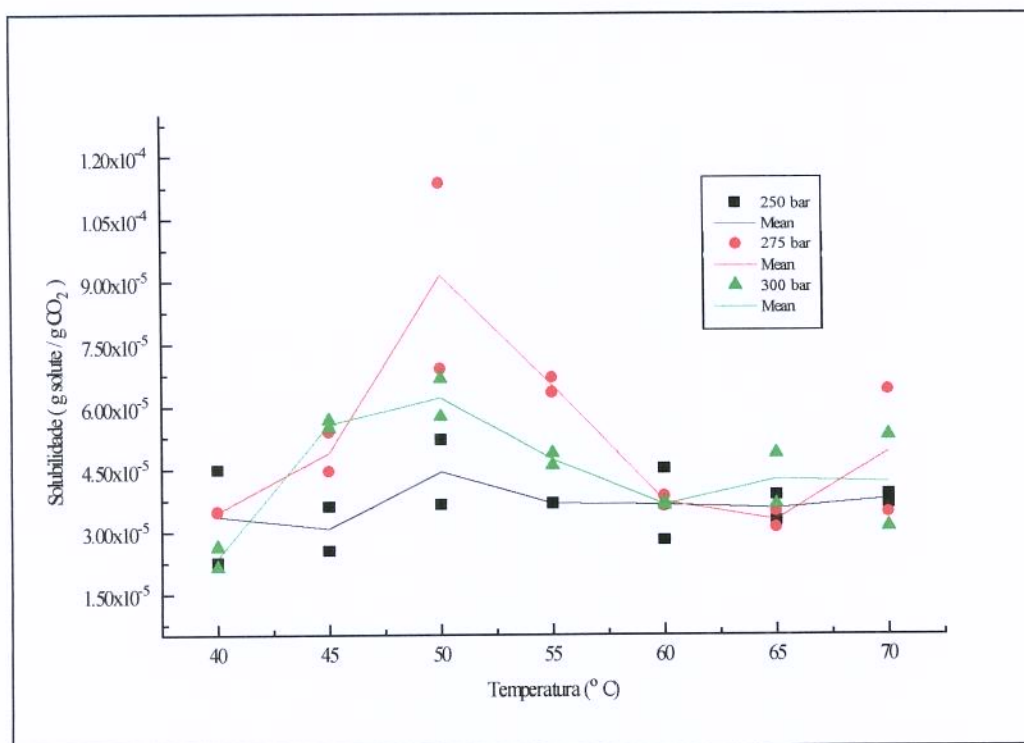


Figura 6.10. Diagrama da Solubilidade de γ-butirolactona presente no óleo aromático de café torrado em CO₂ supercrítico

Para a γ -butirolactona (Figura 6.10.) observa-se que a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura até 55°C onde ocorre um decréscimo acentuado. Este comportamento é característico para todos os valores de pressão empregados, o que pode ser confirmado pela função polinomial ajustada aos pontos experimentais (Figura 6B.4. - Apêndice 6B). Novamente pode ser observado que a solubilidade é maior a pressão de 275 bar diminuindo para 300 e 250bar, respectivamente.

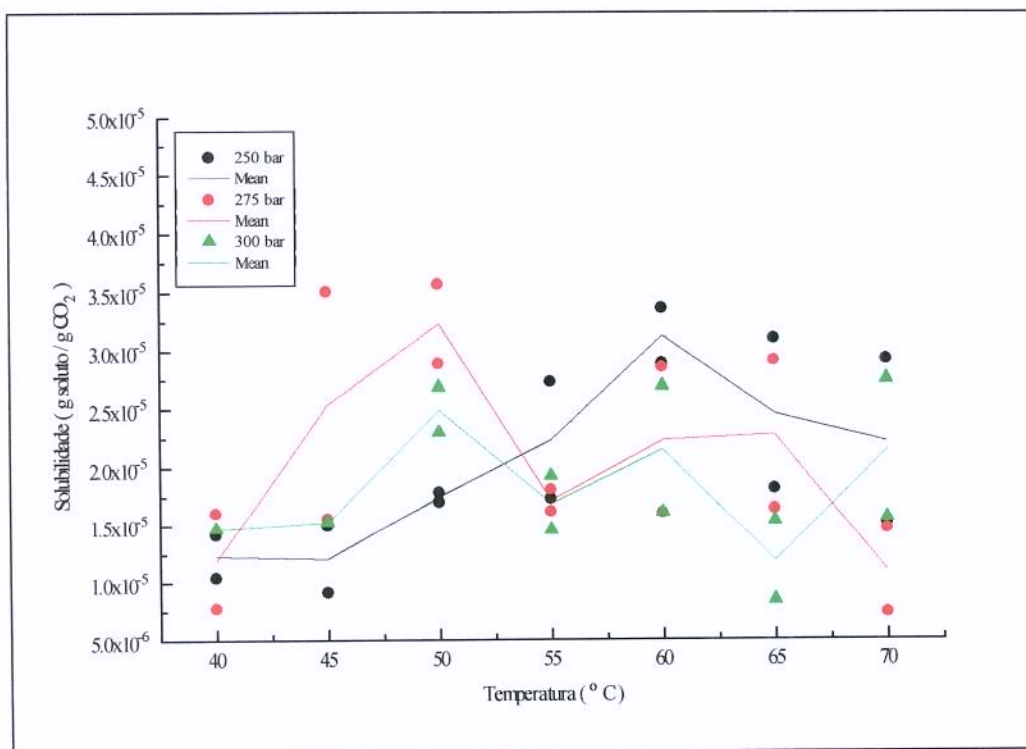


Figura 6.11. Diagrama da Solubilidade de acetato de furfurila presente no óleo aromático de café torrado em CO₂ supercrítico

Para o acetato de furfurila (Figura 6.11.), observa-se um comportamento diferente com respeito à solubilidade dos demais componentes, pois os valores à 250bar são comparáveis àqueles a 275bar, atingindo um valor ótimo para temperatura de 60°C. Para os outros valores de pressão, observa-se um aumento na solubilidade para valores acima de 45°C apresentando uma queda à 55°C com um novo aumento entre 60 e 65°C. Porém quando observam-se as funções polinomiais ajustada a todos os valores experimentais (Figura 6B.5. - Apêndice 6B), mesmo apresentando uma baixa eficiência no ajuste, é

possível notar que a região entre 45 e 55°C, para pressões de 275 e 300 bar ainda é aquela no qual o componente apresenta maior solubilidade. Os valores dos erros (Tabela 6.13.) obtidos para a 1ª e a 2ª fases experimentais, apresentam-se altos, mostrando que possivelmente apenas um dos conjuntos de pontos referentes à uma única etapa é que possivelmente venha representar melhor o real comportamento da solubilidade.

6.4. CONCLUSÃO

Na otimização experimental realizada anteriormente neste projeto e discutida no *Capítulo 4*, foi possível observar que os valores ótimos para o rendimento da extração do óleo aromático de café torrado foram obtidos para temperaturas de operação próximas de 50°C dentro da faixa de pressão empregada (250, 275 e 300bar). Observando os valores experimentais para a solubilidade de quatro dos componentes escolhidos (2-metilpirazina, álcool furfurílico, 2,5-dimetilpirazina e γ -butirolactona) para representar a fração aromática do óleo de café torrado (Figuras 6.7., 6.8., 6.9., 6.10.) pode-se concluir que realmente os maiores valores de solubilidade foram próximos a esta temperatura, na mesma faixa de pressão (250, 275 e 300bar), sendo que a 275bar observaram-se as solubilidades máximas. O acetato de furfurila (Figura 6.11.) foi uma exceção, pois apresentou comportamento atípico quando comparado aos demais.

6.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CABRAL, F.A. **Uso de equações de estado cúbicas para estimativas de solubilidade de óleos essenciais e de seus componentes em dióxido de carbono.** Tese de Doutorado. FEA-DEA-UNICAMP, 1993.
- CLARKE, R.J.; MACRAE, R. **Coffe and Chemistry**, 1, London/New York: Elsevier Applied Science Publishers, 305p. 1985.
- BLANC, M. Processo de aromatização de um pó de café solúvel. Patente: PI 9201401A, 1992.

- DE MARIA, C.A.B.; TRUGO, L.C.; AQUINO NETO, F.R.; MOREIRA, R.F.A.; ALVIANO, C.S. The GC/MS identification of volatiles formed during the roasting of high molecular mass coffee aroma precursors. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 7, n. 4, p. 267-270. 1995.
- DIZIEZAK, J. D. Innovative separation process finding its way into the food industry. **Food Technology**, p. 66-69, june, 1986.
- FERREIRA, S., R., S.; MEIRELLES, M., A., A; CABRAL, F., A. "Extraction of essential oil of black pepper with liquified carbon dioxide." **Journal of Food Engineering**, v. 20, p.121-133, 1993.
- FRONING, G.W.; WEHLING, R.L.; CUPPETT, S.L.; PIERCE, M.M.; NIEMANN, L.; SIEKMAN, D.K. "Extraction of cholesterol and other lipids from dried egg yolk using supercritical carbon dioxide". **Journal of Food Science**, v. 55, p. 95-98, 1990.
- GERMER, S., P., M. **Extração de óleo essencial de cravo-da-índia em leito fixo com dióxido de carbono líquido subcrítico.** Tese de Mestrado. FEA-DEA-UNICAMP, 1985.
- HUANG, F-H; LI, M-H; LLOYD, L.L. & STARLING, K.E. "An accurate equation of state for carbon dioxide". **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v.18, n. 6, p. 490-496, 1985.
- IMURA N.; MATSUDA O. Evaluation of continuous system for recovery of volatiles from roasted coffee and its effects on soluble coffee products. **Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi**, v. 39, n.6, p. 536-542, 1992.
- KALRA, H.; CHUNG, S., Y-K.; CHEN, C-J. "Phase equilibrium data for supercritical extraction of lemon flavors and palm oils with carbon dioxide." **Fluid Phase Equilibria**, v.36, p. 263-78, 1987.
- LAWS, D.R.J.; BATH, N.A.; ENNIS, C.S. & WHELDON, A.G. "Hop extraction with carbon dioxide". US Pat. 4,218,491, August 19, 1980.
- LIM, S.; LIM, G-B; RIZVI, S.S.H. "Continuous supercritical CO₂ processing of milk fat. In **Proceedings of 2nd International Symposium on Supercritical Fluids**, M.A. McHugh (Ed), p.292-296. Dept. of Chem. Eng., Johns Hopkins Univ., Baltimore, M.D., 1991.

- LORENZO, T.; SCHWARTZ, S.J. & KILPATRICK, P.K. "Supercritical fluid extraction of carotenoids from Dunaliella algae. In **Proceedings of 2nd International Symposium on Supercritical Fluids**, M.A. McHugh (Ed), p.297-298. Dept. of Chem. Eng., Johns Hopkins Univ., Baltimore, M.D., 1991
- MATOS, H., A.; AZEVEDO, E., G. DE; SIMÕES, P., C.; CARRONDO, M., T.; PONTES, M., N. Phase equilibria of natural flavors and supercritical solvents. **Fluid Phase Equilibria**, v.52, p. 357-64, 1989.
- MORTON, I. D.; MACLEOD, A. J. **Food Flavours - Part B**. The flavour of beverages, London/New York: Elsevier Applied Science Publishers, 1986.
- OLIVEIRA, A. L. **Extensão do uso da equação de estado de Peng-Robinson para sistemas de interesse na áreas de alimentos**. Tese de mestrado. FEA-DEA-UNICAMP, 1997.
- PENG, D.Y.; ROBINSON, D.B. A new two-constant equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamental**, v. 15, p. 59-64, 1976.
- SILVA, G. **Extração de pigmentos do urucum com CO₂ supercrítico**. Tese de doutorado. FEA-DEA-UNICAMP, 1999.
- SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 27, p. 1197-1203, 1972.
- SPANOS, G.A.; CHEN, H. & SCHWARTZ, S.J. Supercritical CO₂ extraction of β -carotene from sweet potatoes". **Journal of Food Science**, v. 58, n. 4, p. 817-820, 1993.
- STAHL, E.; GERARD, D. Solubility behaviour and fractionation of essential oils in dense carbon dioxide. **Perfume and Flavour**., v. 10, p. 29-37, 1985.
- STRYJEK, R.; VERA, J.H. PRSV-An improved Peng-Robinson equation of state with new mixing rules for strongly nonideal mixtures. **Canadian Journal of Chemistry Engineering**, v. 64, p. 334-340, 1986 (a).
- STRYJEK, R.; VERA, J.H. PRSV2: A cubic equation of state for accurate vapor-liquid equilibria calculation **Canadian Journal of Chemistry Engineering**, v. 64, p. 820-826, 1986 (b).
- ZOZEL, K. "Process for recovering caffeine". US Pat. 3,806,619, April 23, 1974.

6.6. APRESENTAÇÃO EM CONGRESSO E PUBLICAÇÕES

OLIVEIRA, A., L.; EBERLIN, M., N.; CABRAL, F., A. Solubility of some compounds of roasted coffee aromatic oil in supercritical CO₂. *III Congreso de Ingeniería de Alimentos*, Valencia, ES, 11-15 de março de 2001.

CAPÍTULO 7

Solubilidade dos componentes 2-metilpirazina(2), álcool furfurílico(3), acetato de furfurila(4), 2, 5-dimetilpirazina(5) e γ -butirolactona(6) em CO₂ supercrítico(1) para diferentes condições operacionais.



7.1. INTRODUÇÃO

Os principais componentes aromáticos presentes no café são formados através das reações que ocorrem durante a torração dos grãos verdes. A reação de caramelização é responsável pela formação dos componentes do aroma derivados de furano, mas outras reações também são responsáveis pela formação de outros componentes aromáticos presentes no café. Hidrólises que ocorrem no tecido dos grãos, carbonização da celulose, decomposição de glicosídeos e lipídeos e hidrólise de proteínas, são também reações responsáveis pela formação dos componentes aromáticos (Furia & Bellanca, 1971).

As principais reações que ocorrem durante o processo de torração dos grãos de café são: reação de Maillard, degradação de Strecker e formação de pirazinas e oxazóis, degradação da trigonelina, degradação de ácidos fenólicos, degradação de lipídeos, degradação de açúcares, quebra de aminoácidos sulfúricos e hidróxidos, degradação da prolina e hidroxiprolina (Clarke & Macrae, 1985).

As pirazinas são componentes formados principalmente pela degradação de Strecker, que envolve a reação de um aminoácido com uma α -dicarbonila, resultando na sua decarboxilação e transaminação para um aldeído com um átomo de carbono a menos. A aminocetona formada a partir da dicarbonila pode reagir para formar uma pirazina ou um oxazól (Clarke & Macrae, 1985). O mecanismo e a cinética de formação das pirazinas em processos que envolvem altas temperaturas ainda vem sendo muito estudado. Hwang *et al.* (1993) relaciona a formação das pirazinas com a reação de Maillard, e muitos pesquisadores propõem o mecanismo de formação de pirazinas relacionando sempre as reações ocorridas em sistemas que envolvem açúcares e aminoácidos (Bemis-Young *et al.*, 1993; Leahy & Reineccius, 1989; Baltes & Bochmann, 1987; D'Agostina *et al.*, 1998; Jusino *et al.*, 1997). Recentemente Shu (1999) conseguiu demonstrar o mecanismo da reação para formação de pirazinas a partir de dois aminoácidos (serina e treonina) submetidos à altas temperaturas.

Pirazinas são heterocíclicos que contêm nitrogênio em sua estrutura e são componentes importantes na composição do aroma de muitos alimentos. São sempre encontradas em alimentos que tenham sido torrados, tostados e em sementes e nozes (Leahy & Reineccius, 1989).

São muitos componentes da classe das pirazinas presentes na fração aromática do café torrado (Hashim & Chaveron, 1996; Furia & Bellanca, 1971; Wang *et al.*, 1983; Semmelroch & Grosh, 1995; Friedel *et al.*, 1971; Ramos *et al.* 1998). Para representar esta classe de componentes na modelagem termodinâmica da fração aromática do café torrado, foram determinadas a solubilidade de duas pirazinas (2-metilpirazina e 2,5-dimetilpirazina) em CO₂ supercrítico. Segundo Hashim & Chaveron, 1996, 2-metilpirazina é o componente mais importante, dentro da classe de pirazinas, formado durante a torração do café e sua concentração pode variar com o tempo e temperatura de torração.

Os componentes 2-metilpirazina e 2,5-dimetilpirazina estão presentes também na fração aromática de outras sementes submetidas ao processo de torração ou secagem, por exemplo: amêndoas de cacau torradas (Furia & Bellanca, 1971; Sanagi *et al.*, 1997), sementes de pimenta vermelha (Jung *et al.*, 1999), sementes de gergelim torradas (Shimoda *et al.*, 1996), amendoim torrado (Launissen *et al.*, 1996) e sementes de soja torradas (Jung *et al.*, 1999).

Os furanos, componentes abundantes no café torrado, são encontrados como aldeídos, cetonas, ésteres, éteres, álcoois, ácidos, tióis e também em combinação com pirazinas e pirróis. Por apresentarem estruturas variadas, ocorrem também diferenças em suas características aromáticas. Muitos furanos são produzidos pela pirólise de açúcares que ocorre no processo de caramelização, por isso muitos destes componentes apresentam características aromáticas relacionadas ao cheiro e gosto de caramelo, mas isto não é característica para todos os furanos. O álcool furfurílico desempenha particular importância no aroma de café por estar presente em alta concentração e por colaborar com a característica de odor “torrado” no café e com o gosto amargo na bebida (Clarke & Macrae, 1985).

A formação do álcool furfurílico e do acetato de furfurila está relacionada com a degradação do açúcar durante o processo de torração, mas pouco se sabe a respeito de como este mecanismo ocorre. O álcool furfurílico é um componente presente em pesquisas que relacionam a formação de componentes aromáticos a partir de reações entre açúcares e aminoácidos a temperaturas elevadas (Baltes & Boehmann, 1987; De Maria *et al.*, 1996; D’Agostina *et al.*, 1998).

O álcool furfurílico e o acetato de furfurila são componentes presentes e marcantes na composição aromática do café torrado (Furia & Bellanca, 1971; Liardon & Ott, 1984; Roberts & Bertsch, 1987; Murota, 1993; Ramos *et al.*, 1998), e por estar relacionados com reações de degradação de açúcares em temperaturas elevadas, podem estar presentes também na composição aromática de muitos outros produtos, como por exemplo, amendoim torrado (Leneunissen *et al.*, 1996), gergelim torrado (Shimoda *et al.*, 1996), além de produtos processados como por exemplo, bolos e tortilhas de milho (Buttery *et al.*, 1999; Buttery & Ling, 1998).

Para representar os componentes derivados de furanos no óleo de café torrado, foram escolhidos os componentes mais abundantes, álcool furfurílico e acetato de furfurila, cuja solubilidade em CO₂ supercrítico será empregada na modelagem termodinâmica. Tanto estes componentes, quanto as pirazinas escolhidas também são constituintes da fração aromática de outras sementes e amêndoas. O fato de se ter estes componentes também como importantes constituintes do aroma de outros produtos, irá ampliar a aplicação do modelo termodinâmico que possivelmente irá se ajustar a dados experimentais destes mesmos componentes presentes em outros produtos como amendoim, cacau, gergelim, pimenta, entre outros.

Esta fase da pesquisa teve como objetivo obter dados experimentais de solubilidade em CO₂ supercrítico(1) dos componentes escolhidos para representar a fração aromática do óleo de café torrado, 2-metilpirazina(2), álcool furfurílico(3), 2,5-dimetilpirazina(4), acetato de furfurila(5) e γ -butirolactona(6). Os dados de solubilidade dos componentes puros serão empregados na determinação dos parâmetros de interação binária entre estes componentes e o CO₂ supercrítico, que são essenciais para a modelagem termodinâmica que emprega a Equação de estado de Peng-Robinson (*Capítulos 8 e 9*).

7.2. MATERIAIS E MÉTODOS

7.2.1. TRATAMENTO DOS GRÃOS DE CAFÉ TORRADO E TRITURADO (SUPORTE).

Os grãos de café arábica (Brazilian *Coffea arabica*), torrados (238°C por 10 minutos), gentilmente cedidos pela COCAM – Cia de café solúvel e derivados, sofreram um tratamento preliminar para servir como uma matriz inerte para suporte dos componentes puros no extrator. Numa primeira etapa os grãos foram submetidos ao extrator de Soxhlet para retirada do óleo do café torrado, que foi extraído com éter de petróleo durante um período de 16 horas, seguindo o procedimento descrito pelo Método AOAC ref. 8, nº 15.033. Os grãos sem o óleo foram então submetidos a uma extração de sólidos solúveis com água quente (70-80°C). Nesta fase foram lavados várias vezes e submetidos à filtração até que o líquido proveniente da lavagem aparentasse limpidez com uma pequena coloração amarelo claro. O café foi então submetido à secagem em estufa a 105°C até peso constante e armazenado em dessecador.

Esferas de vidro poderiam ter sido usadas como suporte dos componentes puros no extrator, no entanto os componentes ficariam retidos somente na superfície das esferas, não apresentando assim um comportamento semelhante ao que realmente tem os componentes nos grãos. Quando fosse ser executada a coleta das amostras poderia ocorrer arraste do componente da superfície das esferas pelo CO₂ supercrítico. Para tanto os componentes puros foram aspergidos em grãos de café inertes para em seguida serem extraídos com CO₂ supercrítico.

É sabido que os grãos de café quando sofrem torração aumentam seu volume devido à formação de poros provenientes da produção de gases. Estes poros são razoavelmente grandes e no caso específico da reincorporação dos componentes puros funcionaram de maneira a reter estes componentes não somente na superfície dos grãos como seria no caso específico das esferas de vidro.

7.2.2.COMPONENTES PUROS

Os componentes puros foram aspergidos nos grãos de café inerte que imediatamente foram empacotados no extrator conectado ao equipamento. Para cada experimento foram utilizados 2mL de cada componente e na Tabela 7.1. são apresentadas algumas especificações para cada um deles assim como a quantidade em massa aproximada para cada 2mL.

Tabela 7.1. Propriedades dos componentes puros

Componente	Marca (Código)	Densidade (g/mL)	Pureza (%)	Peso Molecular	T _{eb} (°F)	Massa em 2mL (g)
2-metilpirazina	Aldrich (M7,560-8)	1,030	99	94,12	135 (57,22°C)	2,06
álcool furfurílico	Aldrich (18,593-0)	1,135	99	98,10	170 (76,77°C)	2,27
2,5-dimetilpirazina	Aldrich (17,542-0)	0,990	98	108,14	155 (68,33°C)	1,98
γ-butirolactona	Aldrich (B10,360-8)	1,120	99	86,09	204 (95,56°C)	2,24
acetato de furfurila	Aldrich (18,593-0)	1,135	99	98,10	170 (76,77°C)	2,27

7.2.3. SISTEMA DE EXTRAÇÃO EMPREGADO

A extração dos componentes puros escolhidos para representar a fração aromática do óleo de café torrado, para a determinação da solubilidade destes em CO₂ supercrítico foi feita pelo emprego de um sistema estático. Este sistema, empregado para extração destes componentes incorporados aos grãos de café inerte, é o mesmo apresentado anteriormente (Figuras 6.1. e 6.2. - *Capítulo 6*).

A extração ocorre pelo contato no extrator, entre o CO₂ em estado supercrítico e os grãos de café torrado inertes com os componentes incorporados, por um período estático de 10h para que se atingisse o equilíbrio entre o solvente e o óleo aromático. Os procedimentos de pressurização e controle de P e T foram feitos conforme descrito anteriormente (*Capítulo 4*)

O procedimento de extração e coleta já foram descritos no *Capítulo 6*, mas é importante ressaltar que o sistema de coleta (Figura 6.2.) é essencial para se obter um bom desempenho da fase experimental, pois é importante manter a mesma condição de pressão no sistema durante esta fase. É necessário que, após atingido o tempo de equilíbrio no extrator, a bomba seja acionada para pressurizar o tanque pulmão, aproximadamente 50 bar acima do valor da pressão no extrator. Duas válvulas são então abertas simultaneamente para dar passagem da amostra para o coletor, evitando a queda de pressão no sistema (extrator e coletor). Esta prática facilita o deslocamento dos componentes solubilizados em CO₂ supercrítico para o coletor sem que ocorra queda no valor da pressão. A estabilidade do banho termostatizado, onde se encontra o sistema de extração imerso, garante a temperatura constante.

7.2.4. SOLUBILIDADE DOS COMPONENTES PUROS

Os experimentos para o cálculo de solubilidade dos componentes puros individuais em CO₂ supercrítico foram realizados para um único valor de pressão (250 bar) com valores de temperatura de 40, 50, 55, 60 e 70°C (Tabela 7.2.). Sabe-se que as condições operacionais (P e T) são responsáveis pelo rendimento da extração (*Capítulo 4*) e que os resultados da otimização experimental (Figura 4.8.) mostram que os valores de pressão empregados (250, 275 e 300 bar) foram ótimos para um melhor rendimento da extração. O valor de 250 bar foi então escolhido simplesmente pelo fato de que um menor valor de pressão é mais fácil de ser atingido e conseqüentemente diminui o período necessário para se realizar a fase experimental. Com relação à temperatura, como já discutido anteriormente, observou-se que, dentro da faixa estudada para esta variável, menores temperaturas aumentaram o rendimento, por isso também nesta fase foram desconsiderados valores mais elevados já que influenciaram negativamente para o rendimento da extração. Considerando estes resultados, foram empregadas nos experimentos as mesmas condições de temperatura, só que variando 10°C entre elas com exceção do experimento realizado a 55°C. Como pode ser verificado para os componentes puros, a solubilidade foi determinada em condições experimentais dentro da realizada para o cálculo da solubilidade dos componentes no óleo

de café torrado, entretanto em menor número, pois os resultados obtidos serão suficientes para o ajuste termodinâmico.

Observa-se (Tabela 7.2.) que a quantidade do café inerte no extrator que serve como suporte dos componentes puros apresentam diferenças entre os experimentos e isto se deve a não uniformidade dos grãos triturados.

Tabela 7.2. Experimentos para o cálculo da solubilidade dos componentes puros em CO₂ supercrítico à 250bar e 10h de equilíbrio.

Experimento	Temperatura	Quantidade de café inerte no extrator (g)
2-metilpirazina		
1	40	22,0712
2	50	21,6566
3	55	20,7743
4	60	22,1650
5	70	27,6906
álcool furfurílico		
1	40	29,0089
2	50	30,3692
3	55	29,8953
4	60	30,0659
5	70	20,7003
2,5-dimetilpirazina		
1	40	24,6269
2	50	25,1698
3	55	25,9125
4	60	25,9697
5	70	26,3393
γ-butirolactona		
1	40	26,4774
2	50	26,2105
3	55	25,9856
4	60	20,5301
5	70	26,5544
acetato de furfurila		
1	40	22,9013
2	50	23,7787
3	55	25,0918
4	60	24,8645
5	70	25,5554

7.2.5. CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DOS COMPONENTES PUROS SOLÚVEIS EM CO₂ SUPERCRÍTICO.

A concentração dos componentes puros foi determinada pelo método de quantificação por calibração externa que compara a área do componente puro coletado após extração com CO₂ supercrítico com a área obtida para uma solução padrão deste mesmo componente com concentração conhecida. As soluções padrão dos cinco componentes foram preparadas em diferentes concentrações (Tabela 7.3.). Com os cromatogramas obtidos, cuja concentração de 0,5 Molar é apresentada na Figura 7.1, construíram-se os gráficos que relacionam as áreas de cada componente com sua concentração na solução padrão (Figura 7.2.). Utilizando-se estes resultados, cujas concentrações em massa são apresentadas na Tabela 7.3., calculou-se a concentração destas substâncias nas amostras.

As condições cromatográficas empregadas na análise de GC/MS dos componentes puros na solução padrão foram: coluna HP Ultra 2 (25m, 0,2mm, 0,33μm), temperatura inicial de 50°C com gradiente de 1°C até 60°C/1min; de 60°C até a temperatura final de 140°C, o gradiente de temperatura foi de 5°C/min, temperatura do injetor foi de 200°C e a do detector de 250°C, o volume injetado foi de 1μL, split de 1:25 e a pressão na coluna de 15psi. Para os componentes extraídos com CO₂ supercrítico foram as mesmas condições, no entanto o gradiente de temperatura a partir de 200°C foi de 10°C até a temperatura final de 300°C/5min. Obviamente não havia necessidade de uma temperatura final tão elevada para se analisar os componentes puros, mas optou-se por um tempo de análise igual ao dos componentes no óleo aromático de café torrado, para verificar se outros componentes estariam presentes, visto que poderiam restar alguns destes no café inerte que serviu como suporte dos componentes puros.

O resultado do cálculo da massa de cada um dos componentes puros obtidos na extração com CO₂ supercrítico nesta fase experimental são apresentados na Tabela 7.4. A massa corresponde ao valor de cada um dos componentes puros (g) no volume total coletado (2mL de solução do componente puro em acetato de etila) no sistema de extração supercrítica.

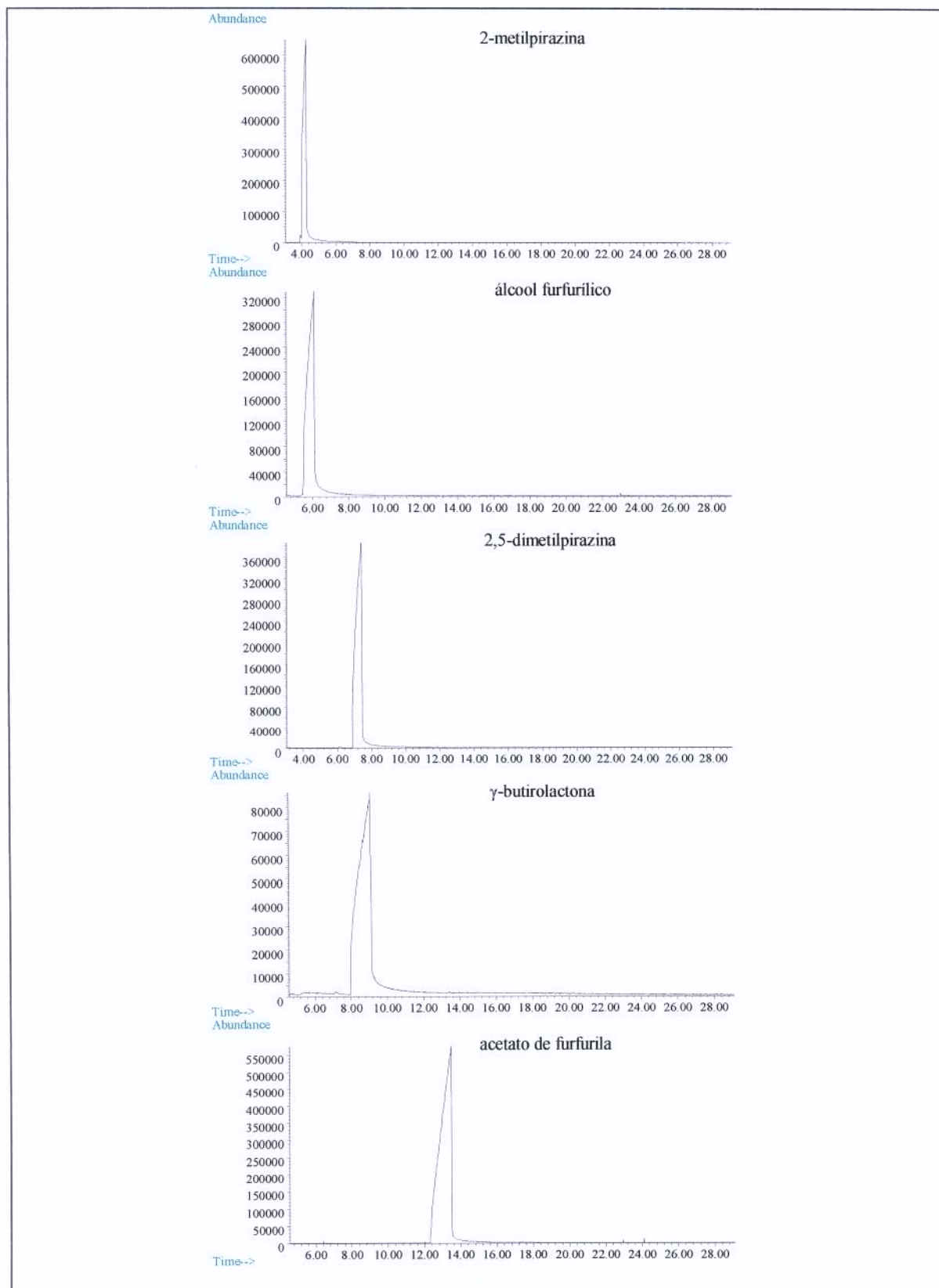


Figura 7.1. Perfis cromatográficos dos componentes 2-metilpirazina, álcool furfurílico, 2,5-dimetilpirazina, γ-butirolactona e acetato de furfurila em solução padrão (0,5Molar).

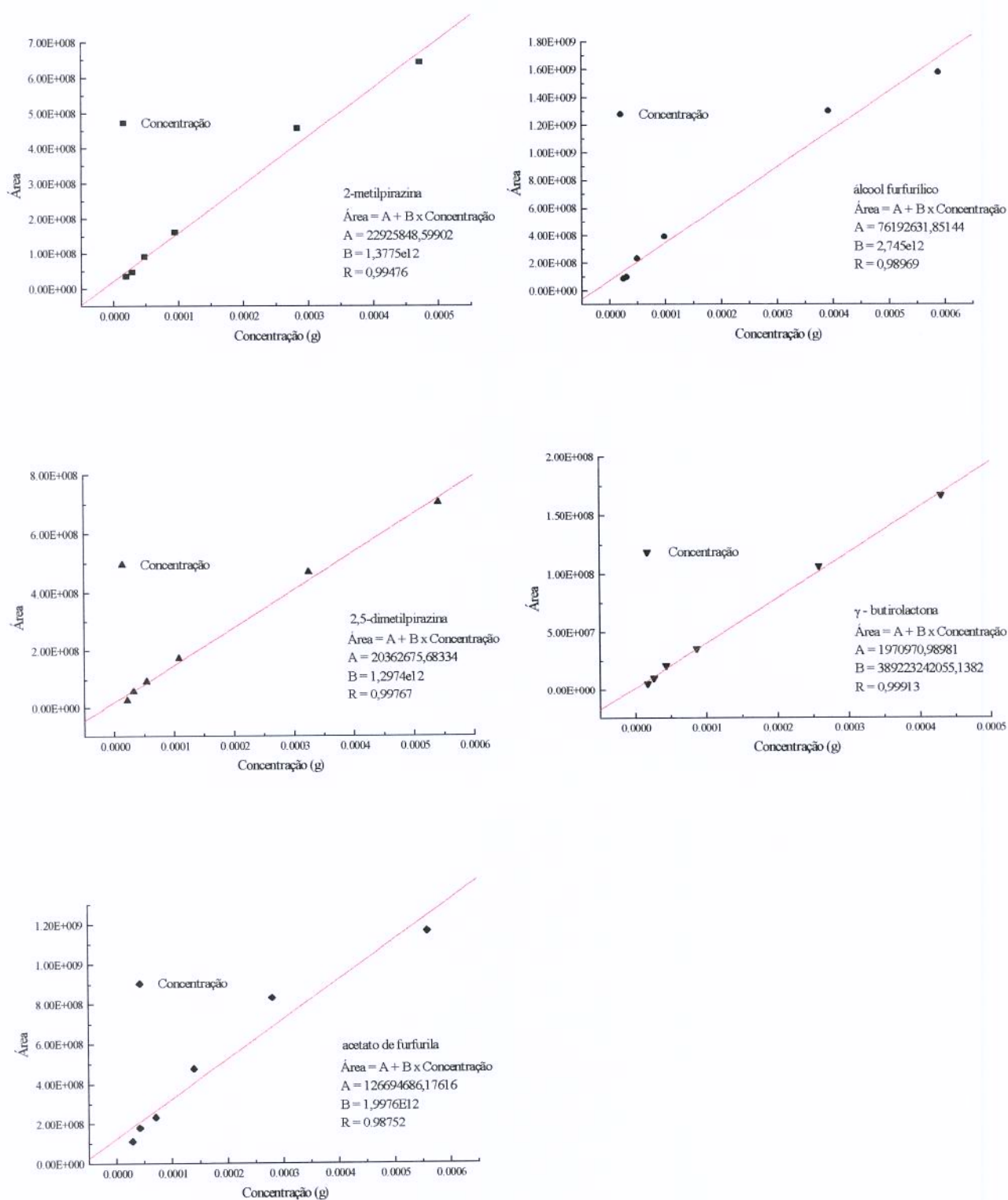


Figura 7.2. Diagrama de calibração externa para o cálculo da concentração dos componentes puros.

Tabela 7.3. Concentração das soluções padrões dos componentes puros para a curva de calibração.

Composto	Concentração (Molar)	Concentração (g soluto/mL solução)
2-metilpirazina	5,0	4,7121E-01
	3,0	2,8273E-01
	1,0	9,4240E-02
	0,5	4,7121E-02
	0,3	2,8273E-02
	0,2	1,8848E-02
álcool furfurílico	6,0	5,8860E-01
	4,0	3,9200E-01
	1,0	9,8240E-02
	0,50	4,9120E-02
	0,30	3,0040E-02
	0,25	2,5230E-02
2,5-dimetilpirazina	5,0	5,4168E-01
	3,0	3,2501E-01
	1,0	1,0834E-01
	0,50	5,4168E-02
	0,30	3,2501E-02
	0,20	2,1667E-02
γ -butirolactona	5,0	4,3082E-01
	3,0	2,5849E-01
	1,0	8,6165E-02
	0,50	4,3082E-02
	0,30	2,5849E-02
	0,20	1,7233E-02
acetato de furfurila	4,0	5,5999E-01
	2,0	2,8084E-01
	1,0	1,3958E-01
	0,50	7,0629E-02
	0,30	4,2041E-02
	0,20	2,8590E-02

Tabela 7.4. Massa dos componentes puros solúveis em CO₂ supercrítico. A concentração é fornecida em g soluto/volume total coletado (2mL de solução).

Exp.	T (°C)	P (bar)	2- metilpirazina	álcool furfurílico	2,5- dimetilpirazina	γ - butirolactona	acetato de furfurila
1	40	250	3,2252E-01	3,8170E-01	5,2338E-01	5,3938E-01	4,0840E-01
2	50	250	3,5366E-01	4,2450E-01	6,0880E-01	5,5120E-01	5,9297E-01
3	55	250	3,8056E-01	4,2488E-01	5,0484E-01	6,3964E-01	6,3242E-01
4	60	250	3,3652E-01	4,4553E-01	4,7372E-01	5,4072E-01	6,9255E-01
5	70	250	3,1492E-01	3,9023E-01	3,3006E-01	4,6432E-01	6,1665E-01

A Figura 7.3. mostra os picos cromatográficos (GC/MS) para o experimento 3 de cada um dos componentes puros. Nota-se nesta figura que o tratamento foi feito de maneira adequada, pois só foi detectado o componente puro na amostra coletada em cada um dos experimentos para o cálculo de solubilidade.

7.2.6. CÁLCULO DA SOLUBILIDADE DOS COMPONENTES: 2-METILPIRAZINA(2), ÁLCOOL FURFURÍLICO(3), 2,5-DIMETILPIRAZINA(4), γ -BUTIROLACTONA(5) E ACETATO DE FURFURILA(6) EM CO₂ SUPERCRÍTICO(1).

A solubilidade destes cinco componentes em CO₂ supercrítico foi calculada a partir da equação [6.1] discutida no *Capítulo 6*, que está diretamente relacionada com a massa total de cada um destes componentes obtidos na extração com CO₂ supercrítico nas diferentes condições operacionais (Tabela 7.4.).

Para o cálculo da solubilidade foi necessário conhecer o valor da densidade do CO₂ (ρ), que fornece a massa do mesmo contida no coletor (15,9 mL) para cada condição de pressão e temperatura empregada. Esta propriedade foi calculada a partir da equação de Huang *et al.* (1985), apresentada e discutida no *Capítulo 6*.

Os resultados da solubilidade dos componentes puros à 250 bar e temperaturas de 40, 50, 55, 60 e 70°C são apresentados nas Tabela 7.5.

Tabela 7.5. Solubilidade (g soluto/g CO₂) dos componentes puros em CO₂ supercrítico a 250bar.

Exp.	T (°C)	2- metilpirazina	álcool furfurílico	2,5- dimetilpirazina	γ -butirolactona	acetato de furfurila
1	40	2,3045E-02	2,7273E-02	3,7397E-02	3,8540E-02	2,9182E-02
2	50	2,6644E-02	3,1981E-02	4,5866E-02	4,1527E-02	4,4674E-02
3	55	2,9505E-02	3,2942E-02	3,9141E-02	4,9592E-02	4,9032E-02
4	60	2,6893E-02	3,5604E-02	3,7857E-02	4,3212E-02	5,5345E-02
5	70	2,6863E-02	3,3287E-02	2,8155E-02	3,9607E-02	5,2601E-02

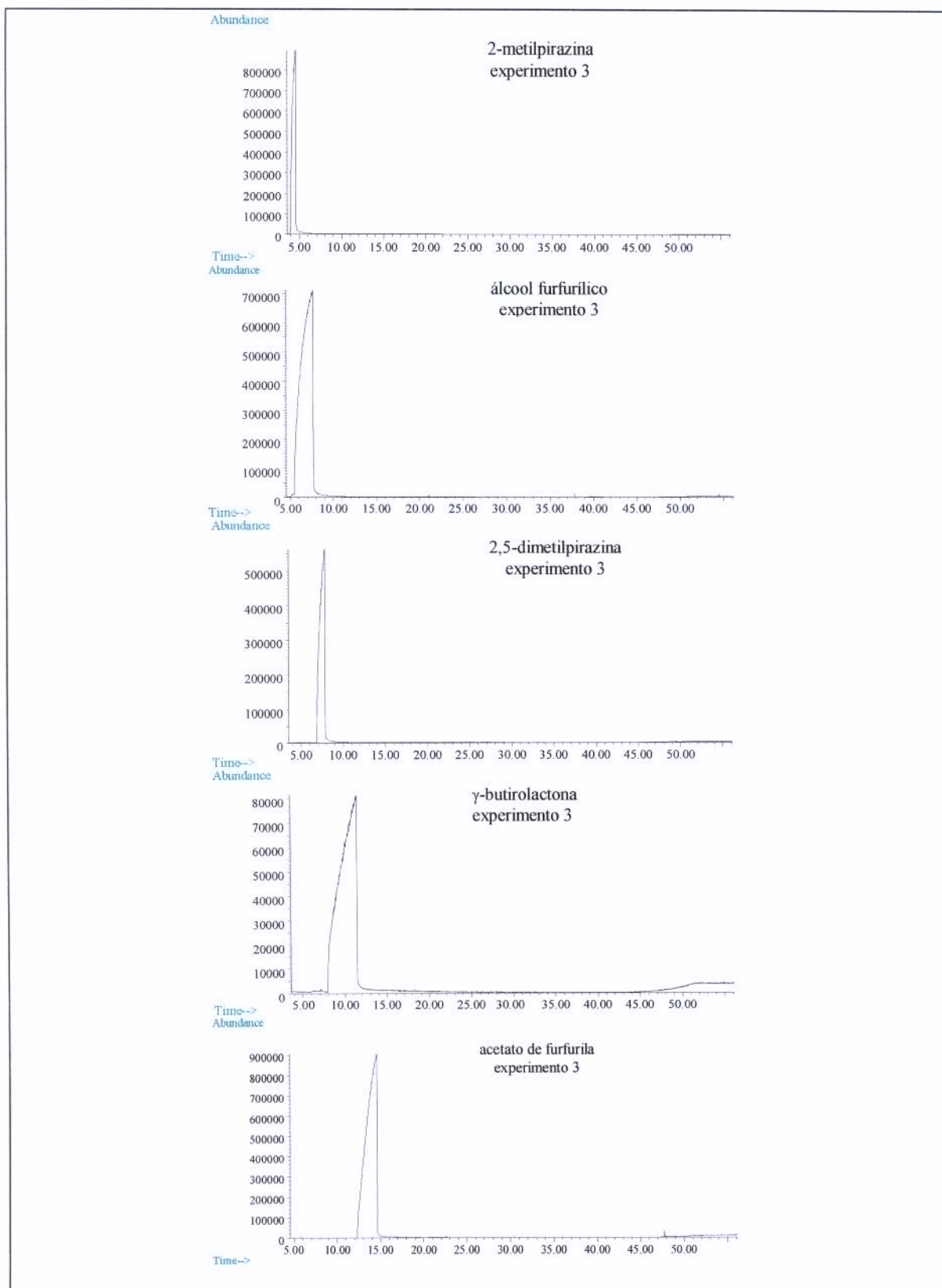


Figura 7.3. Perfis cromatográficos dos componentes puros agregados aos grãos de café tratados, solubilizados em CO₂ supercrítico (amostras referentes ao experimento 3 de cada um deles).

7.3. RESULTADOS

A solubilidade dos componentes puros em CO₂ supercrítico (Tabela 7.5.) apresentou-se na mesma ordem de grandeza para todos os componentes. Os componentes 2-metilpirazina(2) e álcool furfurílico(3) foram os que apresentaram valores menores quando comparado aos demais na mesma condição operacional. Os maiores valores foram apresentados pelos componentes γ -butirolactona(5) e acetato de furfurila(6).

Para uma melhor observação do comportamento da solubilidade dos componentes puros com a temperatura, assim como da solubilidade do mesmo componente na mistura (óleo aromático de café torrado), na mesma condição de pressão, optou-se por uma representação em diagramas, com ordenadas distintas para a solubilidade do componente puro e do componente na mistura.

O comportamento da solubilidade do componente 2-metilpirazina(2) é apresentado na Figura 7.4. em forma de valores experimentais ligados ponto a ponto (curva suavizada - Spline) para melhor visualização. Para o componente na mistura, a representação é feita da mesma maneira, no entanto alguns valores representam a média de alguns pontos. Observou-se que, embora o valor da solubilidade do componente puro seja maior do que a do componente na mistura, o comportamento em função da temperatura é o mesmo, apresentando um valor ótimo à 55°C.

A solubilidade do álcool furfurílico(3) em CO₂ supercrítico e deste mesmo componente no óleo aromático de café torrado (mistura) é apresentado na Figura 7.5. O ajuste feito aos pontos experimentais é um polinômio de segunda ordem somente para o intuito de visualização, pois estes pontos assim como para todos os componentes serão ajustados pela modelagem termodinâmica (Capítulo 8). O comportamento da solubilidade do álcool furfurílico puro e deste mesmo componente na mistura são semelhantes, embora com valores de solubilidades diferentes. Nota-se que a 250 bar os valores mais altos de solubilidade foram alcançados entre 55 e 65°C.

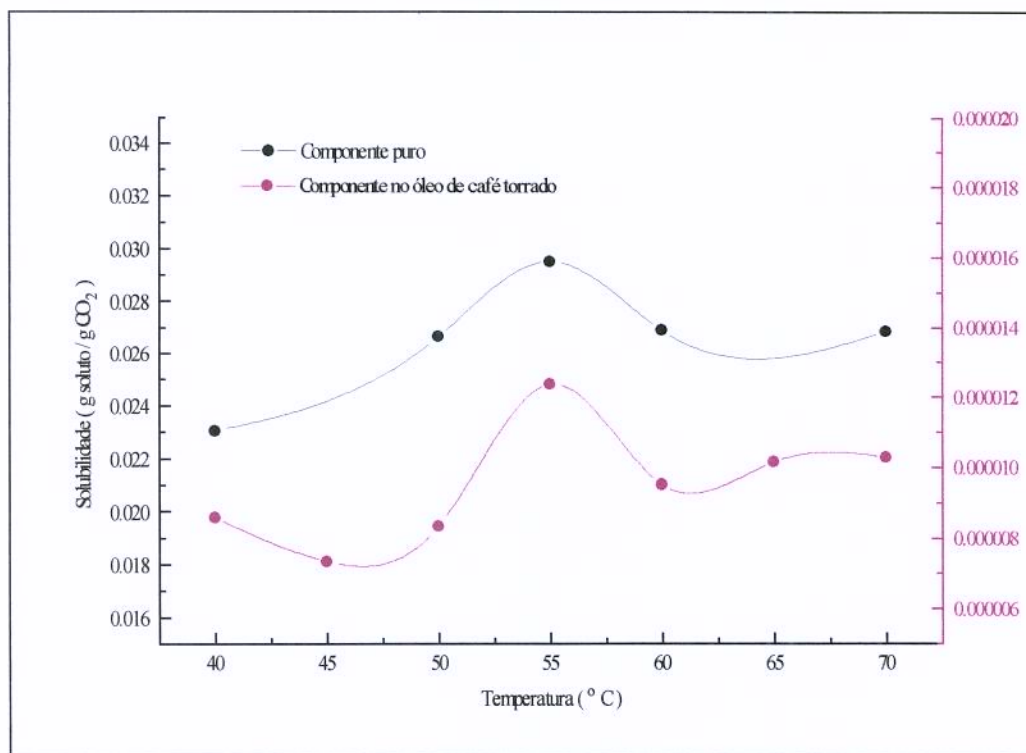


Figura 7.4. Solubilidade do componente 2-metilpirazina(2) puro e no óleo aromático de café torrado (mistura), em função da temperatura.

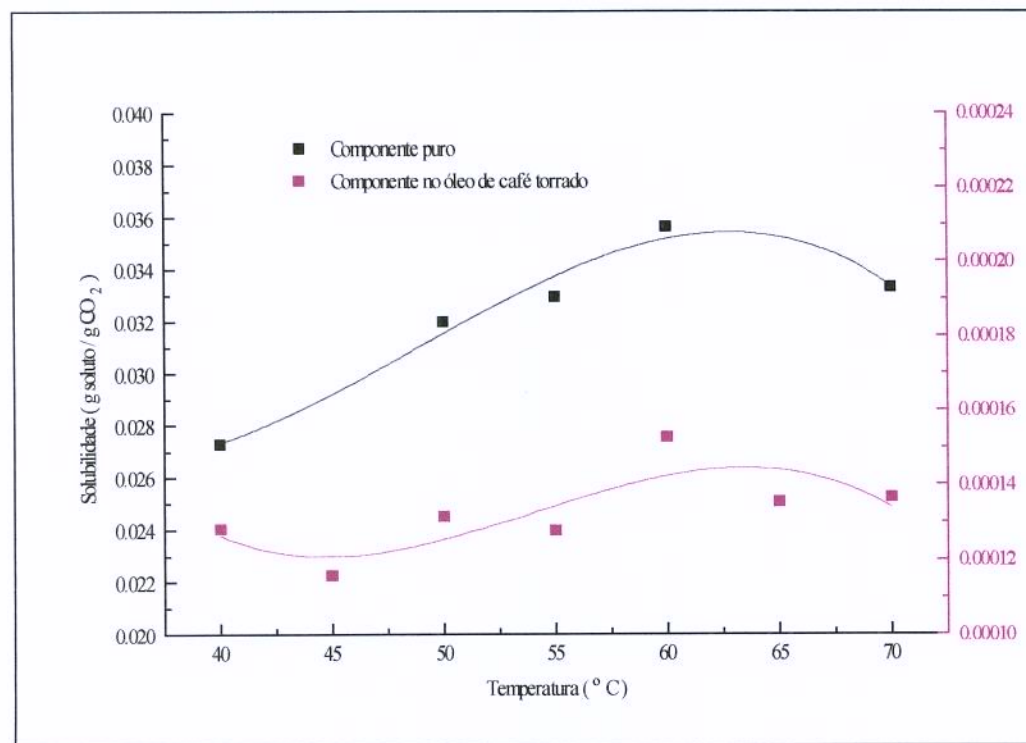


Figura 7.5. Solubilidade do componente álcool furfurílico(3) puro e no óleo aromático de café torrado (mistura), em função da temperatura.

A solubilidade em CO₂ supercrítico do componente 2,5-dimetilpirazina(4) apresentou comportamentos distintos, com relação à temperatura, para o componente puro e o componente no óleo aromático de café torrado. Observa-se na Figura 7.6. que a solubilidade do componente puro (▲) diminui consideravelmente para temperaturas menores de 55°C, já os valores da solubilidade do componente na mistura (▲) apresentam-se elevados para temperaturas acima de 55°C. A solubilidade do componente na mistura, quando são considerados os valores médios entre as solubilidades obtidas na 1ª e 2ª etapas da extração, apresentaram um comportamento muito diferenciado do comportamento da solubilidade do componente puro, mas quando são escolhidos somente alguns pontos (▼), desconsiderando o valor médio, é possível observar uma queda na solubilidade a partir de 65°C, mostrando assim um comportamento diferente do apresentado pelos valores médios da solubilidade do componente no óleo aromático de café torrado (▲).

A solubilidade do componente γ -butirolactona(5) puro aumenta com a temperatura a partir de 50°C e diminui para valores mais elevados (60 e 70°C). Este componente quando presente no óleo aromático de café torrado possui comportamento semelhante, relacionando a solubilidade com a temperatura, se comparado ao componente puro, entretanto a partir de 55°C é observado uma queda na solubilidade, que se mantém aproximadamente constante para os valores de temperatura superiores, como pode ser observado na Figura 7.7.

O comportamento da solubilidade a 250 bar do componente acetato de furfurila(6) tanto puro quanto no óleo aromático de café torrado, são muito semelhantes (Figura 7.8.). A solubilidade aumenta com a temperatura a partir de 55°C, apresentando uma queda para temperaturas maiores. Importante enfatizar, neste caso, que o ajuste polinomial aos pontos experimentais (média para o componentes na mistura) apresenta o mesmo comportamento apresentado para o componente álcool furfúrico (Figura 7.5.). Foi interessante obter o mesmo comportamento para componentes de mesma classe; neste caso específico os dois componentes que apresentam furanos em sua estrutura apresentaram solubilidade com comportamentos semelhantes com relação à temperatura.

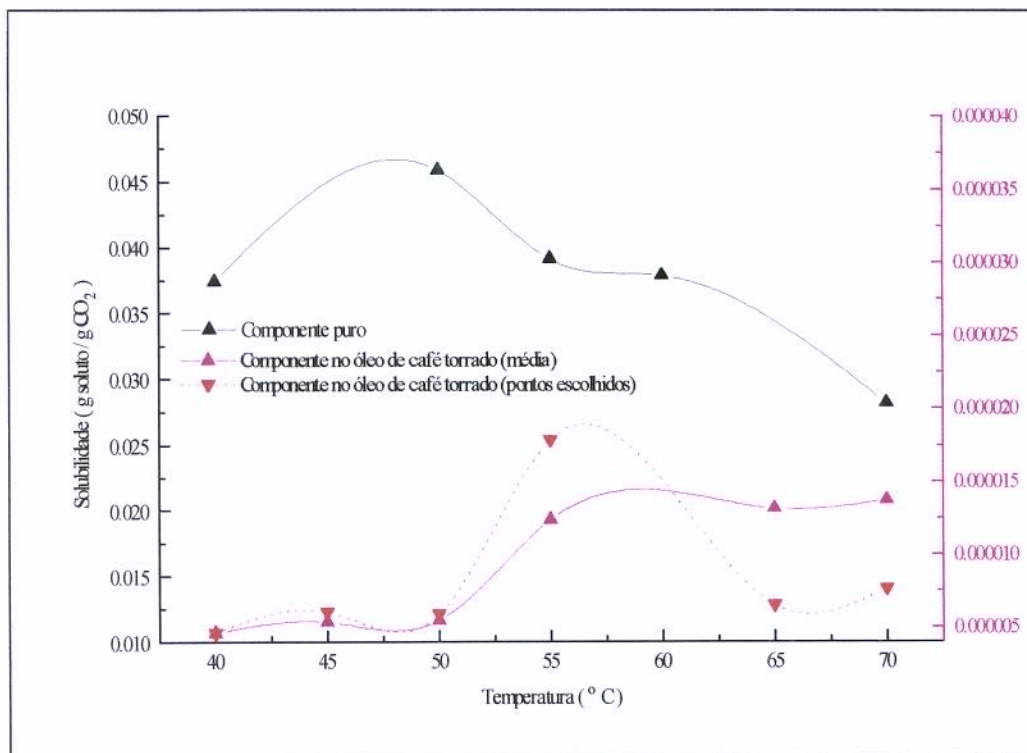


Figura 7.6. Solubilidade do componente 2,5-dimetilpirazina(4) puro e no óleo aromático de café torrado (mistura), em função da temperatura.

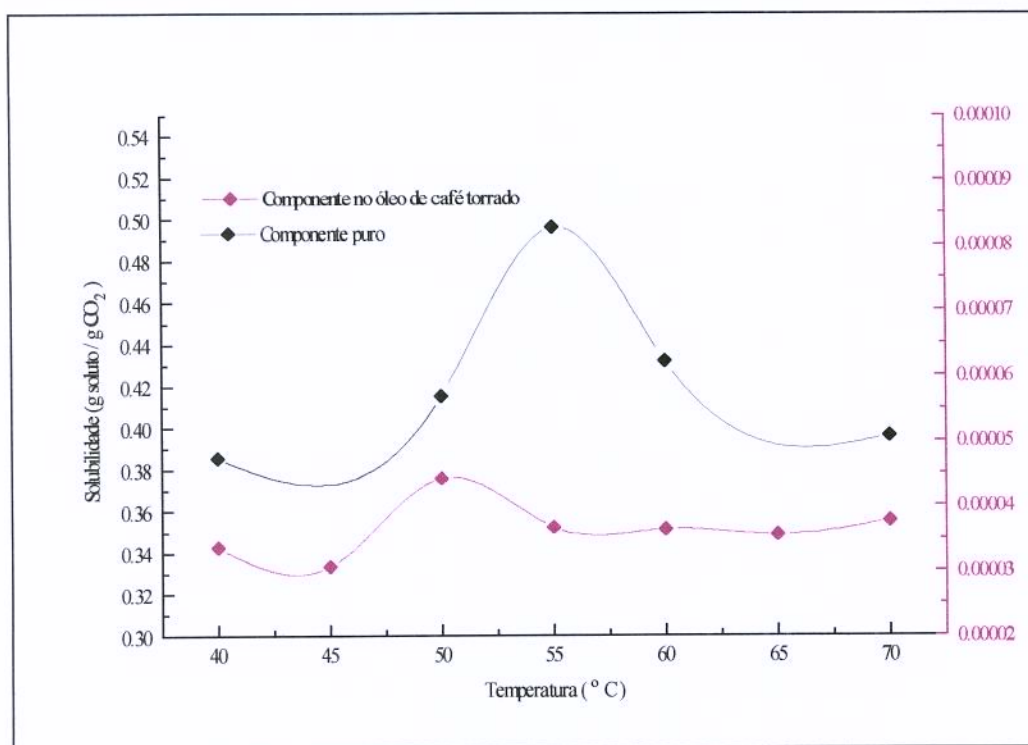


Figura 7.7. Solubilidade do componente γ-butirolactona(5) puro e no óleo aromático de café torrado (mistura), em função da temperatura.

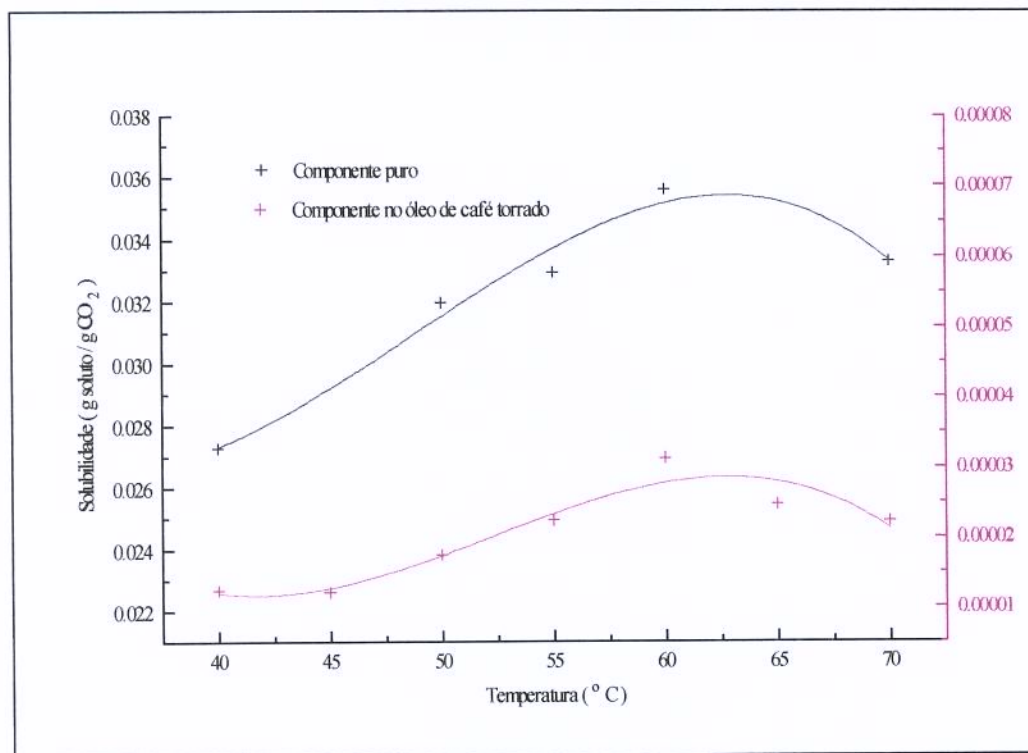


Figura 7.8. Solubilidade do componente acetato de furfurila(6) puro e no óleo aromático de café torrado (mistura), em função da temperatura.

7.4. CONCLUSÃO

Observa-se que a solubilidade dos componentes puros em CO₂ supercrítico (Tabela 7.5.) foi superior à solubilidade destes mesmos componentes quando presentes no óleo aromático de café torrado (Tabelas 6.9., 6.10., 6.11., 6.12., 6.13. - *Capítulo 6*). A hipótese levantada para esclarecer este fato é que quando os componentes foram extraídos para o cálculo da solubilidade do óleo aromático de café torrado, foram extraídos, além dos componentes escolhidos para representar o comportamento da fração aromática do café torrado (2-metilpirazina(2), álcool furfurílico(3), 2,5-dimetilpirazina(4), γ -butirolactona(5) e acetato de furfurila(6)), também triglicerídeos, ácidos graxos, cafeína entre outros componentes, que são solúveis em CO₂ supercrítico e competem pela ação de solvência. Para uma mesma quantidade de solvente, em uma mesma condição operacional de P e T, têm-se vários componentes sendo solubilizados pelo CO₂ o que modifica a concentração de saturação. Já quando a solubilidade em CO₂ é determinada para o componente puro não está

ocorrendo interação entre o solvente e outros componentes. Nesta etapa, os componentes puros foram adicionados em excesso para garantir a saturação do solvente nas condições operacionais empregadas e foram consideradas somente a interação entre o componente puro e o CO₂ supercrítico, quando o poder de solvência do CO₂ supercrítico estava sendo aplicado à um único componente.

Outra hipótese a ser considerada para explicar a alta solubilidade dos componentes puros se comparado aos mesmos na mistura é que, mesmo empregando grãos de café inerte com poros suficientemente grandes para absorver os componentes puros aspergidos, não deve ser desconsiderado o fato de que possa ter ocorrido um arraste destes componentes das superfícies dos grãos durante o procedimento de coleta da amostra. No entanto esta hipótese seria a menos provável, já que o volume do coletor é muito pequeno se comparado ao volume do extrator e o deslocamento do CO₂ saturado com os componentes puros para o sistema de coleta foi extremamente rápido.

7.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BALTES, W.; BOCHMANN, G. Model reactions on roasted aroma formation. 1. Reaction of serine and threonine with sucrose under the conditions of coffee roasting and identification on new coffee aroma compounds, **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 35, p. 340-346, 1987.
- BEMIS-YOUNG, G. L.; HUANG, J.; BERNHARD, R.A. Effect of pH on pyrazines formation in glucose-glycine model systems. **Food Chemistry**, v.46, p. 383-387, 1993.
- BUTTERY, G. R.; LING, L. C. Additional studies on flavor components of corn tortilla chips. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 46, p. 2764-2769, 1998.
- BUTTERY, G. R.; ORTS, J. W.; TAKEOKA, G. R.; NAM, Y. Volatile flavor components of rice cakes. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 47, p. 4353-4356, 1999.
- CLARKE, R.J.; MACRAE, R. 1985, **Coffee and Chemistry**, 1, 305p. Elsevier Applied Science Publishers, London/New York.

- D'AGOSTINO, A.; NEGRONI M.; ARNOLDI, A. Autoxidation in the formation of volatiles from glucose-lysine, **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 46, p. 2554-2559, 1998.
- DE MARIA C. A. B.; TRUGO, L. C.; AQUINO NETO F. R.; MOREIRA, R. F. A.; Alviano, C. S. The GC/MS identification of volatiles formed during the roasting of high molecular mass coffee aroma precursors. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 7, p. 267-270, 1996.
- FRIEDEL, P.; KRAMPL, V.; RADFORD, T.; RENNER, J. A.; SHEPHARD F. W.; GIANTURCO, M. A. Some constituents of the aroma complex of coffee, **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 19, 1971.
- FURIA, T.E.; BELLANCA, N. 1971 **Fenarol's Handbook of Flavour ingredients**, 803p. The Chemical Rubber CO., Ohio.
- HWANG, H-I.; HARTMAN, T. G.; ROSEN, R.T.; Ho, C-T. Formation of pyrazines from Maillard reaction of glucose and glutamine-amide-¹⁵N. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 41, p. 2112-2115, 1993.
- JUNG, M. Y.; BOCK, J. Y.; BAIK, S. O., LEE, T. K.; KIM, J. H. Pyrazine contents and oxidative stabilities of roasted soybean oils. **Food Chemistry**, v. 60, p. 95-102, 1997.
- JUNG, M. Y.; BOCK, J. Y.; BAIK, S. O., LEE, J. H.; LEE, K. T. Effects of roasting on pyrazine contents and oxidative stability of red pepper seed oil prior to its extraction. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 47, p. 1700-1704, 1999.
- JUSINO, M.G.; CHI-TANG, H.; TONG, C.H. Formation kinetics of 2,5-dimethylpyrazine and 2-methylpyrazine in solid model system consisting of amioca starch, lysine and glucose. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 45, p. 3164-3170, 1997.
- LEAHY M. M.; REINECCIUS, G. A. Kinetics formation of alkylpyrazines, *Flavour Chemistry Trends and Developments*, Cap. 7, **ACS Symposium Series**, 1989.
- LIARDON, R.; OTT, U. Application of multivariate statistics for the classification of coffee headspace profiles. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v.17, p. 32-38, 1984.

- RAMOS, E.; VALERO, E.; IBÁÑEZ, E.; REGLERO, G. TABERA; J. Obtention of a brewed coffee aroma extract by na optimized supercritical CO₂-based process. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 46, p. 4011-4016, 1998.
- ROBERTS D.; BERTSCH, W. Use of computerized pattern recognition in the analysis of stress induced changes in coffee aroma. **Journal of High Resolution Chromatography & Chromatography communications**, v. 10, p. 244-247, 1987.
- SANAGI M. M.; HUNG, W. P.; YASIR, S. M. Supercritical fluid extraction of pyrazine in roasted cocoa beans - effect of pod storage period. **Journal of Chromatography A**, v. 785, p. 361-367, 1997.
- SHIMODA, M.; SHIRATSUCHI, H.; NAKADA, Y; WU, Y; OSAJIMA Y. Identification and sensory characterization of volatile flavor compounds in sesame seed oil. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 44, p. 3909-3912, 1996.
- SHU, C-K., Pyrazine formation from serine and threonine, **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 47, p. 4332-4335, 1999.
- SMELROCH P.; GROSH, W. Anaysis of roasted coffee powders and brews by gas chromatography-olfactometry of headspace samples, **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v.28, p. 310-313, 1995.
- WANG, T. H.; SHANFIELD, H.; ZLATKIS, A. Analysis of trace volatile organic compounds in coffee by headspace concentration and gas chromatography-mass spectrometry. **Chromatografia**, v. 17, p. 411-417, 1983.

CAPÍTULO 8

Modelagem termodinâmica que usa a equação de estado de Peng-Robinson para prever a solubilidade dos componentes 2-metilpirazina(2), álcool furfurílico(3), 2,5-dimetilpirazina(4), acetato de furfurila(5) e γ -butirolactona(6) em CO_2 supercrítico(1). (SISTEMAS BINÁRIOS)



8.1. INTRODUÇÃO

Esta fase da pesquisa teve como objetivo a utilização dos dados experimentais de solubilidade em CO₂ supercrítico dos componentes puros (2-metilpirazina(2), álcool furfurílico(3), 2,5-dimetilpirazina(4), γ -butirolactona(5) e acetato de furfurila(6)) para ajuste e predição da solubilidade destes em CO₂ supercrítico(1) utilizando uma modelagem termodinâmica que emprega a equação de estado de Peng-Robinson combinada à regra de mistura clássica de van der Waals e à regra de mistura dependente da composição de Stryjek & Vera (1986). Os dados experimentais foram empregados no ajuste dos parâmetros de interação binária, (componente puro-CO₂ supercrítico), os quais são essenciais para uma melhor predição da solubilidade dos componentes na mistura escolhida para representar a fração aromática do óleo de café torrado.

8.1.1. EQUILÍBRIO DE FASES

O equilíbrio de fases implica em uma situação na qual não estejam ocorrendo modificações macroscópicas no sistema em relação ao tempo, e pode ser expresso em termos da igualdade de fugacidade dos componentes nas diversas fases, como:

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} = \dots = f_i^{\pi} \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

Para uma mistura à temperatura e pressão fixas, a fugacidade de cada componente (f_i) pode ser obtida, a partir de dados do volume parcial molar, pela seguinte relação:

$$\ln \phi_i = \ln \left(\frac{f_i}{x_i P} \right) = \frac{1}{RT} \int (\bar{V}_i - V^d) dP \quad [8.1]$$

Onde: ϕ_i = coeficiente de fugacidade;

x_i = fração molar do componente i na mistura;

$\bar{V}_i$ = volume parcial molar do componente na mistura;

$V^d = \left(\frac{RT}{P} \right)$ = volume molar de gás ideal.

O volume parcial molar ($\bar{V}_i$) para uma mistura multicomponente com volume molar (V_m) pode ser escrito como (Szarawara & Gawdzik, 1989):

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V_m}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = V_m + \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} - \sum_{j=1}^k x_j \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_j} \right)_{T, P, x_{i \neq j}} \quad [8.2]$$

$$\text{Onde: } V_m = \sum_{i=1}^n x_i \bar{V}_i = f(T, P, x_1, \dots, x_k) \quad [8.3]$$

8.1.2 EQUAÇÕES DE ESTADO DO TIPO VAN DER WAALS

O comportamento P-V-T dos gases ideais é dado com bastante precisão pela seguinte relação:

$$PV = RT \quad [8.4]$$

O uso desta equação é bastante amplo nos cálculos termodinâmicos devido à sua simplicidade, sendo uma boa aproximação para gases à baixas densidades. Com base nesta relação introduziu-se o conceito de fator de compressibilidade (Z), que é definido como:

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad [8.5]$$

onde $Z=1$ para gases ideais.

Aceitando-se a suposição de que gases ideais são isentos de forças de interação intermoleculares (repulsão e atração), a aplicabilidade da equação dos gases ideais se restringe a gases em condições tais que esta interação possa ser desprezada assim como o volume das moléculas. O desvio de Z em relação à unidade indica que o volume das moléculas devem ser considerados e que existem forças de interação intermoleculares, que não devem ser desprezadas.

O desenvolvimento de equações de estado para fluidos não ideais tem, em geral, seguido três tipos de abordagens: a) equações de estado do tipo de van der Waals; b) equações do tipo do virial; c) equações que utilizam a teoria dos estados correspondentes.

A primeira equação capaz de descrever qualitativamente o comportamento de gases e de líquidos foi proposta por van der Waals, em 1873:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad [8.6]$$

onde o parâmetro a relaciona-se com a força de atração intermolecular e o parâmetro b com o volume das moléculas. A pressão é resultante de dois termos, um de repulsão e outro de atração intermolecular, como representados na equação:

$$P = P_R + P_A \quad [8.7]$$

onde: $P_R = \frac{RT}{V-b}$ e $P_A = -\frac{a}{V^2}$. Esta equação admite um fator de compressibilidade universal ($Z_c=1/3$), no ponto crítico.

Os parâmetros a e b da equação [8.6] foram originalmente admitidos como independentes da temperatura e relacionados às propriedades críticas:

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c} \quad [8.8]$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad [8.9]$$

Sendo obtidos a partir dos critérios de estabilidade no ponto crítico:

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{P_c, T_c} = \left. \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right|_{P_c, T_c} = 0 \quad [8.10]$$

Redlich & Kwong (1949) propuseram a primeira equação de estado cúbica (RK) com alta aceitabilidade como ferramenta para os cálculos de fugacidade de fluidos não polares. Esta equação foi proposta para satisfazer as condições de contorno nos limites de alta e baixa densidade e pode ser escrita da seguinte maneira:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)} \quad [8.11]$$

$$\text{onde: } a = \frac{0,42748(R^2 T_c^{2,5})}{P_c} \quad [8.12]$$

$$b = \frac{0,0867(RT_c)}{P_c} \quad [8.13]$$

$$Z_c=1/3$$

O sucesso da equação de estado de RK estimulou numerosas pesquisas que propunham melhora da equação pela introdução da dependência da temperatura no parâmetro a . A dependência deste parâmetro com a temperatura é essencial para reproduzir valores de pressão de vapor do componente puro.

A primeira fórmula para expressar a dependência do parâmetro a com a temperatura que obteve maior divulgação foi a simplificação proposta por Soave (1972):

$$\alpha^{\frac{1}{2}} = 1 + K_m \left[1 - T_R^{\frac{1}{2}} \right] \quad [8.14]$$

onde K_m expressa uma função quadrática do fator acêntrico sendo específica para cada substância.

Com esta simplificação, Soave fez com que a equação reproduzisse pressões de vapor para substâncias não polares para $T_R=0,7$, correlacionando o parâmetro a com a temperatura e o fator acêntrico (ω). A equação de estado de S-RK com dois parâmetros foi escrita como:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad [8.15]$$

$$\text{onde: } a(T_c) = \frac{0,42747 R^2 T_c^2}{P_c} \quad [8.16]$$

$$b = \frac{0,08664 RT_c}{P_c} \quad [8.17]$$

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_R, \omega) \quad [8.18]$$

$$Z_c = 1/3$$

$$\alpha(T_R, \omega) = \text{função da temperatura e fator acêntrico, com valor unitário para } T = T_c.$$

As pressões de vapor dos componentes no equilíbrio de fases devem ser corretamente representadas pelas equações de estado. Numerosas equações foram propostas com este propósito onde a função $\alpha(T_R, \omega)$, que corrige o parâmetro a , contém usualmente de um a três constantes empíricas, sendo derivadas da pressão de vapor dos componentes individuais. Entre elas, Mathias & Copeman (1983) propuseram uma equação com três parâmetros:

$$\alpha = \left[1 + C_1 \left(1 - T_R^{-1/2} \right) + C_2 \left(1 - T_R^{-1/2} \right)^2 + C_3 \left(1 - T_R^{-1/2} \right)^3 \right]^2 \quad [8.19]$$

Soave, (1986) propôs uma equação com dois parâmetros:

$$\alpha = 1 + m \left(1 + T_R \right) + n \left(T_R^{-1} - 1 \right) \quad [8.20]$$

Peng & Robinson (1976) compararam valores de Z_c experimentais com o valor de 1/3 das equações de estado de RK e S-RK e observaram que o fator de compressibilidade destas equações era superestimado, modificaram, então, o termo de atração da equação de estado de S-RK, propondo a equação de estado de PR com $Z_c=0,307$ na forma:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad [8.21]$$

$$\text{onde: } a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad [8.22]$$

$$b = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad [8.23]$$

$$\alpha^{1/2} = 1 + K_m \left(1 - T_R^{-1/2} \right) \quad [8.24]$$

$$K_m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad [8.25]$$

$$Z_c=0,307$$

Podendo também ser escrita na forma cúbica em Z , como:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad [8.26]$$

$$\text{onde: } A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad [8.27]$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad [8.28]$$

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad [8.29]$$

As equações de estado de PR e de S-RK são amplamente utilizadas para predizer o equilíbrio líquido-vapor de misturas de componentes apolares. No entanto, por considerar um fator de compressibilidade universal para todos os componentes, a predição de

propriedades, tais como densidades de líquidos é relativamente pobre, e nas regiões próximas ao ponto crítico são encontrados os piores valores.

Um terceiro parâmetro, dependente do fator de compressibilidade no ponto crítico, foi usado por vários autores com o intuito de aumentar a flexibilidade na predição de todas as propriedades termodinâmicas. Embora este parâmetro faça com que as equações de estado possam prever corretamente o fator de compressibilidade no ponto crítico, as isotermas para baixas e altas pressões obtidas apresentam valores não muito apreciáveis. Para um melhor resultado global, utilizaram um fator de compressibilidade aparente no ponto crítico (calculado) (ζ), não necessariamente coincidente com o valor de Z_c experimental.

A equação de estado de Fuller (1976) contém um terceiro parâmetro, $c(T)$:

$$P = \frac{RT}{V - b(T)} - \frac{a(T)}{V[V + c(T)b(T)]} \quad [8.30]$$

O parâmetro b na equação de estado de Fuller, equação [8.30], varia com a temperatura assim como o parâmetro da equação de estado de Heyen (1980):

$$P = \frac{RT}{V - b(T)} - \frac{a(T)}{V^2 + (b(T) + c)V - b(T)c} \quad [8.31]$$

Heyen (1980) admitiu três opções para o cálculo do fator de compressibilidade aparente no ponto crítico (ζ): determinar o valor experimental de Z_c , ajustar o valor experimental de Z_c ou calculá-lo como função de ω (citado por Anderko, 1990).

Patel & Teja (1982) usando a forma sugerida por Heyen (1980), propuseram a equação de estado de PT que engloba as equação de estado de Peng-Robinson (PR) e de Soave (S-RK). Tratam ζ como sendo um parâmetro ajustável dependente da temperatura para $0,9 < T_R < 1,0$, visando obter uma melhor reprodução das densidades de líquidos saturados, além de satisfazer a igualdade de fugacidades na curva de saturação de forma análoga às equações de estado de PR e S-RK. A equação de estado de PT fica sendo escrita na forma:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + c(V - b)} \quad [8.32]$$

Esta equação reduz-se a equação de S-RK com $c=0$ e à de (PR) quando $c=b$. O desenvolvimento da forma de três parâmetros foi feito devido à aceitabilidade da predição de ambas as regiões, de baixas e altas densidades, o que requer que ζ seja tratado como um parâmetro empírico.

8.1.3. CÁLCULOS DE PROPRIEDADES P-V-T DE MISTURAS COM EQUAÇÕES DE ESTADO

O método mais amplamente usado para estender o uso das equações de estado para misturas de componentes é adotar a mistura como sendo um pseudo componente puro nas mesmas condições de temperatura e pressão, como proposto por van der Waals, em 1890. As constantes médias características da composição da mistura são obtidas, a partir de uma regra de mistura clássica, relacionada às constantes dos componentes puros, na forma de uma função quadrática em fração molar:

$$a_m = \sum_i \sum_j a_{ij} x_i x_j \quad [8.33]$$

$$b_m = \sum_i \sum_j b_{ij} x_i x_j \quad [8.34]$$

onde: $a_{ij} = (1 - K a_{ij}) (a_{ii} a_{jj})^{\frac{1}{2}}$ [8.35]

$$b_{ij} = (1 - K b_{ij}) \left(\frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} \right) \quad [8.36]$$

Os parâmetros de interação binária $K a_{ij}$ e $K b_{ij}$ são obtidos pelo ajuste da equação a dados experimentais de equilíbrio binário de todos os pares de componentes da mistura.

O desempenho de algumas equações de estado com a regra de mistura clássica no cálculo de equilíbrio, foi testado por Han *et al.* (1988), que analisaram a predição do equilíbrio líquido-vapor de cinco sistemas (misturas simétricas, misturas com hidrogênio, com dióxido de carbono, com metano e com nitrogênio) utilizando-se de sete equações de estado, sendo cinco cúbicas (Soave, 1972; Peng-Robinson, 1976; Kubic, 1982; Heyen, 1983 e CCOR de Kin *et al.*, 1986) e duas não cúbicas (COR de Chien *et al.*, 1983 e HCBKS de Cox *et al.*, 1971 e Starling & Han, 1972). Os resultados apresentaram diferença

insignificante entre as equações, havendo apenas uma exceção para a equação de Heyen que apresentou os piores resultados. A aplicação de uma equação complexa não ofereceu nenhuma vantagem, pois seus resultados foram inferiores aos obtidos pelas equações mais simples, como as de Soave e Peng-Robinson.

A regra de mistura clássica, quando aplicada para misturas contendo componentes polares, nem sempre é eficiente. A incapacidade da regra de mistura clássica para representar o equilíbrio de fases para misturas fortemente não ideais incentivou o estudo de novas regras de misturas, como aquelas que envolvem a energia em excesso de Gibbs e as regras de misturas dependentes da composição.

Os métodos que combinam o modelo de energia em excesso de Gibbs com parâmetros da equação de estado são equivalentes à expressão de parâmetros cruzados (a_{ij}) de uma equação de estado em função da composição. O uso do modelo de energia de Gibbs para uma fase líquida não é essencial para obter uma boa exatidão, no entanto é possível construir empiricamente uma regra de mistura dependente da composição que seja simples e mais exata.

Stryjek & Vera (1986, (a) e (b)), Adachi & Sugie (1986) e Panagiotopoulos & Reid (1986) propuseram regras de mistura similares contendo dois parâmetros binários.

Stryjek & Vera (1986):

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_{ii} a_{jj})^{\frac{1}{2}} (1 - x_i K a_{ij} - x_j K a_{ji}) \quad [8.37]$$

Adachi & Sugie (1986):

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_{ii} a_{jj})^{\frac{1}{2}} (1 - l_{ij} + m_{ij} (x_i - x_j)) \quad [8.38]$$

e Panagiotopoulos & Reid (1986):

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_{ii} a_{jj})^{\frac{1}{2}} (1 - K a_{ij} + (K a_{ij} - K a_{ji}) x_i) \quad [8.39]$$

Além da equação [8.37], Stryjek & Vera (1986 (a)) propuseram também uma outra regra de mistura dependente da composição:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_{ii} a_{jj})^{\frac{1}{2}} \frac{1 - K a_{ij} K a_{ji}}{(x_i K a_{ij} + x_j K a_{ji})} \quad [8.40]$$

e concluíram que ambas podiam ser usadas com confiança para correlatar os dados de ELV dos sistemas estudados.

Schwartzentruber *et al.* (1987) introduziram um terceiro parâmetro na regra de mistura dependente da composição de Panagiotopoulos & Reid, equação [8.39], com o intuito de ampliar sua flexibilidade. A equação proposta correlacionou bem os dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema ternário: metanol-CO₂-propano e seus binários (citado por Anderko, 1990).

Schwartzentruber *et al.* (1989) desenvolveram um procedimento eficiente para estender o método de contribuição de grupos UNIFAC para altas pressões, usando a regra de mistura dependente da composição de Schwartzentruber *et al.* (1987).

8.1.4. PROBLEMAS APRESENTADOS NA APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE ESTADO COM REGRA DE MISTURA DEPENDENTE DA COMPOSIÇÃO EM MISTURAS MULTICOMPONENTES.

Michelsen & Kistenmacher (1990) levantaram o problema da regra de mistura dependente da composição, tomando como exemplo a regra de Schwartzentruber & Renon (1989), que descreve o coeficiente de interação binária como:

$$Ka_{ij} = k_{ij} + l_{ij}(x_i - x_j) \quad [8.41]$$

com $k_{ij} = k_{ji}$ e $l_{ij} = -l_{ji}$.

O parâmetro a da equação de estado é calculado como:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - Ka_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad [8.42]$$

Observaram que a regra definida pelas equações [8.41] e [8.42] são não invariantes para a divisão de um componente em número igual de subcomponentes, ou melhor, se a partir de uma mistura binária (x_1, x_2) formarmos uma mistura ternária onde o componente (2) é subdividido em dois componentes iguais com as mesmas propriedades críticas, o parâmetro a (equação [8.42]) assumirá valores diferentes quando são considerados dois ou três componentes na mistura. Este problema é de grande interesse, já que problemas similares

ocorrem em misturas que contêm componentes semelhantes, como por exemplo: CO₂-nC₅-iC₅ e misturas de fração de petróleo que associam componentes semelhantes.

Mathias *et al.* (1991) também discutiram o problema da não invariância, investigando a fonte de origem desta deficiência e propuseram uma nova fórmula. A nova regra de mistura proposta assume que b é dado pela usual média da fração molar. No entanto, a foi dado pela soma do termo quadrático usual e um termo adicional assimétrico (polar):

$$a = a^{(0)} + a^{(1)} \quad [8.43]$$

$$a^{(0)} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}^{(0)} (1 - K a_{ij}) \quad [8.44]$$

onde: $a_{ij}^{(0)} = \sqrt{a_i a_j}$.

$K_{ij} = K_{ji}$ é o parâmetro binário simétrico.

Panagiotopoulos & Reid (1986), propuseram que $a^{(1)}$ pode ser escrito como:

$$a^{(1)} = \sum_i \sum_j x_i x_j^2 a_{ij}^{(0)} l_{ji} \quad [8.45]$$

onde: $l_{ii} = l_{jj} = 0$ e $l_{ji} = -l_{ij}$.

A equação proposta como alternativa da equação[8.45], foi:

$$a^{(1)} = \sum_i \left(\sum_j x_j a_{ij}^{(0)\frac{1}{3}} l_{ij}^{\frac{1}{3}} \right)^3 \quad [8.46]$$

E a seguinte dependência da temperatura foi usada:

$$K_{ij} = \frac{K_{ij}^{(0)} + K_{ij}^{(1)}}{T} \quad [8.47]$$

$$l_{ij} = \frac{l_{ij}^{(0)} + l_{ij}^{(1)}}{T} \quad [8.48]$$

Os autores ao analisarem os dados experimentais de misturas multicomponentes, notaram que esta simples reformulação na regra de mistura eliminou o problema da não invariância. Comparando as duas regras, equações [8.45] e [8.46], notaram que o erro é muito grande quando dois componentes são similares e o terceiro diferente, e que a nova formulação não fornece melhora significativa na predição do ELL de misturas ternárias.

8.1.5. EQUAÇÕES EMPREGADAS NESTE TRABALHO

Acompanhando o desenvolvimento dos estudos na representação de propriedades P-V-T de componentes puros pelas equações de estado, observa-se que os autores, visando tornar estas equações mais exatas, incluem um número maior de parâmetros, aumentando assim a complexibilidade das equações.

Entretanto, para o cálculo do equilíbrio de fases de misturas, as equações de estado mais simples foram equiparáveis às complexas, como demonstrado por Han *et al.* (1988).

A melhora na representação do equilíbrio de fases por equações de estado é obtida às custas de regras de misturas mais complexas, tornando-as mais flexíveis ao ajuste. Portanto, neste trabalho optou-se pelo uso de uma equação de estado simples (Peng-Robinson) utilizando-se de uma regra de mistura mais flexível, se comparada à regra de mistura clássica.

A regra de mistura dependente da composição (Stryjek & Vera, 1986) foi usada neste trabalho, visto que constitui uma simples e bem sucedida regra aplicada às equações de estado em misturas complexas.

8.2. METODOLOGIA

A partir dos dados de solubilidade dos componentes puros, escolhidos para representar a fração aromática do óleo de café torrado (2-metilpirazina(2), álcool furfurílico(3), 2,5-dimetilpirazina(4), γ -butirolactona(5) e acetato de furfurila(6)) ajustou-se os parâmetros de interação binária, os quais foram usados no programa computacional (AJU.PAS e AJU2.PAS) para o cálculo do equilíbrio de fases destes componentes em CO₂ supercrítico(1).

Os itens a seguir descrevem detalhadamente, a metodologia empregada.

8.2.1. COEFICIENTE DE FUGACIDADE (ϕ_i) DOS COMPONENTES NA MISTURA

Uma expressão para o cálculo do coeficiente de fugacidade (ϕ_i) foi obtida a partir das expressões [8.1] e [8.2], aplicadas à equação de estado de Peng-Robinson com as regras de mistura clássica de van der Waals e a dependente da composição de Stryjek & Vera (1986), usando a metodologia descrita por Szarawara & Gawdzik, (1989), (Oliveira, 1997).

8.2.2. EQUILÍBRIO DE FASES

Para o cálculo do equilíbrio foi empregado:

- Regra de mistura clássica de van der Waals;
- Regra de mistura de Stryjek & Vera, (1986), equação [8.37];
- Expressão para o cálculo do coeficiente de fugacidade para os componentes da mistura, item 8.1.1.

Os programas AJU.PAS (regra de mistura clássica) e AJU2.PAS (regra de mistura dependente da composição de Stryjek & Vera, 1986), cujo fluxograma das etapas iterativas pode ser observado na Figura 8.1., determina o equilíbrio de fases para um dado valor de temperatura e pressão, quando se conhece a composição da mistura ($x_2^*, x_3^*, \dots, x_n^*$) na fase pesada e base livre do solvente (componente 1).

O seguinte procedimento iterativo foi utilizado para a solução dos sistemas de equações, empregado para o desenvolvimento do programa:

- a) Conhecendo-se x_i^* (fração molar do componente em base livre do solvente) e dando uma estimativa inicial para x_1 , a composição ($x_2, x_3, \dots, x_n$) fica definida;
- b) Estimativas iniciais para $K_i = y_i/x_i$ ($i=1, 2, \dots, n$) definem a composição ($y_1, y_2, \dots, y_n$);
- c) Calcula-se a fugacidade de todos os componentes, em ambas as fases, e verifica-se o critério de equilíbrio $f_i^L = f_i^V$;
- d) Se $f_i^L \neq f_i^V$ corrige-se os valores de $K_i(s) = K_i = K_i^{ant} \cdot f_i^L/f_i^V$;

- e) Com os novos valores de $K_i(s)$ recalcula-se a composição nas fases líquido e vapor (através de um balanço de massa);
- f) Repete-se os cálculos dos itens (c), (d) e (e) até igualdade de fugacidades.

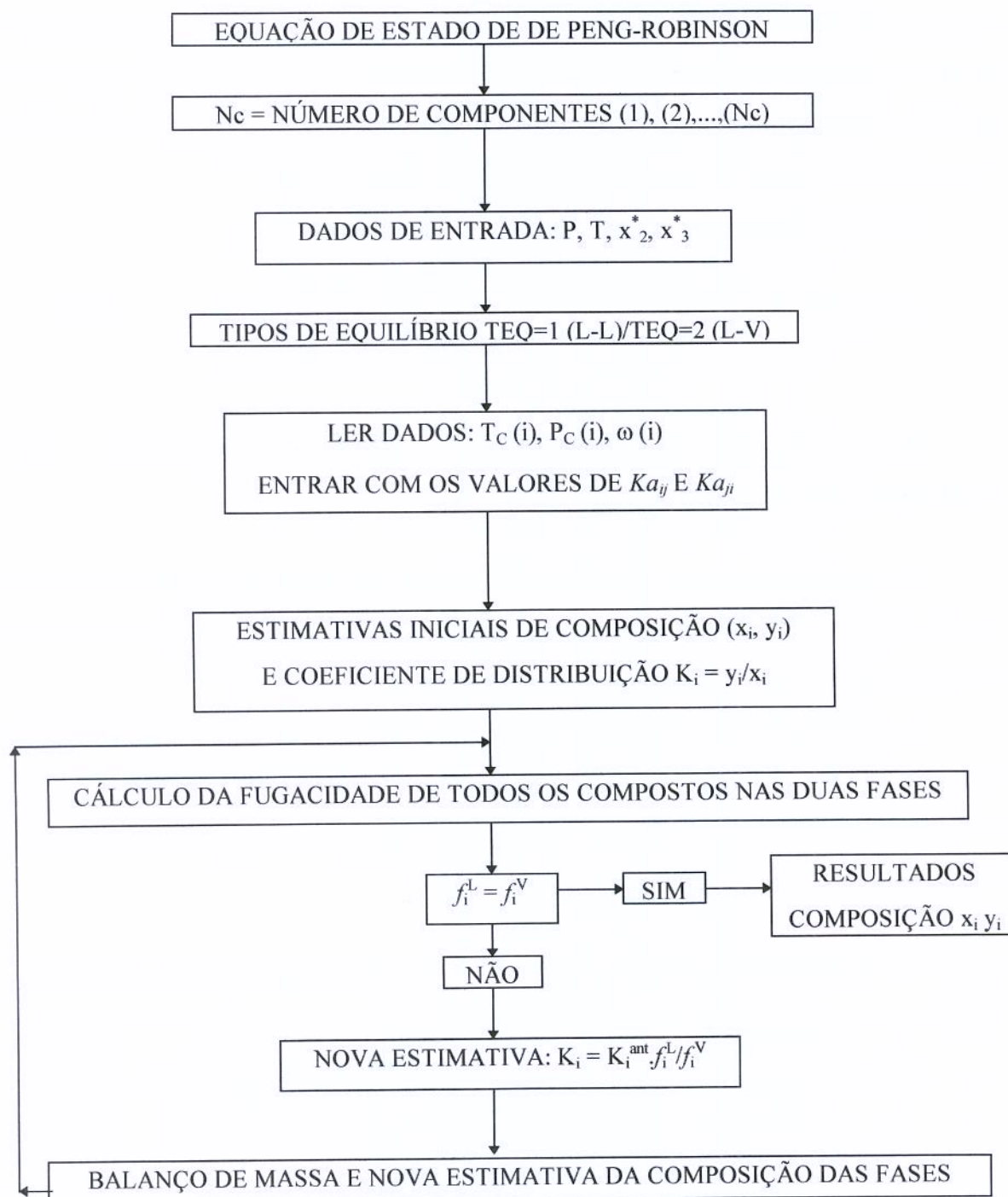


Figura 8.1. Fluxograma que descreve os passos do programa computacional AJU.PAS e AJU2.PAS, para o cálculo do equilíbrio de fases.

8.2.3. AJUSTE DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO BINÁRIA Ka_{ij} E Ka_{ji}

O método Simplex modificado de Nelder & Mead (1965) foi empregado na minimização da função objetivo, $S=S(Ka_{ij}, Ka_{ji})$, que é definida em função dos dados experimentais coletados: $[T^e, P^e, x^e(1), x^e(2), y^e(1), y^e(2)]$ e dos valores da composição calculados pelos programas computacionais CPARTEST.PAS e CEPAR2.PAS, nas mesmas condições de temperatura e pressão dos pontos experimentais: $[T= T^e, P=P^e, x^e(1), x^e(2), y^e(1), y^e(2)]$ com critério de igualdade de fugacidades entre as fases.

A função objetivo (S) foi definida como:

$$S(Ka_{ij}, Ka_{ji}) = \sum_{j=1}^{NPE} \sum_{i=1}^2 \left[\left(\frac{x^c(i) - x^e(i)}{x^e(i)} \right)^2 + \left(\frac{y^c(i) - y^e(i)}{y^e(i)} \right)^2 \right] \quad [8.49]$$

8.2.4. DADOS EXPERIMENTAIS DA SOLUBILIDADE DOS COMPONENTES PUROS

Os experimentos para o cálculo de solubilidade dos componentes puros individuais em CO₂ supercrítico foram realizados para um único valor de pressão (250 bar) com valores de temperatura de 40, 50, 55, 60 e 70°C (*Capítulo 7*).

A solubilidade dos componentes em CO₂ supercrítico (Tabela 8.1.) foi calculada a partir da Equação [6.1.] (*Capítulo 6*), relacionada com a massa total de cada um destes componentes obtidas na extração com CO₂ supercrítico nas diferentes condições operacionais.

Tabela 8.1. Solubilidade (g soluto/g CO₂) dos componentes puros em CO₂ supercrítico a 250bar.

Exp.	T (°C)	2-metilpirazina	álcool furfurílico	2,5- dimetilpirazina	γ- butirolactona	acetato de furfurila
1	40	2,3045E-02	2,7273E-02	3,7397E-02	3,8540E-02	2,9182E-02
2	50	2,6644E-02	3,1981E-02	4,5866E-02	4,1527E-02	4,4674E-02
3	55	2,9505E-02	3,2942E-02	3,9141E-02	4,9592E-02	4,9032E-02
4	60	2,6893E-02	3,5604E-02	3,7857E-02	4,3212E-02	5,5345E-02
5	70	2,6863E-02	3,3287E-02	2,8155E-02	3,9607E-02	5,2601E-02

Os dados experimentais de solubilidade para serem aplicados na modelagem termodinâmica, na qual os dados de entrada devem ser na forma P, T x e/ou y, foram convertidos em fração molar (y_i - fase leve) (Tabela 8.2.).

Tabela 8.2. Fração molar (y_i) dos componentes puros a 250bar.

Exp.	T (°C)	2-metilpirazina	álcool furfurílico	2,5- dimetilpirazina	γ - butirolactona	acetato de furfurila
1	40	4,9279E-02	6,0793E-02	9,1891E-02	7,5390E-02	9,2924E-02
2	50	5,6975E-02	7,1287E-02	1,1270E-01	8,1233E-02	1,4225E-01
3	55	6,3093E-02	7,3429E-02	9,6176E-02	9,7009E-02	1,5613E-01
4	60	5,7507E-02	7,9363E-02	9,3021E-02	8,4529E-02	1,7623E-01
5	70	5,7443E-02	7,4198E-02	6,9182E-02	7,7477E-02	1,6750E-01

8.2.5. FATOR ACÊNTRICO E PROPRIEDADES CRÍTICAS DOS COMPONENTES PUROS

A modelagem termodinâmica necessita de propriedades críticas e fator acêntrico dos componentes puros. Estas propriedades muitas vezes não são obtidas, seja por escassez de dados da literatura ou muitas vezes por particularidades dos compostos orgânicos, que podem ser instáveis às condições de altas pressões e temperaturas. Desta maneira, a falta destas propriedades faz com que as mesmas sejam estimadas por equações que utilizam contribuição de grupos, quando somente a estrutura da molécula é conhecida, ou empíricas, quando são conhecidos alguns dados experimentais.

Os fatores acêntricos para os componentes puros foram estimados pela relação:

$$\omega = \frac{3}{7} \left(\frac{T_b}{T_b - T_c} \right) \log_{10} \left(\frac{P_b}{P_c} \right) - 1.0 \quad [8.50]$$

que é decorrente da aplicação da equação [8.51] para pressão de vapor, na definição de Pitzer *et al.*, 1955 (equação [8.52]):

$$\log_{10} P_R^V = A \left(1 - \frac{1}{T_R} \right) \quad [8.51]$$

onde A é uma constante específica para cada substância.

$$\omega = \log_{10} P_R^V \Big|_{T=0,7T_c} - 1.0 \quad [8.52]$$

onde: $P_R^V \Big|_{T=0,7T_c}$ = Pressão de vapor reduzida (P^V/P_c) na temperatura reduzida (T/T_c)=0,7 com o valor de pressão de vapor na temperatura de $T=0,7T_c$ interpolada entre as temperaturas normal de ebulição T_b e crítica T_c .

O fator acêntrico de compostos orgânicos pode também ser predito por métodos de contribuição de grupos. Algumas destas correlações foram propostas por Han & Peng, 1993 e Constantinou *et al.*, 1995. A correlação de Hang & Peng, 1993 (equação [8.53]) também foi aplicado neste experimento, mas como são conhecidos os valores experimentais de temperatura normal de ebulição (T_b), optou-se pelo uso da equação [8.50] no cálculo do fator acêntrico (ω).

$$\omega = 0,004423 \left(\ln(3,3063 + \sum n_i \varepsilon_i) \right)^{3,651} \quad [8.53]$$

Onde ω é o fator acêntrico, n_i é o número de grupos e ε_i é o valor correspondente ao grupo.

As propriedades críticas dos componentes puros, escolhidos para representar a fração aromática do óleo de café torrado, foram estimadas pelos métodos de contribuição de grupos de Joback & Reid (1987), Somayajulu (1989) e Constantinou & Gani (1994). Os grupos apresentados por Constantinou & Gani (1994) não foram suficientes para representar a moléculas de alguns componentes e os resultados obtidos por este método foram discrepantes se comparados aos demais portanto, estes resultados foram irrelevantes, e desta forma desconsiderados.

As equações para o cálculo da temperatura normal de ebulição (T_b), temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c) propostas por Joback & Reid (1987) são apresentadas a seguir:

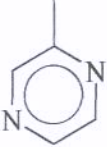
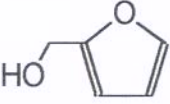
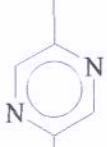
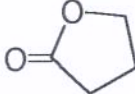
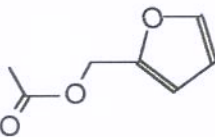
$$T_b = 198 + \sum \Delta T_b \quad [8.54]$$

$$\frac{T_b}{T_c} = 0.584 + 965 \sum \Delta T_c - \left(\sum \Delta T_c \right)^2 \quad [8.55]$$

$$P_c = \frac{1}{\left(0,133 + 0,0032n_{at} - \sum \Delta P_c \right)^2} \quad [8.56]$$

Onde ΔT_b , ΔT_c e ΔP_c são os incrementos da contribuição de grupos para temperatura normal de ebulição, temperatura crítica e pressão crítica, respectivamente, apresentados na Tabela 8.3. para cada um dos 5 componentes, e n_{at} é o número de átomos da molécula.

Tabela 8.3. Dados de contribuição de grupos de Joback & Reid (1987)

Estrutura do componente	Grupos	Quantidade	T_b	T_c	P_c
 2-metilpirazina	-N= (anel)	2	57,55	0,0085	0,0076
	-CH ₃ (ñ anel)	1	23,58	0,0141	-0,0012
	=CH- (anel)	3	26,73	0,0082	0,0011
	=C< (anel)	1	31,01	0,0143	0,0008
 álcool furfurílico	-O- (anel)	1	31,22	0,0098	0,0048
	=CH- (anel)	3	26,73	0,0082	0,0011
	=C< (anel)	1	31,01	0,0143	0,0008
	-CH ₂ - (ñ anel)	1	22,88	0,0189	0,0000
	-OH (álcool)	1	92,88	0,0741	0,0112
 2,5-dimetilpirazina	-N= (anel)	2	57,55	0,0085	0,0076
	-CH ₃ (ñ anel)	2	23,58	0,0141	-0,0012
	=CH- (anel)	2	26,73	0,0082	0,0011
	=C< (anel)	2	31,01	0,0143	0,0008
 γ-butirolactona	-CH ₂ - (anel)	3	18,18	0,0100	0,0025
	-O- (anel)	1	31,22	0,0098	0,0048
	>C=O (anel)	1	94,97	0,0284	0,0028
 acetato de furfurila	=CH- (anel)	3	26,73	0,0082	0,0011
	=C< (anel)	1	31,01	0,0143	0,0008
	-O- (anel)	1	31,22	0,0098	0,0048
	-CH ₂ - (ñ anel)	1	22,88	0,0189	0,0000
	-O- (ñ anel)	1	22,42	0,0168	0,0015
	>C=O (ñ anel)	1	76,75	0,0380	0,0031
	-CH ₃ (ñ anel)	1	23,58	0,0141	-0,0012

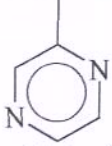
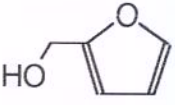
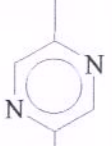
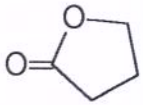
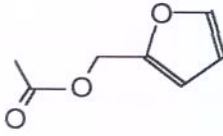
O método de contribuição de grupos de Somayajulu (1989) estima as propriedades críticas dos componentes puros conhecendo-se apenas a estrutura molecular e a temperatura normal de ebulição destes componentes. As equações para o cálculo da temperatura (equação [8.57]) e pressão crítica (equação [8.58]), são as seguintes:

$$\frac{T_b}{T_c - T_b} = 1,242 + 0,138N_t \quad [8.57]$$

$$\left(\frac{M}{P_c}\right)^{\frac{1}{2}} = 0,339 + 0,226N_p \quad [8.58]$$

Onde $N_t = \sum n_t$ é o índice de temperatura de uma molécula e n_t é o índice de um grupo, M é o peso molecular em g/gmol, $N_p = \sum n_p$ é o índice de pressão de uma molécula e n_p é o índice de um grupo. A Tabela 8.4. mostra os parâmetros de contribuição de grupos de Somayajulu (1989) para cada uma das moléculas.

Tabela 8.4. Dados de contribuição de grupos de Somayajulu (1989)

Estrutura do componente	Grupos	Quantidade	n_t	n_p
 2-metilpirazina	>N- (aromático)	2	1,500	0,500
	-CH ₃ (ñ anel)	1	1,000	1,000
	=CH- (anel)	3	0,542	0,681
	=C< (anel)	1	0,542	0,681
 álcool furfurílico	-O- (anel)	1	0,800	0,710
	=CH- (anel)	3	0,542	0,681
	=C< (anel)	1	0,542	0,681
	-CH ₂ - (ñ anel)	1	1,000	1,000
	-OH (álcool)	1	4,000	0,284
 2,5-dimetilpirazina	>N- (aromático)	2	1,500	0,500
	-CH ₃ (ñ anel)	2	1,000	1,000
	=CH- (anel)	2	0,542	0,681
	=C< (anel)	2	0,542	0,681
 γ-butirolactona	-CH ₂ - (anel)	3	0,640	0,805
	-O- (anel)	1	0,800	0,710
	>C=O (anel)	1	3,300	1,540
 acetato de furfurila	=CH- (anel)	3	0,542	0,681
	=C< (anel)	1	0,542	0,681
	-O- (anel)	1	0,800	0,710
	-CH ₂ - (ñ anel)	1	1,000	1,000
	-O- (ñ anel)	1	0,870	0,710
	>C=O (ñ anel)	1	2,300	1,250
	-CH ₃ (ñ anel)	1	1,000	1,000

O fator acêntrico e as propriedades críticas dos componentes, determinadas pelos métodos discutidos anteriormente, assim como os valores experimentais de T_b para os 5 componentes e T_c para o componente γ -butirolactona, são apresentados na Tabela 8.5. Quando não foi possível obter valores experimentais, os valores usados como dados de entrada na modelagem termodinâmica foram os calculados pelo método de Joback & Reid (1987), visto que apresentaram maior semelhança com os valores experimentais de T_b para os cinco componentes além de resultados não tão discrepantes para os valores de T_c e P_c do componente γ -butirolactona, quando comparados aos valores experimentais.

Tabela 8.5. Propriedades críticas e fator acêntrico dos componentes puros.

Componente	ω	T_b (K)		T_c (K)			P_c		
		exp.	A	exp.	A	B	exp.	A	B
CO ₂ (1)	0,2250	-		304,10	-	-	73,75	-	-
2-metilpirazina(2)	0,3522	408,20*	448,08	-	631,25	603,21	-	53,67	47,51
álcool furfurílico(3)	0,7423	443,20*	456,38	-	632,55	632,47	-	55,28	49,63
2,5-dimetilpirazina(4)	0,3958	428,20 [#]	475,34	-	645,94	620,11	-	45,90	40,52
γ -butirolactona(5)	0,3777	477,70*	378,93	731,00 ^a	740,43	708,17	51,31 ^a	53,82	44,30
acetato de furfurila(6)	0,5718	450,20 [#]	506,25	-	645,83	640,56	-	39,76	34,65

A: Joback & Reid, 1987

B: Somayajulu, 1989

* Aldrich Chemical Company Inc., 1990

[#] Weasti & Grasseli, 1989

^a Wilson, et al., 1996

8.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.3.1. AJUSTE DE PARÂMETROS DE INTERAÇÃO BINÁRIA

Os programas computacionais CPARTEST.PAS e CEPAR2.PAS foram empregados no cálculo dos parâmetros de interação binária Ka_{ij} e Ka_{ji} , os quais foram obtidos pelo ajuste do modelo termodinâmico aos valores experimentais de solubilidade dos componentes puros (2-metilpirazina(2), álcool furfurílico(3), 2,5-dimetilpirazina(4), γ -butirolactona(5) e acetato de furfurila(6)) em CO₂ supercrítico, empregados na forma P, T, y.

Nos programas computacionais CPARTEST.PAS e CEPAR2.PAS, as equações empregadas na modelagem termodinâmica foram a equação de estado de Peng-Robinson

com as regras de mistura clássica de van de Walls e a regra de mistura dependente da composição de Stryjek & Vera (1986), respectivamente. A modelagem que emprega a regra de mistura clássica considera que os parâmetros de interação binária são iguais, ou seja, a interação entre a molécula de CO₂ e a molécula do componente é igual à interação da molécula do componente com o CO₂. Portanto, neste caso, o parâmetro Ka_{ij} é igual ao parâmetro Ka_{ji} . Já a regra de mistura dependente da composição de Stryjek & Vera, (1986), considera que a interação entre as moléculas dos componentes e do CO₂ (componente um e dois), possuem interações diferentes que estão relacionadas, também, à composição das moléculas, portanto, neste caso os parâmetros de interação, Ka_{ij} e Ka_{ji} , apresentam valores diferentes. A Tabela 8.6. apresenta os resultados dos parâmetros de interação binária ajustados aos dados experimentais de solubilidade dos componentes puros em CO₂ supercrítico.

Tabela 8.6. Parâmetros de interação binária ajustados aos dados experimentais à 250 bar.

Sistemas	CPARTEST.PAS	CEPAR2.PAS		Temperatura	
	$Ka_{ij} = Ka_{ji}$	Ka_{ij}	Ka_{ji}	(K)	(°C)
2-metilpirazina (2) CO ₂ supercrítico (1)	0,2530391	0,2149402	-0,0419656	313,15-343,15	40-70
álcool furfurílico (3) CO ₂ supercrítico (1)	0,1279375	0,1131269	0,0313026	313,15-343,15	40-70
2,5-dimetilpirazina (4) CO ₂ supercrítico (1)	0,2217188	0,1862343	-0,0216799	313,15-343,15	40-70
γ -butirolactona (5) CO ₂ supercrítico (1)	0,1106432	0,1251078	0,2531056	313,15-343,15	40-70
acetato de furfurila (6) CO ₂ supercrítico (1)	0,1806770	0,1939286	0,4641417	313,15-343,15	40-70

8.3.2. ANÁLISE DOS DADOS DE EQUILÍBRIO BINÁRIO

Os desvios relativos (equação [8.59]) foram usados na comparação entre os valores experimentais e calculados pelos modelos que usam a EDE de Peng-Robinson, com os parâmetros de interação ajustados. Os desvios absolutos (equação [8.59]) foram incluídos, visto que, é desta forma que os resultados são comumente analisados.

$$\Delta \text{var } \%_i = \frac{1}{N} \sum_j \left| \left(\text{var}_{calc}^j - \text{var}_{exp}^j \right) \cdot \frac{100}{\text{var}_{exp}^j} \right|_i \quad [8.59]$$

$$\Delta \text{var}_i^{abs} = \frac{1}{N} \sum_j \left| \left(\text{var}_{calc}^j - \text{var}_{exp}^j \right) \right|_i \quad [8.60]$$

onde: var_i é a fração molar na fase pesada (x_i), fração molar na fase leve (y_i) ou dados de T de cada mistura i , N é o número total de pontos na mistura i , e os subíndices “calc” e “exp” referem-se aos valores calculados e experimentais, respectivamente.

8.3.3. DADOS DO EQUILÍBRIO DE FASES DOS SISTEMAS BINÁRIOS

Nas Tabelas 8.7. e 8.8., e Figura 8.2 são apresentados os valores experimentais do equilíbrio de fases do sistema 2-metilpirazina(2)-CO₂ supercrítico(1) e os valores calculados pelos modelos (programas AJU.PAS e AJU2.PAS, respectivamente) com os parâmetros de interação ajustados.

Tabela 8.7. Dados experimentais e calculados (AJU.PAS) do equilíbrio de fase do sistema 2-metilpirazina(2)-CO₂ supercrítico(1) à 250 bar.

T (°C)	y ₂ exp.	s ₂ exp. (g soluto/g CO ₂)	y ₂ calc.	s ₂ calc. (g soluto/g CO ₂)	Δy ^{abs}	Δy (%)
40	1,0780E-2	2,3045E-02	9,3700E-3	2,0038E-02	1,4061E-03	13,05
50	1,2460E-2	2,6644E-02	1,1700E-2	2,5012E-02	7,6331E-04	6,13
55	1,3800E-2	2,9505E-02	1,2950E-2	2,7685E-02	8,5092E-04	6,17
60	1,2580E-2	2,6893E-02	1,4250E-2	3,0468E-02	1,6717E-03	13,29
70	1,2560E-2	2,6863E-02	1,6990E-2	3,6323E-02	4,4238E-03	35,21
Desvio médio					1,8232E-03	14,77
Máximo desvio					4,4238E-03	35,21

Para este sistema, os valores calculados para a composição do soluto na fase leve (y_2) utilizando a modelagem termodinâmica que usa a equação de estado de Peng-Robinson, com a regra de mistura clássica (AJU.PAS) e com a regra de mistura dependente da composição (AJU2.PAS), desviaram-se, em média, dos experimentais 14,77 e 12,45%, respectivamente, indicando com isto um bom ajuste dos modelos aos pontos experimentais, destacando a superioridade do ajuste feito pelo modelo que usa a regra de mistura dependente da composição.

Tabela 8.8. Dados experimentais e calculados (AJU2.PAS) do equilíbrio de fase do sistema 2-metilpirazina(2)-CO₂ supercrítico(1) à 250 bar.

T (°C)	y_2 exp.	s_2 exp. (g soluto/g CO ₂)	y_2 calc.	s_2 calc. (g soluto/g CO ₂)	Δy^{abs}	Δy (%)
40	1,0780E-2	2,3045E-02	9,3800E-03	2,0058E-02	1,3969E-03	12,96
50	1,2460E-2	2,6644E-02	1,1310E-02	2,4185E-02	1,1499E-03	9,23
55	1,3800E-2	2,9505E-02	1,2319E-02	2,6343E-02	1,4788E-03	10,72
60	1,2580E-2	2,6893E-02	1,3351E-02	2,8549E-02	7,7464E-04	6,16
70	1,2560E-2	2,6863E-02	1,5477E-02	3,3096E-02	2,9147E-03	23,20
Desvio médio					1,5430E-03	12,45
Máximo desvio					2,9147E-03	23,20

Para ambos os modelos empregados, observa-se que os maiores desvios ocorreram à 70°C (Figura 8.2.). Entretanto, os modelos conseguiram ajustar-se bem aos dados experimentais para temperaturas onde ocorrem um maior rendimento da extração do óleo aromático de café torrado (50-60°C), observado por Oliveira *et al.* 2001 (Capítulo 4), no entanto, os valores calculados não conseguiram prever o comportamento da solubilidade experimental com a temperatura, que mostra um ponto de máxima solubilidade à 55°C.

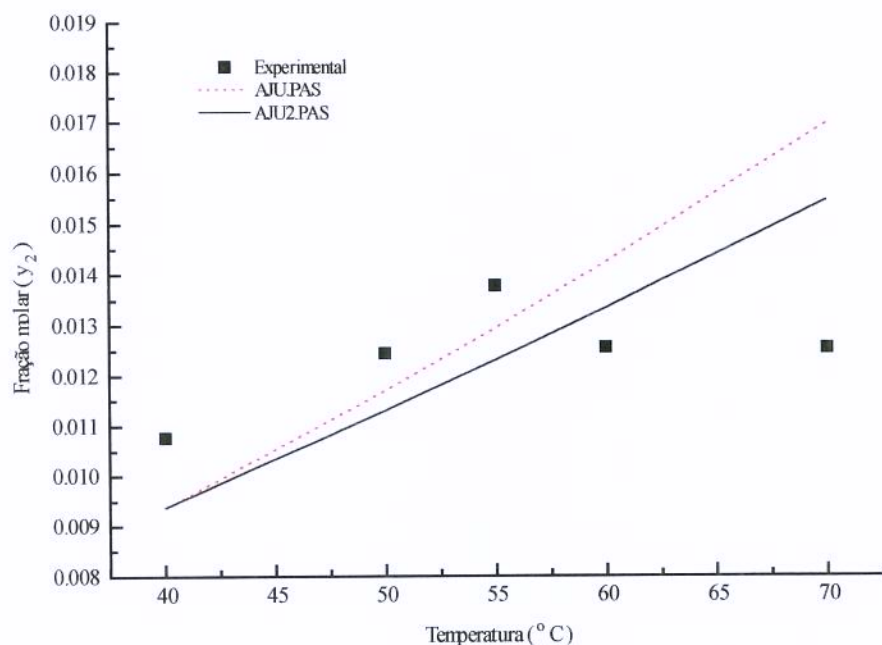


Figura 8.2. Dados do equilíbrio para o sistema binário 2-metilpirazina(2)-CO₂ supercrítico(1) - Diagrama da fração molar (y_2) com a temperatura.

Os dados binários de equilíbrio isobárico do sistema álcool furfurílico(3)-CO₂ supercrítico(1) experimentais e calculados pelos programas AJU.PAS e AJU2.PAS são apresentados nas Tabelas 8.9. e 8.10., respectivamente. Para este sistema os modelos predisseram bem os dados experimentais de solubilidade no entanto, a correlação obtida pelo emprego do modelo que emprega a regra de mistura dependente da composição foi superior. Embora os valores dos desvios médio entre os pontos experimentais e calculados tenham sido praticamente os mesmos para os dois modelos, 4,34% para o modelo que emprega a regra de mistura clássica e 4,42% para o que usa a regra de mistura dependente da composição, o segundo ainda apresentou um melhor ajuste, isto pode ser verificado pelos valores dos desvios máximo, que para o primeiro modelo foi de 8,92% (Tabela 8.9.) frente ao outro de 6,36% (Tabela 8.10.).

Tabela 8.9. Dados experimentais e calculados (AJU.PAS) do equilíbrio de fase do sistema álcool furfurílico(3)-CO₂ supercrítico(1) à 250 bar.

T (°C)	y ₃ exp.	s ₃ exp. (g soluto/g CO ₂)	y ₃ calc.	s ₃ calc. (g soluto/g CO ₂)	Δy ^{abs}	Δy (%)
40	1,2235E-02	2,7273E-02	1,2463E-02	2,7780E-02	2,2764E-04	1,86
50	1,4347E-02	2,7273E-02	1,3842E-02	3,0854E-02	5,0540E-04	3,52
55	1,4779E-02	2,7273E-02	1,4488E-02	3,2293E-02	2,9097E-04	1,97
60	1,5973E-02	2,7273E-02	1,5104E-02	3,3667E-02	8,6912E-04	5,44
70	1,4933E-02	2,7273E-02	1,6266E-02	3,6258E-02	1,3328E-03	8,92
Desvio médio					6,4518E-04	4,34
Máximo desvio					1,3328E-03	8,92

Tabela 8.10. Dados experimentais e calculados (AJU2.PAS) do equilíbrio de fase do sistema álcool furfurílico(3)-CO₂ supercrítico(1) à 250 bar.

T (°C)	y ₃ exp.	s ₃ exp. (g soluto/g CO ₂)	y ₃ calc.	s ₃ calc. (g soluto/g CO ₂)	Δy ^{abs}	Δy (%)
40	1,2235E-02	2,7273E-02	1,2775E-02	2,8476E-02	5,3968E-04	4,41
50	1,4347E-02	2,7273E-02	1,3935E-02	3,1062E-02	4,1244E-04	2,87
55	1,4779E-02	2,7273E-02	1,4462E-02	3,2236E-02	3,1657E-04	2,14
60	1,5973E-02	2,7273E-02	1,4957E-02	3,3340E-02	1,0158E-03	6,36
70	1,4933E-02	2,7273E-02	1,5873E-02	3,5382E-02	9,3966E-04	6,29
Desvio médio					6,4483E-04	4,42
Máximo desvio					1,0158E-03	6,36

Verifica-se (Figura 8.3.) que, também para este sistema, não foi possível obter um ajuste dos modelos aos dados experimentais, capaz de prever o valor máximo de solubilidade para um determinado valor de temperatura (60°C) e uma possível queda para temperaturas mais elevadas. Ainda assim, a capacidade do modelo prever com bons resultados os dados experimentais foi aceitável visto às limitações dos experimentos, que em futuros projetos deverão ser obtidos também para outros valores de pressão e temperatura, para que se possa obter um melhor ajuste a um maior número de dados experimentais,

podendo desta forma, comprovar o que, tecnologicamente, foi comprovado na otimização do processo (*Capítulo 4*).

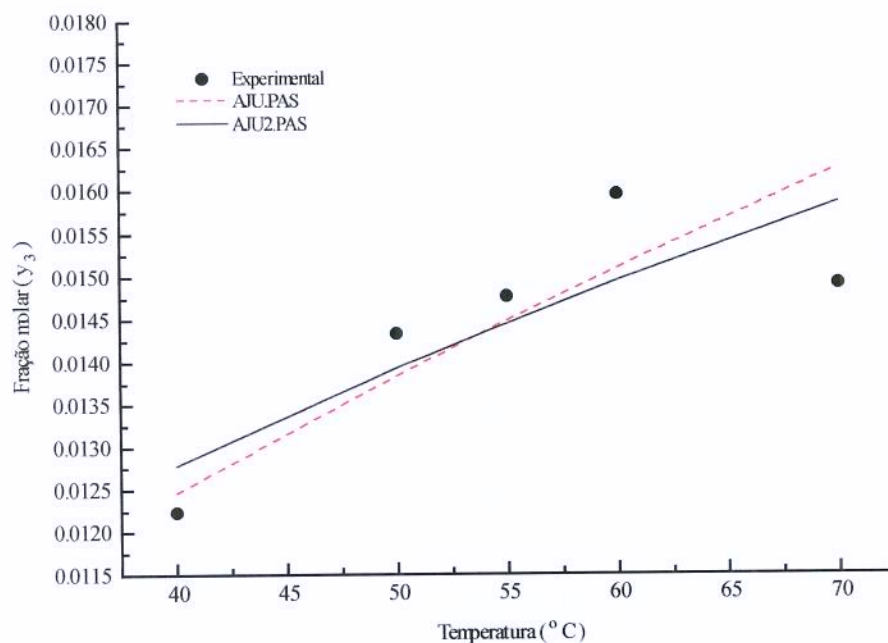


Figura 8.3. Dados do equilíbrio binário para o sistema álcool furfurílico(3)-CO₂ supercrítico(1) - Diagrama da fração molar (y_3) com a temperatura.

Nas Tabelas 8.11. e 8.12., e Figura 8.4. são apresentados os valores experimentais do equilíbrio de fases do sistema 2,5-dimetilpirazina(4)-CO₂ supercrítico(1) e os valores calculados pelos modelos (programas AJU.PAS e AJU2.PAS, respectivamente) com os parâmetros de interação ajustados. Para este sistema foram observados os piores valores calculados, indicando que os ajustes aos pontos experimentais não foram suficientemente bons para que o modelo pudesse prever os dados experimentais. Provavelmente, os parâmetros de interação binária ajustados aos dados experimentais de solubilidade, para este sistema, venham influenciar de maneira negativa a predição da solubilidade em CO₂ supercrítico da mistura dos cinco componentes escolhidos para representar a solubilidade da fração aromática do óleo de café torrado (*Capítulo 9*).

Ainda assim nota-se, comparando os valores dos desvios médios (Tabelas 8.11. e 8.12) que foi possível obter um melhor ajuste aos dados experimentais e consequentemente,

uma melhor predição foi obtida pelo modelo que usa a equação de estado de Peng-Robinson com ajuste de dois parâmetros (AJU2.PAS), mas nenhum dos dois modelos conseguiram prever o aumento no valor da solubilidade à 50°C.

Tabela 8.11. Dados experimentais e calculados (AJU.PAS) do equilíbrio de fase do sistema 2,5-dimetilpirazina(4)-CO₂ supercrítico(1) à 250 bar.

T (°C)	y ₄ exp.	s ₄ exp. (g soluto/g CO ₂)	y ₄ calc.	s ₄ calc. (g soluto/g CO ₂)	Δy^{abs}	Δy (%)
40	1,5220E-02	3,7397E-02	9,0952E-03	2,2348E-02	6,1244E-03	40,24
50	1,8666E-02	4,5866E-02	1,1202E-02	2,7526E-02	7,4640E-03	39,99
55	1,5929E-02	3,9141E-02	1,2304E-02	3,0232E-02	3,6256E-03	22,76
60	1,5407E-02	3,7857E-02	1,3426E-02	3,2991E-02	1,9805E-03	12,85
70	1,1458E-02	2,8155E-02	1,5709E-02	3,8601E-02	4,2511E-03	37,10
Desvio médio					4,6891E-03	30,59
Máximo desvio					6,1244E-03	40,24

Tabela 8.12. Dados experimentais e calculados (AJU2.PAS) do equilíbrio de fase do sistema 2,5-dimetilpirazina(4)-CO₂ supercrítico(1) à 250 bar.

T (°C)	y ₄ exp.	s ₄ exp. (g soluto/g CO ₂)	y ₄ calc.	s ₄ calc. (g soluto/g CO ₂)	Δy^{abs}	Δy (%)
40	1,5220E-02	3,7397E-02	1,0848E-02	2,6655E-02	4,3716E-03	28,72
50	1,8666E-02	4,5866E-02	1,2742E-02	3,1309E-02	5,9242E-03	31,74
55	1,5929E-02	3,9141E-02	1,3685E-02	3,3626E-02	2,2443E-03	14,09
60	1,5407E-02	3,7857E-02	1,4615E-02	3,5912E-02	7,9176E-04	5,14
70	1,1458E-02	2,8155E-02	1,6426E-02	4,0361E-02	4,9677E-03	43,35
Desvio médio					3,6599E-03	24,61
Máximo desvio					4,9677E-03	43,35

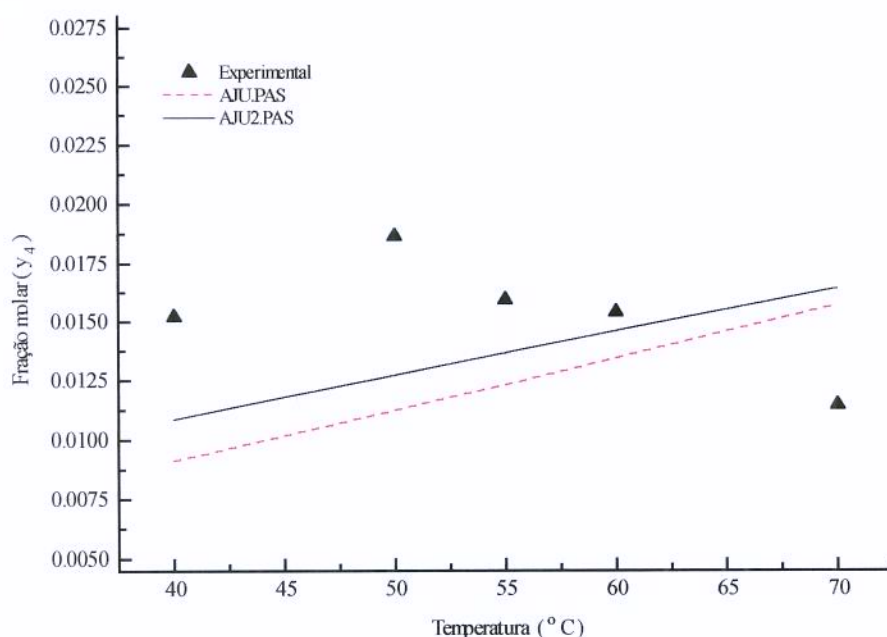


Figura 8.4. Dados do equilíbrio binário para o sistema 2,5-dimetilpirazina(4)-CO₂ supercrítico(1) - Diagrama da fração molar (y_4) com a temperatura.

A predição do equilíbrio de fases do sistema γ -butirolactona(5)-CO₂ supercrítico(1), feita pelos modelos que empregam a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura clássica e a dependente da composição de Stryjek & Vera (1986), programas AJU.PAS e AJU2.PAS, respectivamente, foi a única que conseguiu demonstrar uma elevação no valor experimental da solubilidade para uma temperatura específica (entre 50-60°C) decaindo para temperaturas menos e mais elevadas. Os dados experimentais do equilíbrio de fases e os calculados pelos modelos são apresentados nas Tabelas 8.13. e 8.14., e Figura 8.5.

Tabela 8.13. Dados experimentais e calculados (AJU.PAS) do equilíbrio de fase do sistema γ -butirolactona(5)-CO₂ supercrítico(1) à 250 bar.

T (°C)	y ₅ exp.	s ₅ exp. (g soluto/g CO ₂)	y ₅ calc.	s ₅ calc. (g soluto/g CO ₂)	Δy^{abs}	Δy (%)
20	-	-	1,9979E-02	3,9082E-02	-	-
30	-	-	2,1076E-02	4,1228E-02	-	-
40	1,9702E-02	3,8540E-02	2,1654E-02	4,2358E-02	1,9517E-03	9,91
50	2,1229E-02	4,1527E-02	2,1696E-02	4,2440E-02	4,6668E-04	2,20
55	2,5352E-02	4,9592E-02	2,1532E-02	4,2120E-02	3,8199E-03	15,07
60	2,2090E-02	4,3212E-02	2,1264E-02	4,1596E-02	8,2598E-04	3,74
70	2,0247E-02	3,9607E-02	2,0505E-02	4,0110E-02	2,5722E-04	1,27
80	-	-	1,9625E-02	3,8389E-02	-	-
90	-	-	1,8849E-02	3,6871E-02	-	-
Desvio médio					1,4643E-03	6,44
Máximo desvio					3,8199E-03	15,07

Tabela 8.14. Dados experimentais e calculados (AJU2.PAS) do equilíbrio de fases do sistema γ -butirolactona(5)-CO₂ supercrítico(1) à 250 bar.

T (°C)	y ₅ exp.	s ₅ exp. (g soluto/g CO ₂)	y ₅ calc.	s ₅ calc. (g soluto/g CO ₂)	Δy^{abs}	Δy (%)
20	-	-	1,7947E-02	3,5107E-02	-	-
30	-	-	1,9607E-02	3,8354E-02	-	-
40	1,9702E-02	3,8540E-02	2,0838E-02	4,0762E-02	1,1360E-03	5,77
50	2,1229E-02	4,1527E-02	2,1562E-02	4,2178E-02	3,3302E-04	1,57
55	2,5352E-02	4,9592E-02	2,1726E-02	4,2499E-02	3,6259E-03	14,30
60	2,2090E-02	4,3212E-02	2,1766E-02	4,2577E-02	3,2437E-04	1,47
70	2,0247E-02	3,9607E-02	2,1532E-02	4,2120E-02	1,2845E-03	6,34
80	-	-	2,1034E-02	4,1146E-02	-	-
90	-	-	2,0502E-02	4,0105E-02	-	-
Desvio Médio					1,3408E-03	5,89
Máximo desvio					3,6259E-03	14,30

Ambos os modelos conseguiram prever bem os dados experimentais, mas pode-se notar ainda, que o ajuste feito pelo modelo que usa a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura clássica de van der Waals (AJU.PAS) apresentou um desvio médio superior (6,44%) se comparado ao outro modelo (AJU2.PAS), cujo desvio médio foi de 5,89%. Os máximos desvios (Tabelas 8.13. e 8.14.) ocorreram para o maior valor de solubilidade, obtido a 55°C, assim os modelos conseguiram demonstrar um ponto de máxima solubilidade mas não conseguiram prever corretamente os valores nesta região.

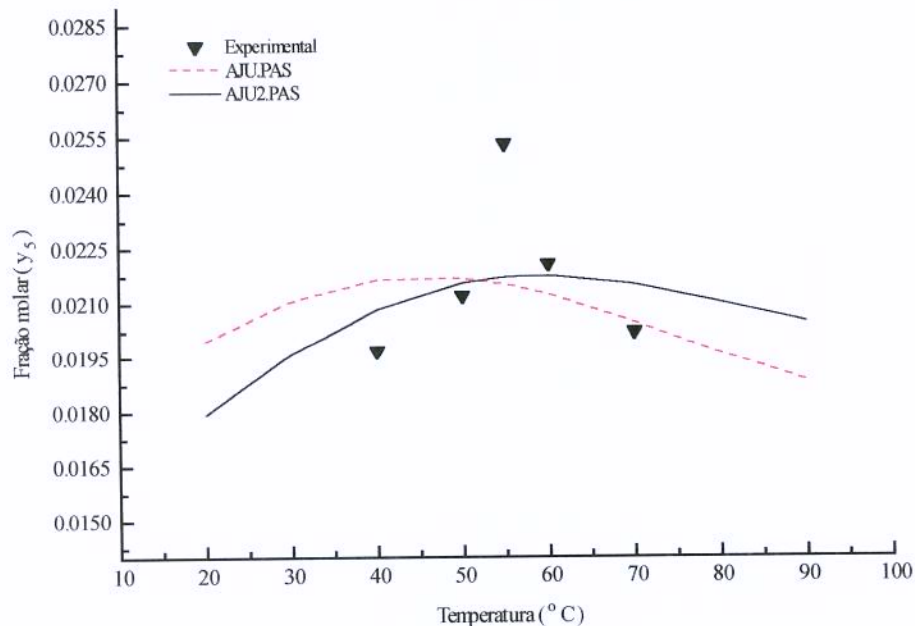


Figura 8.5. Dados do equilíbrio binário para o sistema γ -butirolactona(5)-CO₂ supercrítico(1) - Diagrama da fração molar (y_s) com a temperatura.

Nas Tabelas 8.15. e 8.16., e Figura 8.6. são apresentados os valores experimentais do equilíbrio de fases do sistema acetato de furfurila(6)-CO₂ supercrítico(1) e os valores calculados pelo modelo (programas AJU.PAS e AJU2.PAS, respectivamente) com os parâmetros de interação ajustados. Para este sistema os dois modelos ajustaram-se bem aos dados experimentais com desvios médios aproximadamente de 10%.

Tabela 8.15. Dados experimentais e calculados (AJU.PAS) do equilíbrio de fase do sistema acetato de furfurila(6)-CO₂ supercrítico(1) à 250 bar.

T (°C)	y ₆ exp.	s ₆ exp. (g soluto/g CO ₂)	y ₆ calc.	s ₆ calc. (g soluto/g CO ₂)	Δy ^{abs}	Δy (%)
40	9,1644E-03	2,9182E-02	1,1021E-02	3,5094E-02	1,8565E-03	20,26
50	1,4030E-02	4,4674E-02	1,2961E-02	4,1272E-02	1,0685E-03	7,62
55	1,5398E-02	4,9032E-02	1,3908E-02	4,4288E-02	1,4897E-03	9,67
60	1,7381E-02	5,5345E-02	1,4829E-02	4,7219E-02	2,5521E-03	14,68
70	1,6519E-02	5,2601E-02	1,6569E-02	5,2761E-02	5,0114E-05	0,30
Desvio médio					1,4034E-03	10,51
Máximo desvio					1,8565E-03	20,26

Tabela 8.16. Dados experimentais e calculados (AJU2.PAS) do equilíbrio de fase do sistema acetato de furfurila(6)-CO₂ supercrítico à 250 bar(1).

T (°C)	y ₆ exp.	s ₆ exp. (g soluto/g CO ₂)	y ₆ calc.	s ₆ calc. (g soluto/g CO ₂)	Δy ^{abs}	Δy (%)
40	9,1644E-03	2,9182E-02	1,0625E-02	3,3833E-02	1,4606E-03	15,94
50	1,4030E-02	4,4674E-02	1,2885E-02	4,1029E-02	1,1446E-03	8,16
55	1,5398E-02	4,9032E-02	1,4040E-02	4,4707E-02	1,3582E-03	8,82
60	1,7381E-02	5,5345E-02	1,5200E-02	4,8401E-02	2,1807E-03	12,55
70	1,6519E-02	5,2601E-02	1,7504E-02	5,5738E-02	9,8502E-04	5,96
Desvio médio					1,4258E-03	10,29
Máximo desvio					1,4606E-03	15,94

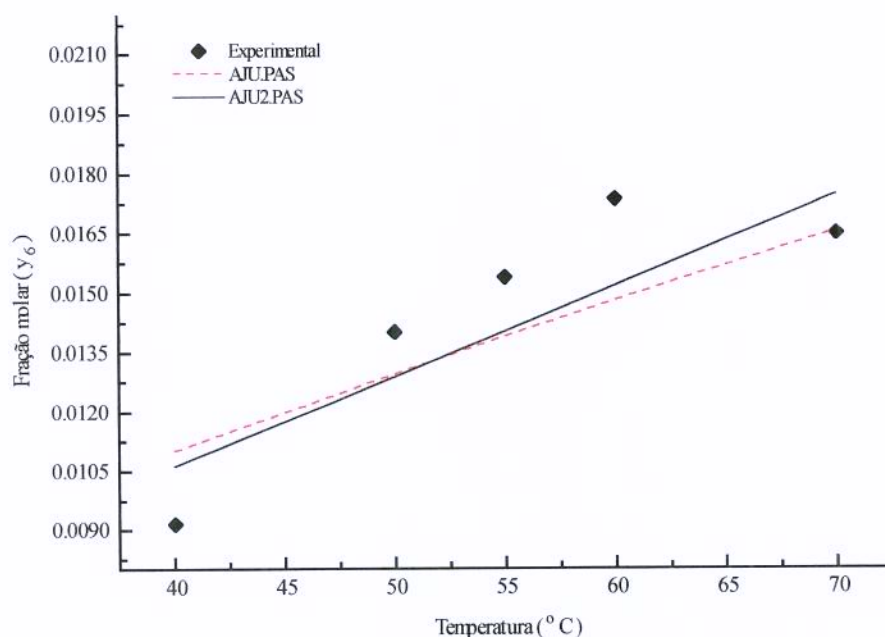


Figura 8.6. Dados do equilíbrio binário para o sistema acetato de furfurila(6)-CO₂ supercrítico(1) - Diagrama da fração molar (y_6) com a temperatura.

Para o sistema acetato de furfurila(6)-CO₂ supercrítico(1) os máximos desvios foram obtidos à 40°C em ambos os casos, mas o modelo que usa a regra de mistura dependente da composição apresentou um desvio máximo inferior (15,94%) se comparado à predição feita pelo outro modelo (20,26%), mostrando mais uma vez que o modelo que emprega o ajuste de dois parâmetros de interação binária (AJU2.PAS), apresentou uma melhor predição dos dados experimentais.

8.4. CONCLUSÃO

O modelo que usa a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura dependente da composição de Stryjek & Vera (1986) (AJU2.PAS), no qual se aplica dois parâmetros de interação ($K_{a_{ij}}$ e $K_{a_{ji}}$) previamente ajustados aos dados experimentais, apresentou uma melhor predição. Mas, o modelo que utiliza a regra de mistura clássica de van der Waals, com um único parâmetro de interação ajustado ($K_{a_{ij}} = K_{a_{ji}}$), também foi

eficiente nas predições, já que apresentou valores de desvios médios por volta de 4 a 30%, dependendo do sistema a qual foi aplicado.

Alguns pontos experimentais contribuíram individualmente para os altos valores de desvios, como por exemplo, o valor da solubilidade do componente 2,5-dimetilpirazina à 40°C (40,24%), quando calculado pelo programa AJU.PAS e à 70°C (43,35%), quando calculado pelo programa AJU2.PAS e solubilidade do acetato de furfurila a 40°C, (20, 26 e 15,94%) quando calculados pelos programas AJU.PAS e AJU2.PAS, respectivamente.

É importante ressaltar que os modelos conseguiram prever o comportamento da solubilidade dos componentes puros em CO₂ supercrítico com relação ao aumento e consequente queda na solubilidade para um determinado valor de temperatura somente para o sistema γ -butirolactona(5)-CO₂ supercrítico. Se existissem mais pontos experimentais os ajustes dos parâmetros de interação binária poderiam ter sido melhores e consequentemente, melhores seriam as predições do comportamento da solubilidade dos componentes puros em CO₂ supercrítico.

8.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADACHI, Y.; SUGIE, H. A new mixing rule - modified conventional mixing rule. **Fluid Phase Equilibria**, v. 28, p. 103-118, 1986.
- ALDER, B.J.; YOUNG, D.A.; MARK, M.A. Studies in molecular physics. X. Corrections to the argument van der Waals theory for square-well fluids. **Journal of Chemical Physics**, v. 56, p. 3013, 1972.
- ANDERKO, A. Equation-of state methods for the modelling of phase equilibria. **Fluid Phase Equilibria**, v. 61, p. 145-225, 1990.
- BOUBLICK, T.; NEZBEDA, I. Equation of state for hard dumbbells. **Chemical Physics Letter**, v. 46, p.315, 1977.
- CABRAL, F.A. **Uso de equações de estado cúbicas para estimativas de solubilidade de óleos essenciais e de seus componentes em dióxido de carbono**. Tese de Doutorado. FEA-DEA-UNICAMP, 1993.

- CARNAHAN, N.F.; STARLING, K.E. Equation of state for non-attracting rigid spheres. **Journal of Chemical Physics**, v. 51, p. 635-36, 1969.
- CHIEN, C.H.; GREENKORN, R.A.; CHAO, K.C. Chain-of-rotators equation of state. **AIChE Journal**, v. 29, p. 560-71, 1983.
- CONSTANTINO, L.; GANI, R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. **AIChE Journal**, v. 40, n.10, 1994.
- FULLER, G.G. A modified Redlich-Kwong-Soave equation of state capable of representing the liquid state. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, p. 254-57, 1976.
- HAN, S.J.; LIN, M.N.; CHAO, K.C. Vapor-liquid equilibria of molecular fluids by equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 43, 2327-67, 1988.
- HAN, B.; PENG, D.-Y. A group-contribution correlation for predicting the acentric factors of organic compounds. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 71, p. 332-334, 1993.
- JOBACK, K.G.; REID, R.C. Estimation of pure-component properties from group-contributions. **Chemical Engineering Communication**, v. 57, p. 233-243, 1987.
- KUBIC, W.L. A quartic hard chain equation of state for normal fluids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 31, p. 35-56, 1980.
- MATHIAS, P. M. and Copeman, T. W. Extension of the Peng-Robinson equation of state to polar fluid and fluid mixtures. **Fluid. Phase Equilibria**, v. 13, p. 91-108, 1983.
- MATHIAS, P. M.; KLOTZ, H. C.; PRAUSNITZ, J. M. Equation-of-state mixing rules for multicomponent mixtures: the problem of invariance. **Fluid Phase Equilibria**, v. 67; p. 31-44, 1991.
- MICHELSSEN, M. L.; KISTENMACHER, H. On composition dependent interaction coefficients. **Fluid Phase Equilibria**, v. 58, p. 229-230, 1990.
- NELDER, J.A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. **Computer Journal**, v. 7, p. 308-313, 1965.
- OLIVEIRA, A. L. **Extensão do uso da equação de estado de Peng-Robinson para sistemas de interesse na área de alimentos**. Dissertação de Mestrado. FEA-DEA-UNICAMP, 1999.

- OLIVEIRA, A.L.; SILVA, S.S.; DA SILVA, M.A.P.; EBERLIN, M.N.; CABRAL, F.A. Sensory and yield response surface analysis of supercritical CO₂ extracted aromatic oil from roasted coffee. **Journal of Food Science and Technology**, v. 38, n. 1, p. 38-42, 2001.
- PANAGIOTOPoulos, A.Z.; REID, R.C. New mixing rules for cubic equation of state for highly polar, asymmetric mixtures. In: K. C. Chao and R. L. Robinson (Eds), Equation of state - Theories and Application. **ACS Symposium Series**, v. 300, p. 571-82, 1986.
- PANDIT, A.; SINGH, R. P. Vapour-liquid equilibria calculations for polar mixtures with mixing rule using ASOG group contribution method. **Fluid Phase Equilibria**, v. 33, p. 1-12, 1987.
- PATEL, N.C.; TEJA, A. S. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. **Chemical Engineering Science**, v. 37, p. 463-73, 1982.
- PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, p. 59-64, 1976.
- REDLICH, O.; KWONG, J.N.S. On the thermodynamics of solutions. 5. Na Equation of State - Fugacities of gaseous solutions **Chemical Reviews**, v. 44, p. 233-244, 1949.
- SCHWARTZENTRUBER, J.; RENON, H.; WATANASIR, S. Development of a new cubic equation of state for phase equilibrium calculations. **Fluid Phase Equilibria**, v. 52, p. 127-134, 1989.
- SCHWARTZENTRUBER, J.; RENON, H. Extension of UNIFAC to high temperatures and pressures by the use of a cubic equation of state. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 1049-1055, 1989.
- SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 27, p. 1197-1203, 1972.
- SOMAYAJULU, G. R. Estimation procedures for critical constants. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 34, p. 106-120, 1989.
- STASSI, A.; BETTINI, R.; GAZZANIGA, A.; GIORDANO, F.; SCHIRALDI, A. Assessment of solubility of ketoprofen and vanilic acid in supercritical CO₂ under dynamic conditions. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 45, p. 161-165, 2000.

- STRYJEK, R.; VERA, J.H. PRSV-An improved Peng-Robinson equation of state with new mixing rules for strongly nonideal mixtures. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 64, p. 334-340, 1986 (a).
- STRYJEK, R.; VERA, J.H. PRSV2: A cubic equation of state for accurate vapor-liquid equilibria calculation **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 64, p. 820-826, 1986 (b).
- SZARAWARA, J.; GAWDZIC, A. Method of calculation of fugacity coefficient from cubic equations of state. **Chemical Engineering Science**, v. 44, n. 7, p. 1489-1494, 1989.
- WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibria correlated by means of a modified Redlich-Kwong equation of state. **Adv. Cryog. Eng.**, v. 9, p.169-176, 1964.

CAPÍTULO 9

Predição da solubilidade em CO₂ supercrítico da mistura dos componentes 2-metilpirazina, álcool furfurílico, acetato de furfurila, 2,5-dimetilpirazina e γ -butirolactona, que representam a fração aromática do óleo de café torrado, utilizando a modelagem termodinâmica que usa a equação de estado de Peng-Robinson.

(SISTEMAS MULTICOMPONENTES)



9.1. INTRODUÇÃO

A equação de estado de Peng-Robinson tem sido aplicada em várias áreas e com diversos objetivos. Recentemente estudos têm sido feitos com respeito à melhora na capacidade das equações cúbicas de estado na predição do comportamento de misturas polares e outros tipos de sistemas, seja por estudos que aplicam diferentes regras de misturas visando a melhora no ajuste dos parâmetros de interação binária ou por estudos que corrigem o parâmetro “a” da equação em função da temperatura, ou ambos.

Castier & Sandler (1997) calcularam o ponto crítico em sistemas binários utilizando a equação de estado de Peng-Robinson combinada com a regra de mistura de Wong-Sandler e constataram que o modelo estudado conseguiu prever quantitativamente o comportamento da região crítica de alguns sistemas não ideais envolvendo componentes como água, cetona e álcoois, e conseguiram prever qualitativamente o comportamento de misturas assimétricas como água-n-dodecano. Neste experimento, os parâmetros foram ajustados usando dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor não empregando diretamente dados experimentais no ponto crítico.

Flöter *et al.* (1998) estudaram sistemas contendo metano em condições supercríticas e hidrocarbonetos pesados como decano, hexadecano, tetracosano, 1-fenildodecano, fenantreno e 5- α -colestano. A equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura clássica, combinada com oito funções “ α ” diferentes, função esta que relaciona o parâmetro “a” da equação com a temperatura, foram empregadas. Os autores propuseram ainda uma função “ α ” baseada em uma correlação otimizada a partir dos dados experimentais de fugacidade recomendado pelo IUPAC e notaram que esta correlação proporcionou um comportamento superior mesmo quando os parâmetros de interação da equação de Peng-Robinson eram considerados nulos, resultados semelhantes aos obtidos quando a equação de estado de Peng-Robinson era aplicada com os parâmetros ajustados.

A equação de estado de Peng-Robinson vem sendo aplicada, assim como neste trabalho, para correlacionar e prever o equilíbrio de fases entre vários componentes e o CO₂ supercrítico.

Ago & Nishiumi (1998) utilizaram a equação de estado de Peng-Robinson para calcular o coeficiente de difusão do benzeno em CO₂ supercrítico e observaram que este coeficiente atingia um valor máximo no ponto crítico da mistura. A equação de estado de Peng-Robinson conseguiu demonstrar esta relação e predizer a forte dependência da concentração do soluto no coeficiente de difusão nas proximidades do ponto crítico.

Guo *et al.* (1998) utilizaram a equação de estado de Peng-Robinson combinada a regra de mistura clássica de van der Waals e correção do parâmetro “a” com a temperatura utilizando a função “ $\alpha(T)$ ” proposta por Sheng & Lu (1990) para correlacionar os dados de equilíbrio de fases binários de alguns ácidos graxos e seus ésteres em CO₂ supercrítico e obtiveram bons resultados na correlação.

Morotomi *et al.* (1999) utilizaram a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura clássica para predizer, com bons resultados, o equilíbrio de fases do sistema ternário limoneno-linalol-CO₂ supercrítico, assim como Stassi *et al.* (2000) para predizer a solubilidade dos componentes cetoprofeno e ácido vanílico em CO₂ supercrítico.

Os tocoferóis são substâncias usadas como antioxidante em alimentos e estão presentes em pequenas quantidades em óleos comestíveis. O projeto de extração de tocoferóis usando fluidos supercríticos requer um detalhado conhecimento do equilíbrio de fases envolvido no processamento, especialmente quando os dados experimentais são necessários para cálculos de extração em alta escala. Pereira *et al.* (1993) estudaram o equilíbrio de fases da mistura CO₂+dl- α -tocoferol à temperatura de 292 a 333K e pressões acima de 26MPa. A equação de estado de Peng-Robinson foi usada para correlacionar o equilíbrio de fases líquido-vapor com a regra de mistura dependente da composição de Panagiotopoulos & Reid, obtendo-se boa conformidade com os dados experimentais.

Líquidos orgânicos, compostos por componentes com volatilidade relativa próxima da unidade, são difíceis de separar por destilação e métodos alternativos são frequentemente empregados. Uma alternativa para a separação destas misturas azeotrópicas é explorar a eficiência do gás comprimido como solvente. Bendale & Enik (1993) estudaram o uso de CO₂ supercrítico na separação de duas misturas azeotrópicas modelo, benzeno-acetonitrila e benzeno-ciclohexano. Os resultados obtidos demonstraram que um fluido supercrítico é muito efetivo na separação de misturas azeotrópicas nas proximidades da temperatura

crítica. Para descrever as fases líquida e supercrítica utilizaram-se da equação de estado de Peng-Robinson modificada pela regra de mistura dependente da pressão e composição, a qual demonstrou a capacidade destas regras de misturas em simular corretamente o equilíbrio de fases dos sistemas binários desde baixas pressões até a pressão crítica da mistura. As curvas que representam os valores de ponto de orvalho e ponto de bolha obtidas pelo ajuste dos parâmetros de interação binária pelas regras de mistura dependente da pressão e composição tiveram valores muito próximos aos pontos experimentais. No entanto, foram incapazes de prever a mudança da composição azeotrópica (em base livre de CO_2) na presença de CO_2 supercrítico.

A equação de estado de Peng-Robinson tem sido amplamente usada para sistemas a alta pressão, mas modelos que usam esta equação combinada à regra de mistura dependente da composição de Stryjek e Vera (1986) vem sendo empregados também para prever o equilíbrio de fases à baixas pressões.

Cheluget & Vera (1991) desenvolveram um método para calcular o equilíbrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes usando a equação de estado de Peng-Robinson combinada com a regra da mistura dependente da composição de Stryjek & Vera, e com o modelo GSCNP (Propriedade de Número de Carbono Simples Generalizada) para estimar as constantes da equação de estado de PRSV. Com este trabalho propuseram maior versatilidade na representação da curva de distribuição molar de combustíveis fósseis, tais como: fração de petróleo, derivados de carvão e gás natural condensado. Os resultados obtidos foram bons para a fase líquida e satisfatórios para a fase vapor.

Abderafi & Bounahmidi (1994) mediram e modelaram os dados de equilíbrio líquido-vapor a pressão atmosférica de misturas binárias, ternárias e quaternárias de sacarose, glicose, frutose e água. Este estudo consistiu no uso de modelos termodinâmicos para prever ELV de sucos sintéticos de açúcares contendo sacarose, glicose, frutose e água à pressão atmosférica. Os modelos termodinâmicos usados foram: Modelo baseado na equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura clássica; Modelo baseado na equação de estado de Lee-Kesler; e Modelo baseado na expressão do excesso de energia livre de Gibbs, representado pelo modelo NRTL.

Os parâmetros de interação para os modelos termodinâmicos que usam as equações de estado de Peng-Robinson, Lee-Kesler e o modelo NRTL foram determinados a partir dos dados experimentais do ELV obtido para as seguintes misturas binárias: sacarose-água, glicose-água, frutose-água e para as misturas ternárias sacarose-frutose-água, glicose-frutose-água e sacarose-glicose-água. Os parâmetros de interação binária foram usados para prever o equilíbrio líquido-vapor da mistura quaternária glicose-frutose-sacarose-água. Dos modelos termodinâmicos usados, o que usa a equação de estado de Peng-Robinson foi o melhor em termos da predição do ELV da mistura quaternária.

Velezmoro *et al.* (2000) utilizaram dentre outros modelos o que usa a equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura de Stryjek & Vera para prever a atividade de água em soluções de açúcares (sacarose, glicose, frutose e maltose) obtendo ótimos resultados quando comparados ao modelo que usa a regra de mistura clássica.

Nesta etapa da pesquisa foi empregado a modelagem termodinâmica que utiliza a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura clássica e a dependente da composição de Stryjek & Vera (1986) com os parâmetros de interação ajustados aos dados de equilíbrio binário, na predição da solubilidade dos componentes 2-metilpirazina(2), álcool furfurílico(3), 2,5-dimetilpirazina(4), γ -butirolactona(5) e acetato de furfurila(6) em CO₂ supercrítico(1). Estes cálculos visaram verificar se a modelagem aplicada ao equilíbrio, quando considerados apenas os cinco principais componentes, conseguiria ser preditiva ou se os cinco principais componentes escolhidos poderia estar representando o óleo de café torrado.

9.2. METODOLOGIA

9.2.1. CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DOS COMPONENTES NO ÓLEO AROMÁTICO DE CAFÉ TORRADO

Para prever a solubilidade da mistura de componentes em CO₂ supercrítico se fez necessário conhecer a concentração de cada um destes componentes nos grãos de café torrado. Para isso foi realizado um experimento de extração supercrítica a 275 bar e 55°C,

condições ótimas para o rendimento da extração do óleo aromático de café torrado (*Capítulo 4*), visando a determinação da massa (g) destes cinco componentes considerando-se a hipótese de estarem sendo extraídos totalmente. Com isto a concentração destes cinco componentes presentes no extrato obtido nestas condições de P e T estaria representando a concentração destes nos grãos de café. Assim foi possível obter a concentração de cada um dos componentes em base livre do solvente, dados de entrada para o cálculo termodinâmico.

O cálculo da concentração dos componentes foi feito pelo uso de cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC/MS) pelo método de quantificação por calibração externa, cuja metodologia encontra-se detalhadamente discutida no *Capítulo 6*. As condições cromatográficas foram: Coluna HP ultra 2 (25mx0,2mmx0,33 μ m), Temperatura inicial de 50°C com gradiente de 1°C/min até 60°C, 10°C/min até 200°C/1min, 5°C/min até 300°C/5min. A temperatura do injetor foi de 200°C e do detector de 250°C, Split de 1:25 e pressão no cromatógrafo de 15 psi. No cromatograma da fração aromática do óleo de café torrado (Figura 9.1.), obtido nas condições descritas acima, é possível observar a presença dos 5 componentes.

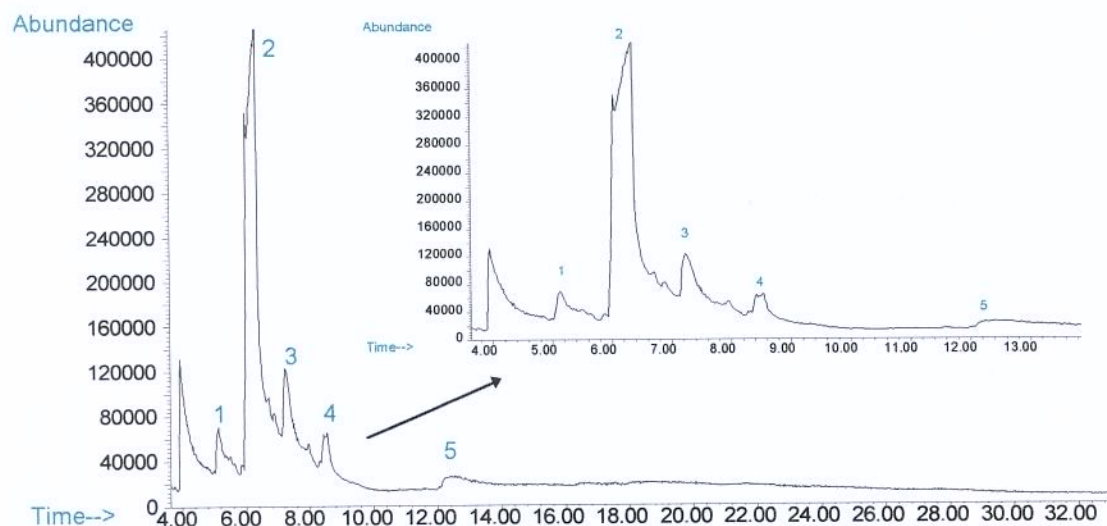


Figura 9.1. Perfil cromatográfico da fração aromática do óleo de café torrado solubilizado em CO₂ supercrítico (1: 2-metilpirazina, 2: álcool furfurílico, 3: 2,5-dimetilpirazina, 4: γ -butirolactona e 5: acetato de furfurila).

9.2.2. CÁLCULO DA SOLUBILIDADE DA MISTURA DE COMPONENTES

A metodologia empregada na predição da solubilidade da mistura de componentes foi a mesma utilizada no capítulo anterior (*Capítulo 8*). A modelagem termodinâmica que utiliza a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura clássica e a dependente da composição de Stryjek & Vera (1986), cujo fluxograma é descrito na Figura 8.1., foi empregada na predição da solubilidade em CO₂ supercrítico da mistura dos cinco componentes (2-metilpirazina(2), álcool furfurílico(3), 2,5-dimetilpirazina(4), γ -butirolactona(5) e acetato de furfurila(6)) escolhidos para representar a fração aromática do óleo de café torrado. Os dados de entrada para os cinco componentes no programa computacional (AJU.PAS e AJU2.PAS) foram P_c , T_c , ω (Tabela 8.5.) e os parâmetros de interação binária (Tabela 8.6.) previamente ajustados aos dados experimentais da solubilidade dos componentes puros em CO₂ supercrítico além da composição dos cinco componentes em base livre do solvente (x_i^*). Os parâmetros de interação binária entre os cinco componentes foram considerados nulos.

O procedimento iterativo com base na igualdade de fugacidades de todos os componentes nas duas fases (item 8.2.2.) empregado para determinar o equilíbrio de fases a T e P constantes foi o mesmo utilizado no cálculo do comportamento da mistura.

9.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

9.3.1. CONCENTRAÇÃO DOS COMPONENTES NO ÓLEO AROMÁTICO DE CAFÉ TORRADO

A concentração dos cinco componentes presentes em 0,8981g do óleo aromático de café torrado (Tabela 9.1.), extraído durante 10h com CO₂ supercrítico nas condições descritas no item 9.2.1., foram obtidas pelo método de quantificação por calibração externa utilizando soluções padrões dos cinco componentes em diferentes concentrações (de 1 a 20 mMolar).

Observando a proporção entre os componentes em base livre do solvente (x_i^*) (Tabela 9.1.) verifica-se que o componente em maior quantidade nesta amostra de óleo aromático obtido dos grãos triturados de café arábica torrado à 238°C por 10 min, foi o álcool furfurílico seguido de acetato de furfurila, γ -butirolactona, 2-metilpirazina e 2,5-dimetilpirazina respectivamente.

Tabela 9.1. Quantidade dos componentes presentes nos grãos de café torrado

Componente	Tr (min)	Área	Conc. (g/2 μ L)	Massa (g)	PM	x (mol)	x^*
2-metilpirazina	5,14	15690347	1,0591E-6	5,2956E-4	94,11	5,6271E-6	0,04
álcool furfurílico	6,34	129747882	1,7857E-5	8,9283E-3	98,10	9,1012E-5	0,66
2,5-dimetilpirazina	7,25	41082722	1,5724E-6	7,8619E-4	108,14	7,2701E-6	0,05
γ -butirolactona	8,53	17757351	3,0561E-6	1,5280E-3	86,09	1,7749E-5	0,13
acetato de furfurila	12,40	129224466	4,8759E-6	2,4380E-3	140,14	1,7397E-5	0,12
TOTAL				1,4210E-2		1,3906E-4	1,00

9.3.2. PREDIÇÃO DA SOLUBILIDADE DA MISTURA DE COMPONENTES

Os valores de solubilidade calculados pela modelagem termodinâmica que emprega a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura clássica de van der Waals (AJU.PAS) e a regra de mistura dependente da composição de Stryjek & Vera (1986) (AJU2.PAS) diferiram dos valores experimentais. Estes valores calculados apresentara-se até 100 vezes maiores que os determinados experimentalmente. Nas Tabelas 9.2., 9.3., 9.4., 9.5. e 9.6. são apresentados os valores médios experimentais e os calculados pelos modelos. Com exceção dos sistemas γ -butirolactona(5)-CO₂ supercrítico(1) (Tabela 9.5.) e acetato de furfurila(6)- CO₂ supercrítico(1) (Tabela 9.6.), os valores calculados pelos dois modelos apresentaram valores semelhantes.

Os valores superiores das solubilidades calculados pelos modelos se deve ao fato de que, quando aplicou-se a modelagem termodinâmica que utiliza a equação de estado de Peng-Robinson para prever os dados de solubilidade em CO₂ supercrítico dos componentes presentes no óleo aromático de café torrado, considerou-se uma mistura de

componentes que estaria representando este óleo. O sistema escolhido para ser estudado nesta pesquisa é composto pelos cinco componentes em maior concentração na fração aromática do óleo de café torrado, os quais estariam representando o óleo como um todo. No entanto, o extrato de café torrado obtido por extração com fluido supercrítico é composto também por triglicerídeos, ácidos graxos livres, pigmentos provenientes das reações que ocorrem no processo de torração, graxas e quando não descafeinado, cafeína (Capítulo 2). Neste processo de extração o poder de solvatação do CO₂ supercrítico está agindo sobre todos os componentes do óleo e não somente sobre os cinco escolhidos, que ainda representam a menor fração quando considera-se a composição lipídica do óleo. Portanto na situação real em que se tem todos os componentes (aromáticos e não aromáticos) nos grãos de café torrado, certamente a solubilidade dos componentes determinada experimentalmente tem que ser menor que a calculada pelos modelos que consideram o óleo de café torrado como sendo uma mistura de somente cinco componentes aromáticos. Para melhor visualização do comportamento da solubilidade dos componentes, são apresentados em um único diagrama (Figura 9.2.) os valores de solubilidade experimentais e calculados para o componente 2-metilpirazina no sistema binário (2-metilpirazina(2)-CO₂ supercrítico(1)), para quando está sendo considerado na modelagem termodinâmica o sistema composto pelos cinco componentes (2-metilpirazina(2), álcool furfúrico(3), 2,5-dimetilpirazina(4), γ -butirolactona(5) e acetato de furfurila(6)) e os valores experimentais da solubilidade deste componente na situação real de extração.

Outro fato a ser considerado é que as solubilidades dos componentes puros em CO₂ supercrítico (Tabelas 8.7. à 8.16.) são maiores que as dos mesmos componentes na mistura (Tabelas 9.2. à 9.6.), tanto para os dados experimentais quanto para os calculados. Embora a diferença entre os valores da solubilidade “calculados” para os componentes puros e para os mesmos na mistura não sejam tão discrepantes quanto aos valores de solubilidade experimentais e calculados para os componentes na mistura (Tabelas 9.2. à 9.6.), pode-se associar os maiores valores de solubilidade dos componentes puros ao poder de solvatação do CO₂ supercrítico que está sendo direcionado apenas a um componente.

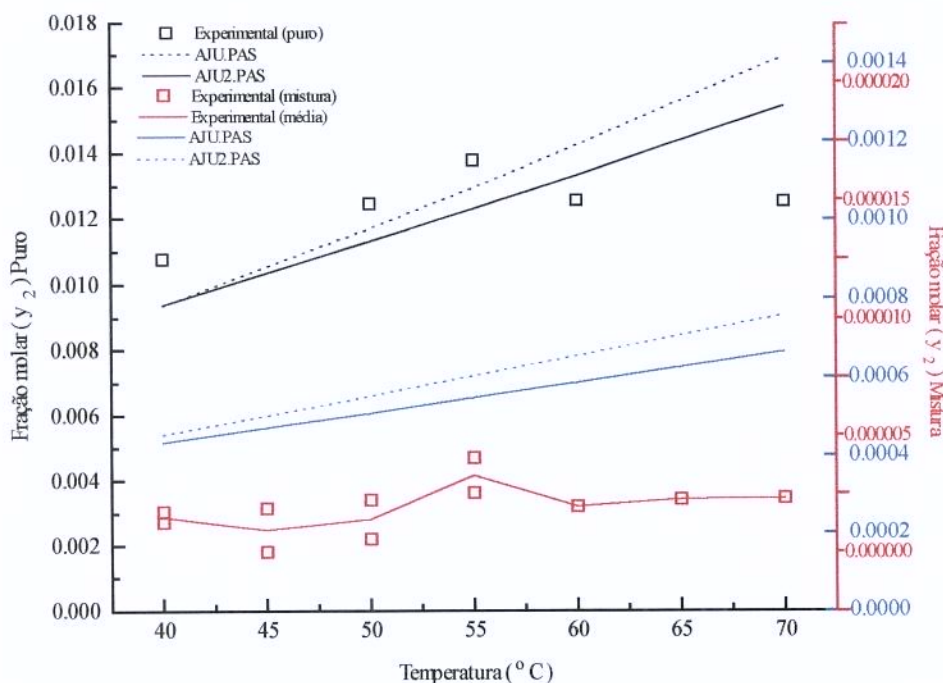


Figura 9.2. Diagrama do equilíbrio do componente 2-metilpirazina(2), calculado para o sistema binário, para o sistema multicomponente (CO_2 supercrítico(1) - 2-metilpirazina(2) - álcool frurfurílico(3) - 2,5-dimetilpirazina(4) - γ -butirolactona(5) - acetato de furfurila(6)) e os valores experimentais no óleo aromático de café torrado.

A ênfase ao estudo da solubilidade de alguns dos componentes aromáticos se deve às aplicações tecnológicas do óleo de café torrado como aromatizante de produtos alimentícios, incluindo a área de panificação, bebidas alcoólicas e não alcoólicas, confeitos, laticínios entre outras, portanto um óleo de café rico em componentes voláteis é essencial quando considera-se sua aplicação.

Para a maioria dos componentes que constituem a mistura escolhida, nenhuma das modelagens termodinâmicas aplicadas conseguiram prever o comportamento da solubilidade experimental em função da temperatura, que tanto para os componentes puros quanto para os componentes na mistura atingiam um valores ótimos entre 50-60 $^{\circ}\text{C}$. O sistema γ -butirolactona(5)- CO_2 supercrítico(1) foi o único que demonstrou uma queda na solubilidade calculada pelo modelo que utiliza a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura clássica, com o aumento da temperatura (Tabela 9.5.). O comportamento

das solubilidades experimentais, e calculadas para os componentes na mistura são apresentados nas Figuras 9.3 à 9.7.

Comparando os valores da solubilidade dos componentes na mistura preditos pelos modelos termodinâmicos (Tabelas 9.2. à 9.6.), com a massa dos componentes calculados em uma situação hipoteticamente considerada como sendo a condição em que os componentes estejam sendo totalmente solubilizados, e por isto sendo considerados como a quantidade real destes nos grãos (Tabela 9.1.), observa-se que a solubilidade predita pelo modelo é maior do que a quantidade do componente no óleo aromático de café torrado, isto também se deve ao fato do modelo estar predizendo o comportamento da solubilidade de uma mistura de cinco componentes a qual não representa todos os componentes presentes no óleo.

Observa-se que para o sistema 2-metilpirazina(2)-CO₂ supercrítico(1) (Figura 9.3.), álcool furfurílico (3)-CO₂ supercrítico(1) (Figura 9.4.) e 2,5-dimetilpirazina(4)-CO₂ supercrítico(1) (Figura 9.5.), os valores da solubilidade calculados pelos dois modelos apresentaram-se semelhantes. Já para os outros dois sistemas γ -butirolactona(5)-CO₂ supercrítico(1) (Figura 9.6.) e acetato de furfurila (6)-CO₂ supercrítico(1) (Figura 9.7.) os valores preditos pelos dois modelos mostram-se diferentes, mostrando que possivelmente um dos dois modelos está relativamente apresentando uma melhor predição que outro. O modelo que utiliza a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura clássica de van der Waals apresentou valores de solubilidade maiores que os calculados pelo outro modelo, no entanto foi esta modelagem que conseguiu demonstrar a queda nos valores da solubilidade experimental para o sistema γ -butirolactona(5)-CO₂ supercrítico(1) em função de temperaturas mais elevadas (65-70°C).

Tabela 9.2. Dados experimentais e calculados do equilíbrio de fases para o componente 2-metilpirazina(2) no sistema CO₂ supercrítico(1)-2-metilpirazina(2)-álcool frurfúrico(3)-2,5-dimetilpirazina(4)- γ -butirolactona(5)-acetato de furfurila(6).

T (°C)	y ₂ exp.	Solub. exp. Média (gsol/gCO ₂)	y ₂ calc. (AJU.PAS)	Solub. calc. (AJU.PAS) (gsol/gCO ₂)	y ₂ calc. (AJU2.PAS)	Solub. calc. (AJU2.PAS) (gsol/gCO ₂)
250 bar						
40	4,0098E-06	8,5744E-06	4,5132E-04	9,6509E-04	4,3000E-04	9,1950E-04
45	3,4335E-06	7,3422E-06	5,0005E-04	1,0693E-03	4,6900E-04	1,0029E-03
50	3,9028E-06	8,3457E-06	5,5015E-04	1,1764E-03	5,0700E-04	1,0842E-03
55	5,7855E-06	1,2372E-05	6,0122E-04	1,2856E-03	5,4600E-04	1,1676E-03
60	4,4525E-06	9,5211E-06	6,5291E-04	1,3962E-03	5,8500E-04	1,2510E-03
65	4,7536E-06	1,0165E-05	7,0497E-04	1,5075E-03	6,2400E-04	1,3343E-03
70	4,813E-06	1,0292E-05	7,5721E-04	1,6192E-03	6,6300E-04	1,4177E-03
275 bar						
40	3,7535E-06	8,0265E-06	4,6022E-04	9,8413E-04	4,4000E-04	9,4089E-04
45	3,6647E-06	7,8365E-06	5,1220E-04	1,0953E-03	4,8200E-04	1,0307E-03
50	1,7119E-05	3,6608E-05	5,6629E-04	1,2109E-03	5,2500E-04	1,1226E-03
55	4,7922E-06	1,0248E-05	6,2214E-04	1,3304E-03	5,6800E-04	1,2146E-03
60	5,2086E-06	1,1138E-05	6,7946E-04	1,4529E-03	6,1200E-04	1,3087E-03
65	6,584E-06	1,4079E-05	7,3796E-04	1,5780E-03	6,5700E-04	1,4049E-03
70	1,9429E-06	4,1546E-06	7,9747E-04	1,7053E-03	7,0200E-04	1,5011E-03
300 bar						
40	4,4932E-06	9,6082E-06	4,6772E-04	1,0002E-03	4,4900E-04	9,6013E-04
45	4,2927E-06	9,1794E-06	5,2250E-04	1,1173E-03	4,9400E-04	1,0564E-03
50	7,244E-06	1,5491E-05	5,8002E-04	1,2403E-03	5,3900E-04	1,1526E-03
55	6,7285E-06	1,4388E-05	6,4001E-04	1,3686E-03	5,8700E-04	1,2552E-03
60	5,5355E-06	1,1837E-05	7,0221E-04	1,5016E-03	6,3500E-04	1,3579E-03
65	4,2529E-06	9,0943E-06	7,6637E-04	1,6388E-03	6,8500E-04	1,4648E-03
70	-	-	8,3229E-04	1,7797E-03	7,3600E-04	1,5738E-03

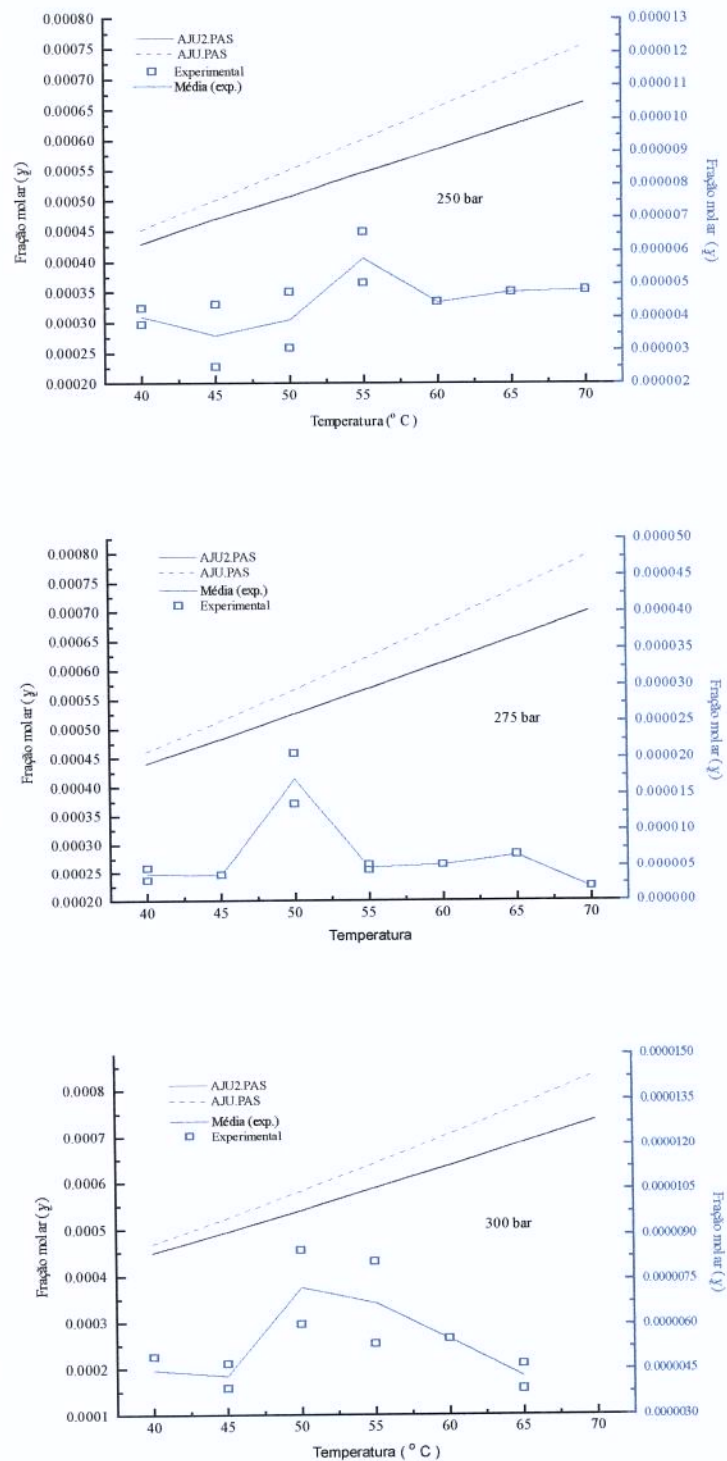


Figura 9.3. Diagrama do equilíbrio do componente 2-metilpirazina(2) no sistema CO₂ supercrítico(1) - 2-metilpirazina(2) - álcool frurfurílico(3) - 2,5-dimetilpirazina(4) - γ -butirolactona(5) - acetato de furfurila(6).

Tabela 9.3. Dados experimentais e calculados (AJU2.PAS) do equilíbrio de fases para o componente álcool furfurílico(3) no sistema CO₂ supercrítico(1)-2-metilpirazina(2)-álcool frurfurílico(3)-2,5-dimetilpirazina(4)-γ-butirolactona(5)-acetato de furfurila(6).

T (°C)	y ₃ exp.	Solub. exp. Média (gsol/gCO ₂)	y ₃ calc. (AJU.PAS)	Solub. calc. (AJU.PAS) (gsol/gCO ₂)	y ₃ calc. (AJU2.PAS)	Solub. calc. (AJU2.PAS) (gsol/gCO ₂)
250 bar						
40	5,7471E-05	1,2811E-04	8,8066E-03	1,9630E-02	8,3050E-03	1,8512E-02
45	5,1881E-05	1,1565E-04	9,2866E-03	2,0700E-02	8,6900E-03	1,9370E-02
50	5,8960E-05	1,3143E-04	9,7448E-03	2,1722E-02	9,0530E-03	2,0179E-02
55	5,7227E-05	1,2756E-04	1,0180E-02	2,2691E-02	9,3940E-03	2,0940E-02
60	6,8482E-05	1,5265E-04	1,0591E-02	2,3608E-02	9,7150E-03	2,1655E-02
65	6,0688E-05	1,3528E-04	1,0982E-02	2,4479E-02	1,0018E-02	2,2331E-02
70	6,1177E-05	1,3637E-04	1,1357E-02	2,5316E-02	1,0311E-02	2,2984E-02
275 bar						
40	5,1931E-05	1,1576E-04	9,4381E-03	2,1038E-02	8,9070E-03	1,9854E-02
45	5,6145E-05	1,2515E-04	1,0026E-02	2,2348E-02	9,3890E-03	2,0928E-02
50	1,3237E-04	2,9506E-04	1,0604E-02	2,3637E-02	9,8590E-03	2,1976E-02
55	6,8958E-05	1,5371E-04	1,1171E-02	2,4900E-02	1,0317E-02	2,2997E-02
60	6,0932E-05	1,3582E-04	1,1725E-02	2,6135E-02	1,0763E-02	2,3991E-02
65	5,8072E-05	1,2945E-04	1,2268E-02	2,7347E-02	1,1199E-02	2,4963E-02
70	4,2373E-05	9,4451E-05	1,2803E-02	2,8539E-02	1,1629E-02	2,5921E-02
300 bar						
40	4,6804E-05	1,0433E-04	1,0002E-02	2,2294E-02	9,4570E-03	2,1080E-02
45	6,2996E-05	1,4042E-04	1,0704E-02	2,3859E-02	1,0027E-02	2,2351E-02
50	8,6057E-05	1,9183E-04	1,1391E-02	2,5391E-02	1,0594E-02	2,3614E-02
55	6,3799E-05	1,4221E-04	1,2079E-02	2,6924E-02	1,1159E-02	2,4874E-02
60	6,8159E-05	1,5193E-04	1,2765E-02	2,8454E-02	1,1720E-02	2,6124E-02
65	6,0062E-05	1,3388E-04	1,3451E-02	2,9982E-02	1,2280E-02	2,7373E-02
70	6,1843E-05	1,3785E-04	1,4137E-02	3,1512E-02	1,2841E-02	2,8623E-02

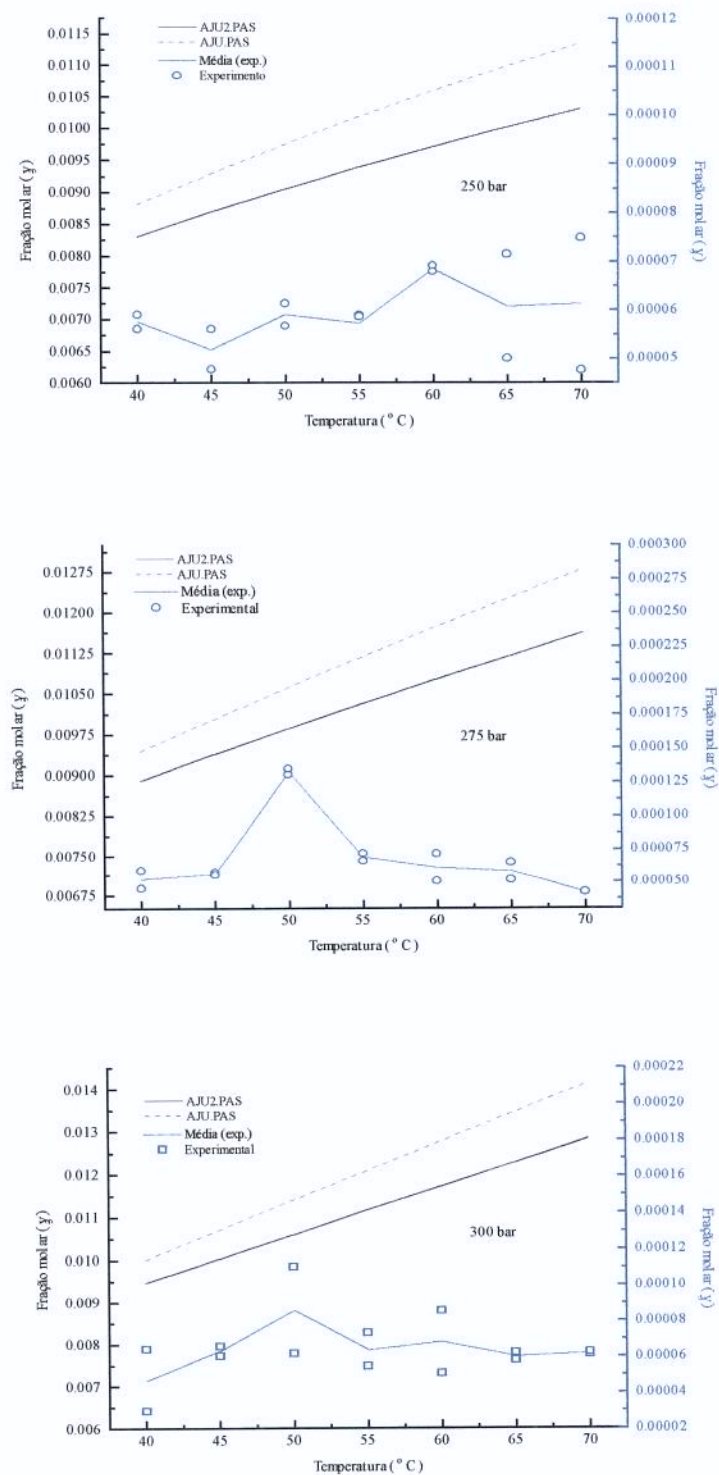


Figura 9.4. Diagrama do equilíbrio do componente álcool furfurílico(3) no sistema CO₂ supercrítico(1) - 2-metilpirazina(2) - álcool frurfurílico(3) - 2,5-dimetilpirazina(4) - γ -butirolactona(5) - acetato de furfurila(6).

Tabela 9.4. Dados experimentais e calculados (AJU2.PAS) do equilíbrio de fases para o componente 2,5-dimetilpirazina(4) no sistema CO₂ supercrítico(1)-2-metilpirazina(2)-álcool frurfúrico(3)-2,5-dimetilpirazina(4)- γ -butirolactona(5)-acetato de furfurila(6).

T (°C)	y ₄ exp.	Solub. exp. Média (gsol/gCO ₂)	y ₄ calc. (AJU.PAS)	Solub. calc. (AJU.PAS) (gsol/gCO ₂)	y ₄ calc. (AJU2.PAS)	Solub. calc. (AJU2.PAS) (gsol/gCO ₂)
250 bar						
40	1,8666E-06	4,5865E-06	6,5949E-04	1,6205E-03	6,3200E-04	1,5529E-03
45	2,1604E-06	5,3084E-06	7,1910E-04	1,7670E-03	6,7700E-04	1,6635E-03
50	2,2178E-06	5,4494E-06	7,7860E-04	1,9131E-03	7,2200E-04	1,7741E-03
55	5,0207E-06	1,2337E-05	8,3739E-04	2,0576E-03	7,6600E-04	1,8822E-03
60	2,6397E-06	6,4862E-06	8,9500E-04	2,1992E-03	8,0800E-04	1,9854E-03
65	5,3425E-06	1,3127E-05	9,5109E-04	2,3370E-03	8,4800E-04	2,0837E-03
70	5,5774E-06	1,3705E-05	1,0056E-03	2,4708E-03	8,8600E-04	2,1771E-03
275 bar						
40	2,2863E-06	5,6178E-06	6,7550E-04	1,6598E-03	6,5000E-04	1,5972E-03
45	1,9859E-06	4,8796E-06	7,4049E-04	1,8195E-03	7,0100E-04	1,7225E-03
50	1,3108E-05	3,2208E-05	8,0645E-04	1,9816E-03	7,5200E-04	1,8478E-03
55	3,0367E-06	7,4616E-06	8,7287E-04	2,1448E-03	8,0200E-04	1,9706E-03
60	5,2648E-06	1,2936E-05	9,3928E-04	2,3080E-03	8,5200E-04	2,0935E-03
65	5,2485E-06	1,2896E-05	1,0053E-03	2,4703E-03	9,0100E-04	2,2139E-03
70	1,4225E-06	3,4952E-06	1,0708E-03	2,6311E-03	9,4900E-04	2,3319E-03
300 bar						
40	4,6087E-06	1,1324E-05	6,8893E-04	1,6928E-03	6,6500E-04	1,6340E-03
45	2,9443E-06	7,2346E-06	7,5852E-04	1,8638E-03	7,2100E-04	1,7716E-03
50	5,5352E-06	1,3601E-05	8,3003E-04	2,0395E-03	7,7700E-04	1,9092E-03
55	5,6760E-06	1,3947E-05	9,0301E-04	2,2189E-03	8,3300E-04	2,0468E-03
60	2,4728E-06	6,0761E-06	9,7705E-04	2,4008E-03	8,9000E-04	2,1869E-03
65	2,6469E-06	6,5039E-06	1,0518E-03	2,5844E-03	9,4700E-04	2,3269E-03
70	4,9532E-06	1,2171E-05	1,1269E-03	2,7691E-03	1,0030E-03	2,4645E-03

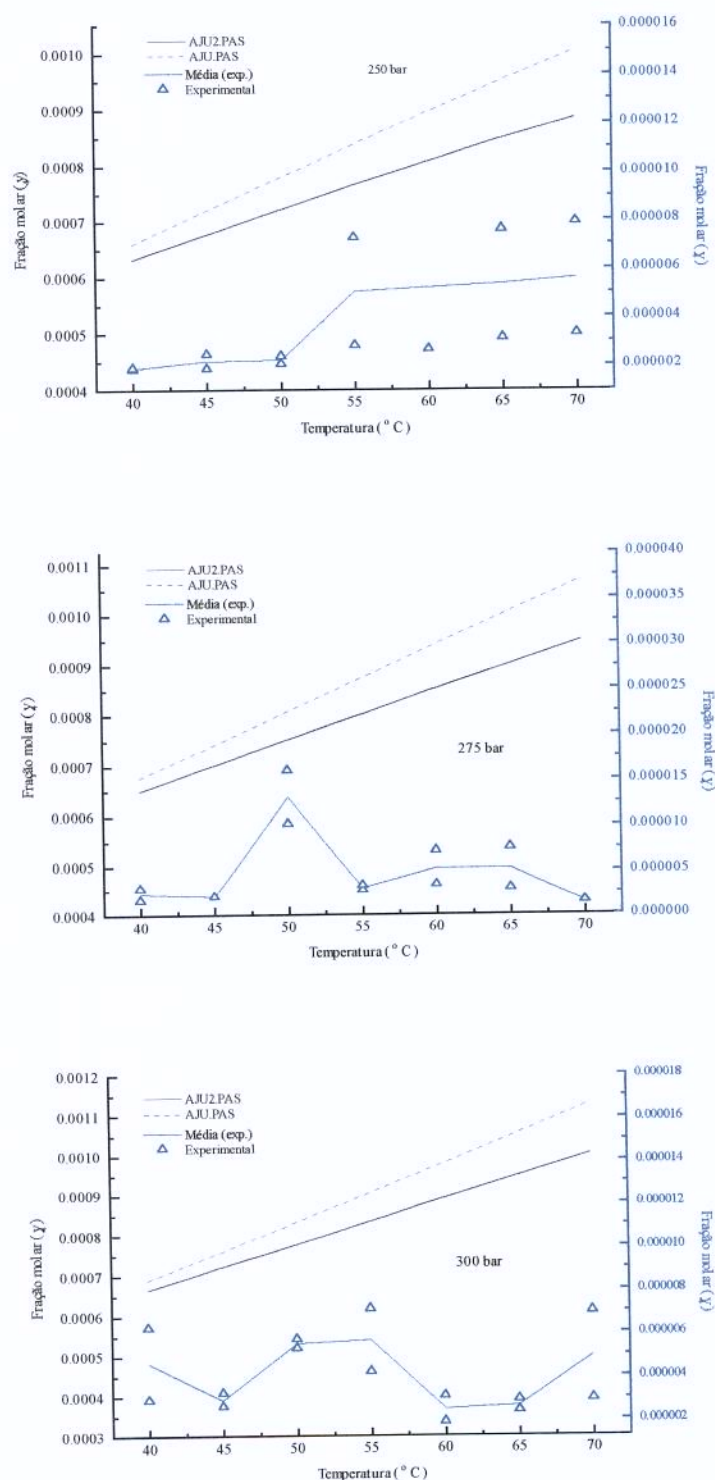


Figura 9.5. Diagrama do equilíbrio do componente 2,5-dimetilpirazina(4) no sistema CO_2 supercrítico(1) - 2-metilpirazina(2) - álcool frurfurílico(3) - 2,5-dimetilpirazina(4) - γ -butirolactona(5) - acetato de furfurila(6).

Tabela 9.5. Dados experimentais e calculados (AJU2.PAS) do equilíbrio de fases para o componente γ -butirolactona(5) no sistema CO₂ supercrítico(1)-2-metilpirazina(2)-álcool frurfurílico(3)-2,5-dimetilpirazina(4)- γ -butirolactona(5)-acetato de furfurila(6).

T (°C)	y _s exp.	Solub. exp. Média (gsol/gCO ₂)	y _s calc. (AJU.PAS)	Solub. calc. (AJU.PAS) (gsol/gCO ₂)	y _s calc. (AJU2.PAS)	Solub. calc. (AJU2.PAS) (gsol/gCO ₂)
250 bar						
40	1,7215E-05	3,3676E-05	2,4930E-03	4,8766E-03	1,6570E-03	3,2413E-03
45	1,5692E-05	3,0696E-05	2,5199E-03	4,9293E-03	1,7010E-03	3,3274E-03
50	2,2622E-05	4,4252E-05	2,5360E-03	4,9609E-03	1,7380E-03	3,3998E-03
55	1,8774E-05	3,6725E-05	2,5420E-03	4,9726E-03	1,7680E-03	3,4585E-03
60	1,8602E-05	3,6389E-05	2,5390E-03	4,9666E-03	1,7910E-03	3,5035E-03
65	1,8178E-05	3,5559E-05	2,5284E-03	4,9459E-03	1,8080E-03	3,5367E-03
70	1,9281E-05	3,7716E-05	2,5123E-03	4,9144E-03	1,8200E-03	3,5602E-03
275 bar						
40	1,7775E-05	1,7775E-05	2,6723E-03	5,2275E-03	1,7680E-03	3,4585E-03
45	2,5074E-05	2,5074E-05	2,7244E-03	5,3293E-03	1,8300E-03	3,5797E-03
50	4,6700E-05	4,6700E-05	2,7675E-03	5,4135E-03	1,8870E-03	3,6912E-03
55	3,3244E-05	3,3244E-05	2,8019E-03	5,4810E-03	1,9380E-03	3,7910E-03
60	1,8963E-05	1,8963E-05	2,8285E-03	5,5329E-03	1,9830E-03	3,8790E-03
65	1,6749E-05	1,6749E-05	2,8482E-03	5,5714E-03	2,0240E-03	3,9592E-03
70	2,5147E-05	2,5147E-05	2,8624E-03	5,5992E-03	2,0600E-03	4,0297E-03
300 bar						
40	1,2177E-05	2,3821E-05	2,8355E-03	5,5467E-03	1,8680E-03	3,6541E-03
45	2,8445E-05	5,5643E-05	2,9104E-03	5,6932E-03	1,9460E-03	3,8067E-03
50	3,1705E-05	6,2020E-05	2,9781E-03	5,8256E-03	2,0210E-03	3,9534E-03
55	2,4107E-05	4,7158E-05	3,0389E-03	5,9444E-03	2,0910E-03	4,0903E-03
60	1,8637E-05	3,6457E-05	3,0931E-03	6,0505E-03	2,1580E-03	4,2214E-03
65	2,1668E-05	4,2385E-05	3,1415E-03	6,1453E-03	2,2200E-03	4,3426E-03
70	2,1334E-05	4,1732E-05	3,1852E-03	6,2308E-03	2,2800E-03	4,4600E-03

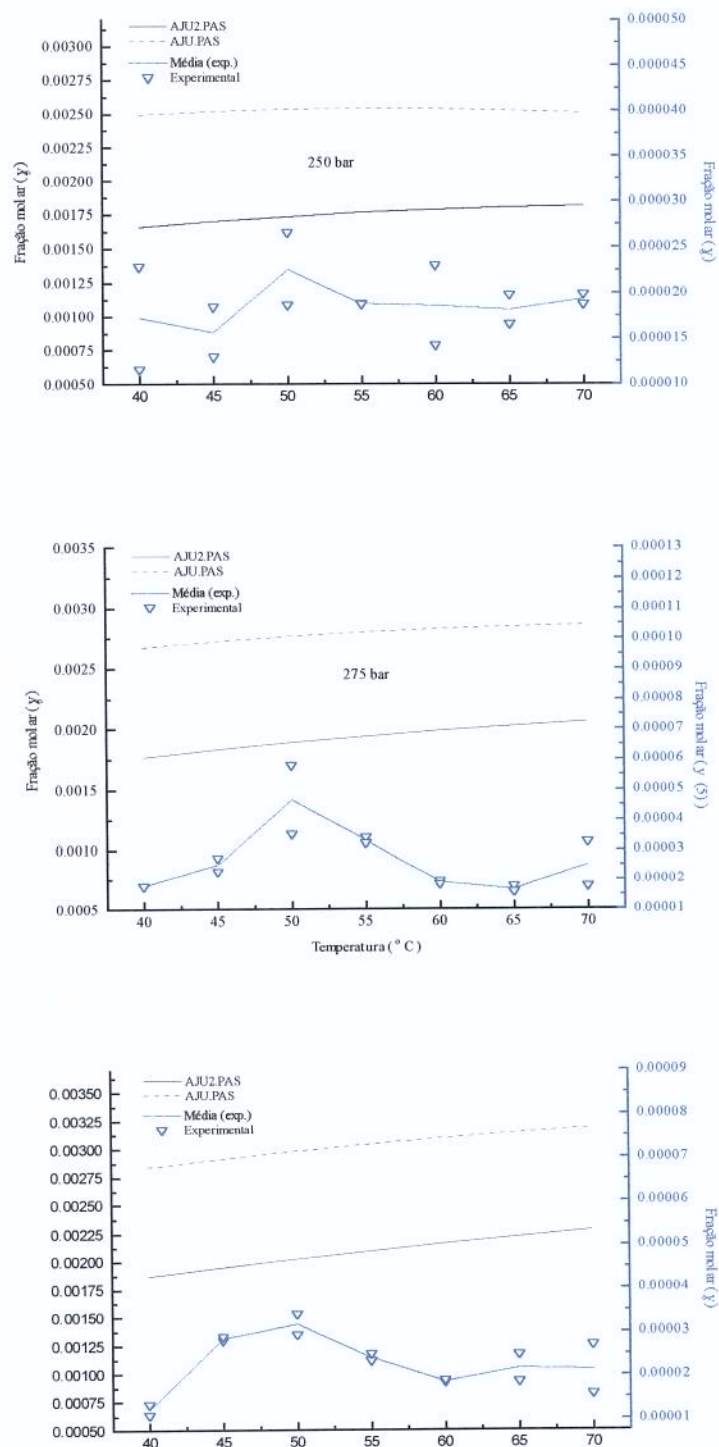


Figura 9.6. Diagrama do equilíbrio do componente γ -butirolactona(5) no sistema CO₂ supercrítico(1) - 2-metilpirazina(2) - álcool frurfurílico(3) - 2,5-dimetilpirazina(4) - γ -butirolactona(5) - acetato de furfurila(6).

Tabela 9.6. Dados experimentais e calculados (AJU2.PAS) do equilíbrio de fases para o componente acetato de furfurila(6) no sistema CO₂ supercrítico(1)-2-metilpirazina(2)-álcool frurfurílico(3)-2,5-dimetilpirazina(4)- γ -butirolactona(5)-acetato de furfurila(6).

T (°C)	y ₆ exp.	Solub. exp. Média (gsol/gCO ₂)	y ₆ calc. (AJU.PAS)	Solub. calc. (AJU.PAS) (gsol/gCO ₂)	y ₆ calc. (AJU2.PAS)	Solub. calc. (AJU2.PAS) (gsol/gCO ₂)
250 bar						
40	3,8643E-06	1,2305E-05	1,7293E-03	5,5066E-03	1,1750E-03	3,7415E-03
45	3,7899E-06	1,2068E-05	1,8541E-03	5,9039E-03	1,2740E-03	4,0568E-03
50	5,4852E-06	1,7467E-05	1,9742E-03	6,2864E-03	1,3720E-03	4,3688E-03
55	7,0138E-06	2,2334E-05	2,0884E-03	6,6501E-03	1,4670E-03	4,6713E-03
60	9,8179E-06	3,1263E-05	2,1959E-03	6,9924E-03	1,5590E-03	4,9643E-03
65	7,7190E-06	2,4580E-05	2,2964E-03	7,3124E-03	1,6480E-03	5,2477E-03
70	6,9694E-06	2,2193E-05	2,3902E-03	7,6109E-03	1,7330E-03	5,5184E-03
275 bar						
40	3,7452E-06	1,1926E-05	1,7970E-03	5,7221E-03	1,2170E-03	3,8753E-03
45	7,9535E-06	2,5326E-05	1,9395E-03	6,1758E-03	1,3280E-03	4,2287E-03
50	1,0141E-05	3,2291E-05	2,0802E-03	6,6238E-03	1,4400E-03	4,5854E-03
55	5,3819E-06	1,7138E-05	2,2179E-03	7,0625E-03	1,5520E-03	4,9420E-03
60	7,0071E-06	2,2313E-05	2,3518E-03	7,4889E-03	1,6630E-03	5,2955E-03
65	7,1509E-06	2,2771E-05	2,4813E-03	7,9013E-03	1,7720E-03	5,6425E-03
70	3,4493E-06	1,0984E-05	2,6063E-03	8,2992E-03	1,8800E-03	5,9864E-03
300 bar						
40	5,0922E-06	1,6215E-05	1,8553E-03	5,9077E-03	1,2530E-03	3,9899E-03
45	4,7895E-06	1,5251E-05	2,0131E-03	6,4103E-03	1,3750E-03	4,3784E-03
50	7,8239E-06	2,4914E-05	2,1717E-03	6,9153E-03	1,4990E-03	4,7732E-03
55	7,2489E-06	2,3083E-05	2,3300E-03	7,4194E-03	1,6250E-03	5,1744E-03
60	4,8052E-06	1,5301E-05	2,4871E-03	7,9197E-03	1,7520E-03	5,5789E-03
65	3,7236E-06	1,1857E-05	2,6424E-03	8,4141E-03	1,8800E-03	5,9864E-03
70	6,7609E-06	2,1529E-05	2,7954E-03	8,9015E-03	2,0080E-03	6,3940E-03

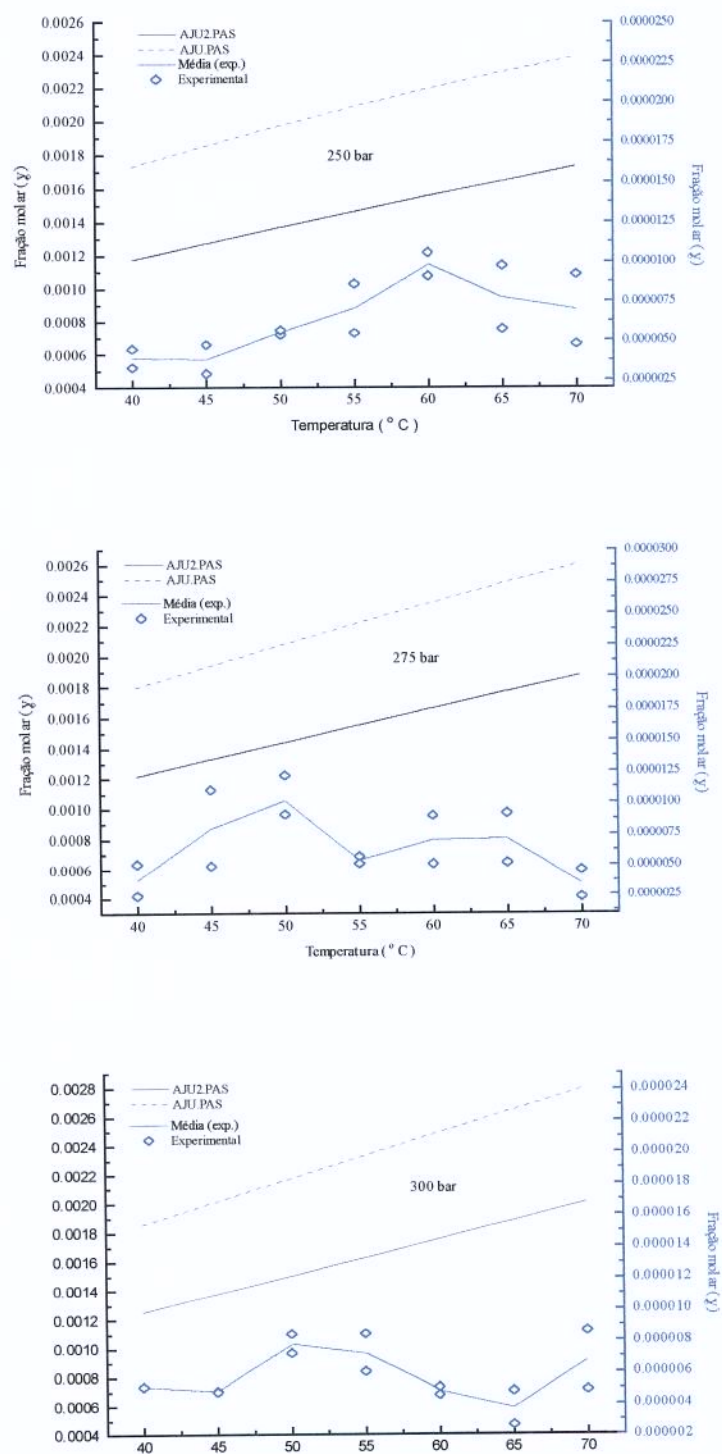


Figura 9.7. Diagrama do equilíbrio do componente acetato de furfurila(6) no sistema CO₂ supercrítico(1) - 2-metilpirazina(2) - álcool frurfurílico(3) - 2,5-dimetilpirazina(4) - γ -butirolactona(5) - acetato de furfurila(6).

9.3.3. BALANÇO DE MASSA NO EXTRATOR

Considerando os valores médios de massa de café no extrator 17,5869g (Tabela 3.5.), a densidade real do café 0,6231 g/cm³ (Tabela 3.4.), o volume do extrator que é de 66cm³ e a quantidade de cada componente nos grãos de café torrado (Tabela 9.1), calculou-se o volume ocupado pelo café no extrator, o volume ocupado pelo CO₂, e a partir dos dados da densidade do solvente para algumas condições experimentais (Tabela 6.8) determinou-se a solubilidade limite para cada um dos componentes (equação [9.1]). Na Tabela 9.7. são apresentados os dados de solubilidade limite quando considera-se a hipótese de que todo o componente tenha sido solubilizado pelo CO₂ à 275 bar para temperaturas de 40, 50 e 70°C.

$$S_{\text{lim.}} = \frac{x}{V \cdot \rho_{\text{CO}_2}} \quad [9.1]$$

Onde: S = solubilidade (g soluto/g CO₂)

x = massa do componente (g soluto)

V = Volume ocupado pelo CO₂ (cm³) (V_{extrator} - V_{ocupado pelo café})

ρ = Densidade do CO₂ (g CO₂/cm³)

Tabela 9.7. Solubilidade limite dos componentes à 275 bar

Componente	S _{lim.} (gsol/gCO ₂)	S _{lim.} (gsol/gCO ₂)	S _{lim.} (gsol/gCO ₂)
	40°C	50°C	70°C
2-metilpirazina(2)	1,5644E-05	1,1972E-05	1,0722E-05
álcool furfurílico(3)	2,6376E-04	2,0185E-04	1,8076E-04
2,5-dimetilpirazina	2,3225E-05	1,7774E-05	1,5917E-05
γ-butirolactona	4,5141E-05	3,4545E-05	3,0937E-05
acetato de furfurila	7,2022E-05	5,5116E-05	4,9359E-05

Observe no balanço de massa (Tabela 9.7.) que a solubilidade dos componentes tenderia a diminuir com o aumento da temperatura, o que não foi observado experimentalmente.

Considerando a hipótese de que todos os cinco componentes presentes nos grãos de café torrado tivessem sido solubilizados em CO₂ supercrítico nas condições experimentais empregadas, e comparando estes valores com os determinados experimentalmente para a mesma condições (Tabelas 6.9. à 6.13.) percebe-se que os valores experimentais da solubilidade destes componentes são menores em alguns casos ou maiores em outros, que os valores obtidos no balanço de massa (Tabela 9.7.).

Como exemplo, os valores experimentais de solubilidade à 275 bar e 40°C para o componente 2-metilpirazina(2) foram de 6,1622E-06 e 9,8907E-06 enquanto que o valor calculado no balanço de massa foi de 1,5644E-05, neste caso a solubilidade experimental do componente é menor que aquela obtida quando considera-se a situação hipotética em que todo componente esteja sendo solubilizado. No entanto quando analisa-se a solubilidade determinada experimentalmente na mesma condição de pressão e temperatura de 50°C observa-se que os valores experimentais (2,9213E-05 e 4,4002E-05) são superiores ao obtido no balanço de massa que é de 1,1972E-05. Pode-se concluir com isto que para as condições nas quais estejam ocorrendo altos valores de solubilidade o componente esteja atingindo uma condição de máxima solubilidade. Quanto ao fato de se ter valores superiores ao obtido no balanço de massa, como o caso em discussão, possivelmente para estes casos tenha sido acondicionado no extrator grãos em maior quantidade, ou com granulometria menores o que facilitaria uma melhor penetração do solvente mas o principal fato a ser considerado é que, o balanço de massa para o cálculo da solubilidade limite foi feito para um único experimento e por isto não se faz representativo para os 44 experimentos realizados. Mesmo um único balanço de massa nos mostra que para valores de temperaturas como por exemplo 40 e 70°C os componentes não estão sendo solubilizados totalmente como possivelmente esteja ocorrendo para temperaturas entre 50 e 60°C.

9.4. CONCLUSÃO

A modelagem termodinâmica não conseguiu prever o comportamento da solubilidade dos cinco componentes quando estes foram considerados representativos do óleo aromático de café torrado. Os valores da solubilidade calculados pelos modelos

apresentaram-se maiores do que os determinados experimentalmente, pois na modelagem somente alguns componentes representantes da fração aromática do óleo de café torrado estão sendo considerados. Os componentes provenientes da fração lipídica e até mesmo a cafeína, presentes nos extratos obtidos pelo emprego de CO₂ supercrítico como solvente não estão sendo representados no sistema estudado. Portanto o CO₂ solubiliza muitos outros componentes, os quais concorrem com a solvatação dos cinco componentes escolhidos e desta maneira os valores de solubilidade experimentais apresentaram-se menores do que os preditos pela modelagem termodinâmica. Para comprovar os valores de solubilidade preditos pelos modelos deve-se, em trabalhos futuros, fazer medidas de solubilidade de uma mistura composta por apenas os cinco componentes escolhidos e verificar a veracidade dos modelos que mostraram-se preditivos para os sistemas binários.

Na maioria dos casos, tanto para sistemas binários como para o sistema multicomponente foi possível verificar experimentalmente situações em que ocorreram valores máximos de solubilidade de alguns componentes para temperaturas entre 50 e 60°C, somente para o componente γ -butirolactona(5) na mistura multicomponente o modelo termodinâmico que utiliza a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura clássica de van der Waals conseguiu predizer este comportamento.

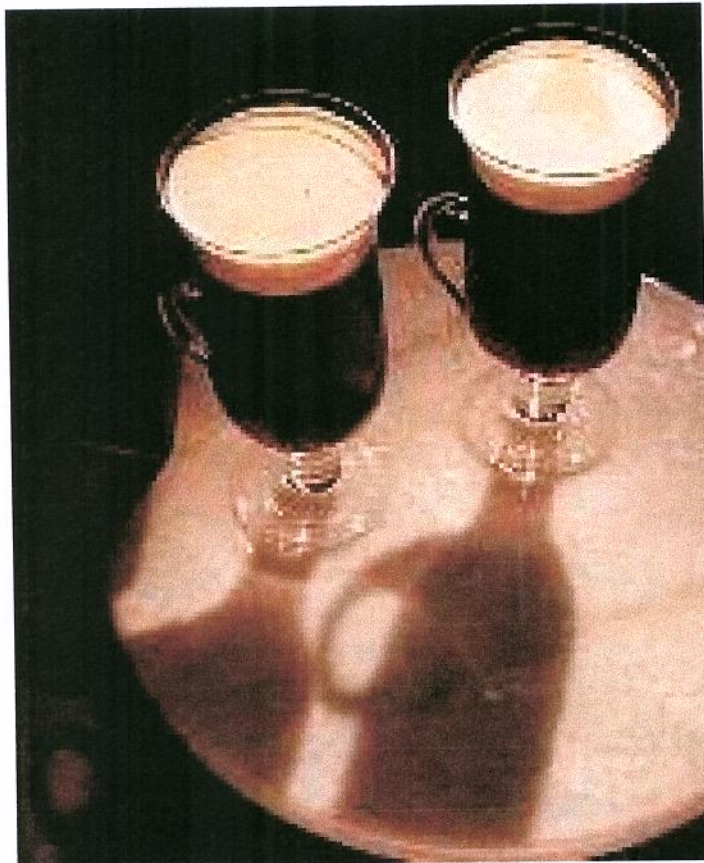
9.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDERAFI, S.; BOUNAHMIDI, T. Measurement and modeling of atmospheric pressure vapor-liquid equilibrium data for binary, ternary and quaternary mixtures of sucrose, glucose, fructose and water components. **Fluid Phase Equilibria**, v. 93, p. 337-351, 1994.
- AGO, K-I; NISHIUMI, H. Calculation of mutual diffusion coefficients near the critical region from the Peng-Robinson equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, p. 1692-1695, 1998.
- BENDALE, P. G.; ENICK, R. M. Use of carbon dioxide to shift benzene/acetonidriole and benzene/cyclohexane azeotropes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 94, p. 227-253, 1993.

- CASTIER M.; SANDLER, S. I. Critical points with the Wong-Sandler mixing rule - II. Calculations with a modified Peng-Robinson equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 52, n. 20, p. 3579-3588, 1997.
- CHELUGET, E. L.; VERA, J. H. Phase Equilibria calculations for Ill-defined mixtures using the PRSV equation of state. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 69, p. 1374-1381, 1981.
- FLÖTER, E.; LOOS, T. W.; SWAAN ARONS, J. Improved modeling of the phase behavior of asymmetric hydrocarbon mixture with the Peng-Robinson equation of state using a different temperature dependency of the parameter α . **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, p. 1651-1662, 1998.
- GUO, M.; ZHAO, E.; LU, B. C.-Y. Correlation of phase equilibria of liquid fatty acids and their esters in supercritical carbon dioxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, p. 1586-1590, 1998.
- MOROTOMI T.; IWAI, Y.; YAMAGUCHI, H.; ARAI, Y. High-pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide + limonene + linalool. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 44, p. 1370-1372, 1998.
- PEREIRA, J. P.; GONÇALVES, M.; COTO, B.; AZEVEDO, E. G.; PONTE, M. N. Phase equilibria of CO₂+dl- α -tocoferol at temperatures from 292K to 333K and pressures up to 26 Mpa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 91, p. 133-143, 1993.
- STRYJEK, R.; VERA, J.H. PRSV-An improved Peng-Robinson equation of state with new mixing rules for strongly nonideal mixtures. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 64, p. 334-340, 1986 (a).
- STRYJEK, R.; VERA, J.H. PRSV2: A cubic equation of state for accurate vapor-liquid equilibria calculation *Can. Journal of Chemical Engineering*, v. 64, p. 820-826, 1986 (b).
- VELEZMORO, C.E.; OLIVEIRA, A.L.; CABRAL, F.A.; MEIRELLES, A.J. Prediction of water activity in sugar solutions using models of group contribution and equation of state. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 33, n. 4, p. 645-653, 2000.

CAPÍTULO 10

Enriquecimento do café solúvel com alguns componentes voláteis presentes na fração aromática do óleo de café torrado extraído com CO₂ supercrítico.



10.1. INTRODUÇÃO

O estudo do aroma e sabor dos alimentos, geralmente envolvem a composição do extrato aromático. Muitas vezes é essencial que estes extratos tenham as características sensoriais necessárias para que venham proporcionar a aceitação dos alimentos quanto a estes atributos.

Os extratos de café (óleo aromático de café torrado) são produtos de alto valor para as indústrias de confeitos, bebidas e bebidas alcoólicas, panificação e até mesmo para a indústria de café solúvel. Por este motivo os estudos sobre a qualidade sensorial dos extratos de café vêm tendo ênfase na comunidade científica. A comparação com relação à qualidade aromática dos diferentes métodos de extração de óleo de café torrado foram recentemente discutidos por Sarrazin *et al.* (2000) que estudaram qual método de extração do extrato aromático de café torrado proporcionaria um melhor sabor e aroma característico de café. Neste trabalho os extratos obtidos por arraste de vapor à vácuo foram os que apresentaram melhor qualidade quanto a estes atributos, seguido pelos extratos obtidos por extração com fluido supercrítico.

Ramos *et al.* (1998) com intuito de obter um extrato de café com aroma o mais similar possível do café torrado, otimizaram as variáveis operacionais do processo de extração com CO₂ supercrítico com base na avaliação sensorial do aroma do extrato. Oliveira *et al.* (2001) também otimizaram as variáveis do processo de extração (P e T) de aroma de café com CO₂ supercrítico levando em consideração a análise sensorial do aroma característico de café e o rendimento do extrato.

A fração aromática do óleo de café torrado (extrato) é muito complexa, envolvendo mais de 800 componentes com diferentes grupos funcionais (Nijssen, *et al.*, 1996). Os estudos relacionados ao aroma de café vêm sendo direcionados também para a identificação dos componentes aromáticos que poderiam ser considerados individualmente como importantes e potentes constituintes do aroma de café. Dentre os estudos que apontam alguns componentes do extrato de café como sendo importantes odorantes na composição do aroma (Holsher *et al.*, 1992; Smmelroch & Grosch, 1995, Pollien *et al.*, 1997) o desenvolvido por Smmelroch & Grosch, 1996 mostra a intenção dos autores em identificar

os principais odorantes no aroma de café (arábica e robusta) e com isso preparar modelos de aromas e compará-los sensorialmente com a bebida, concluindo que alguns potentes odorantes são responsáveis por notas características no odor das bebidas preparadas com café arábica e robusta.

Elmore & Nursten, 1993 estudaram o efeito do componente 2-furanmetanotiol que, segundo estudos anteriores, possui um aroma de café fresco quando analisado isoladamente, visando elevar o sabor do café solúvel instantâneo. Neste estudo foi verificado que uma concentração de 100p.p.b de 2-furanmetanotiol adicionado ao café apresentou uma preferência significativa da amostra referência (bebida preparada com o mesmo café solúvel sem adição do componente). Ainda relataram que as três descrições mais usadas para descrever o aroma foram: “queimado”, “sulfuroso” e “igual ao café”.

Baseando-se no estudo anterior, este trabalho avaliou a influencia de cinco componentes aromáticos presentes em maior concentração no óleo de café torrado obtido por extração com CO₂ supercrítico, na bebida preparada a partir de amostras de café solúvel secas por “spray dryer” e por liofilização, com o objetivo de verificar se o acréscimo destes componentes (2-metilpirazina, álcool furfurílico, 2,5-dimetilpirazina, γ -butirolactona e acetato de furfurila) estaria colaborando para com o enriquecimento da bebida quanto aos atributos aroma e sabor. Estes componentes foram escolhidos por estarem em maior concentração no extrato de café torrado e também por não haver na literatura uma análise do impacto que uma mistura destes cinco componentes causaria à bebida.

Este tipo de estudo tem ainda um caráter econômico para a indústria de café solúvel, pois a perda de aromas que ocorre nos processos de concentração muitas vezes é compensada pela própria pulverização do óleo aromático de café (extrato) e seria economicamente viável se a bebida pudesse ser enriquecida com apenas alguns deste compostos.

Outro fato a ser considerado é o impacto causado na bebida preparada a partir de dois produtos obtidos por processamento diferentes, café solúvel seco por “spray dryer” (com qualidade aromática inferior) e por liofilização (aroma e sabor mais enriquecidos). De acordo com Bassoli *et al.* (1993), a liofilização e a secagem por “spray dryer” são os métodos mais frequentemente utilizados para a produção do café solúvel. Com a liofilização,

o extrato concentrado de café é congelado e depois moído e os grânulos então obtidos são peneirados a fim de atingir um tamanho uniforme. O próximo estágio é a secagem à vácuo. Por causa da mistura refinada, há muito pouca mudança na característica do aroma causado pelo aquecimento e oxidação. Entretanto, há algumas perdas de aroma devido ao longo período de exposição. Este método é, antes de mais nada, caro, por causa do alto custo dos equipamentos e de energia. A secagem por “spray dryer” é outra técnica de processamento. O extrato concentrado de café é atomizado dentro de uma câmara de secagem, onde a água é removida pelo contato com o ar em temperatura entre 200 a 300°C. Esta técnica permite larga escala de produção e resulta num produto com baixa densidade e boa solubilidade. Por causa da relativa simplicidade do equipamento, o custo de produção é baixo. As desvantagens são as perdas de aroma e o sabor caramelado dado ao produto.

As características sensoriais do café solúvel comercial vêm sendo estudadas devido às diferentes qualidades dos produtos existentes no mercado. Esta qualidade está relacionada diretamente com a qualidade dos grãos, com o tempo de armazenamento, com os processos de fermentação, torração e extração de sólidos solúveis, além do material da embalagem a que o produto é acondicionado.

Calviño *et al.*, 1996 estudaram sensorialmente 13 componentes aromáticos em 18 tipos de café solúvel, com relação aos atributos, aroma, sabor e aparência. Através da análise de componente principal (PCA) e análise de Cluster (CA) verificaram que foi possível revelar uma distribuição similar entre os 18 tipos de cafés em 4 clusters (4 aglomerados de pontos representando cada uma das variáveis) e os atributos que desempenharam papel mais importante na determinação dos clusters foram aroma, sabor e paladar frente ao atributo aparência.

Estudos que comparam as metodologias aplicadas para seleção de provadores para análise de café solúvel também vêm sendo realizados. Zaramora & Calviño, 1996 verificaram a eficiência de três métodos de análise sensorial na seleção de provadores e constataram que os métodos de média de porcentagem das médias (%P), análise dos componentes principais (PCA) e análise de variância (ANOVA) podem ser usados simultaneamente para ter maior segurança na aceitação ou rejeição de provadores.

Considerando ainda os estudos referentes aos provadores que compõe a equipe sensorial para análise de café Jong *et al.*, 1998 testaram a preferência de cinco equipes sensoriais de europeus e constataram que foi possível verificar a preferência do consumidor em diferentes países como uma estrutura de preferência sensorial comum.

Esta fase do trabalho teve como objetivo utilizar os componentes aromáticos presentes em maior concentração no óleo de café torrado obtido por extração com CO₂ supercrítico (2-metilpirazina, álcool furfurílico, 2,5-dimetilpirazina, γ -butirolactona e acetato de furfurila) para enriquecer a bebida preparada a partir de café solúvel. Os atributos “aroma” e “sabor” foram avaliados sensorialmente com intuito de verificar se acrescentando uma mistura destes cinco componentes poderia ocorrer maior preferência do consumidor pela bebida.

10.2. MATERIAIS E MÉTODOS

10.2.1. MATÉRIA-PRIMA

Utilizou-se café solúvel (“blendagem” dos tipos arábica e robusta) obtido por dois tipos diferentes de secagem (secos por “spray dryer” e por liofilização), gentilmente cedidos pela COCAM – Cia. de Café Solúvel e Derivados. Uma das amostras de café solúvel liofilizado foi enriquecido pelo óleo aromático de café torrado, produzido pela própria empresa.

10.2.2. PREPARO DA BEBIDA

Para análise sensorial cinco tipos de bebidas (Tabela 10.1.) foram preparadas segundo a metodologia indicada pela COCAM, onde a cada 2g de café solúvel, adicionava-se 150ml de H₂O em ebulição. No caso das amostras enriquecidas, o acréscimo dos voláteis era feito imediatamente após o preparo da bebida.

10.2.3. PREPARO DA SOLUÇÃO DE VOLÁTEIS E TESTE PRELIMINAR

A solução de voláteis foi preparada em álcool etílico a uma concentração de 0,1% dos cinco componentes (2-metilpirazina, álcool furfurílico, 2,5-dimetilpirazina, γ -butirolactona e acetato de furfurila) em maior concentração no óleo aromático de café torrado.

Alguns testes sensoriais preliminares foram realizados com um grupo de oito provadores, visando avaliar o impacto da mistura destes componentes no café solúvel, mais precisamente com respeito à concentração de voláteis adicionada à bebida que seria perceptível ao paladar, e também o tempo de evaporação do álcool etílico para que não interferisse no sabor da bebida.

Partindo de uma concentração de 100 p.p.b destes componentes na bebida, baseando-se no experimento desenvolvido por Elmore & Nursten, 1993, notou-se que esta concentração foi altamente perceptível pelo grupo. Consequentemente, as concentrações desses voláteis na bebida foi reduzida para 50, 30 e 20p.p.b. Dentre estes valores, a concentração correspondente a 20p.p.b foi à escolhida para dar início aos testes sensoriais visto que, nos testes preliminares, apresentou-se aceitável ao paladar, ou seja, no grupo de análise formado por 8 pessoas, 50% perceberam a concentração e os outros 50% não perceberam a mudança. Com base nestes resultados prévios, esta concentração foi tida como a adequada ao estudo. Foi observado também que o álcool etílico não influenciou no sabor da bebida, pois possivelmente, entre o preparo e a apresentação da amostra o solvente tenha evaporado rapidamente visto que estava em contato com água em ebulição.

10.2.4. SELEÇÃO DE PROVADORES

Para a seleção dos provadores que compuseram a equipe sensorial aplicou-se o teste triangular. Este método de análise sensorial discriminativa foi escolhido pela sua praticidade de aplicação e pela sua clareza em demonstrar os resultados, indicando de forma simples se houve ou não diferença significativa entre as amostras. Neste teste, cada provador recebeu três amostras codificadas e foram informados que duas eram iguais e uma diferente. O

provador foi solicitado a provar a amostra da esquerda para a direita e identificar a amostra diferente, (Meilgaard *et al.*, 1987)

Uma das amostras era a bebida preparada com café solúvel liofilizado (A) e a outra (B) era a mesma bebida enriquecida com os voláteis (20p.p.b – 0,3 ml da solução à 0,1% para cada 150 ml da bebida de café solúvel liofilizado). As amostras, codificadas com número de três dígitos, foram apresentadas aos provadores seguindo um delineamento de blocos completos, onde se repetia a mesma posição com o mesmo número de vezes evitando, assim, qualquer efeito negativo com relação à apresentação das amostras.

O teste foi submetido a um total de 60 provadores consumidores de café, dentre os quais 8 eram fumantes. Os provadores recebiam as amostras em bandejas, contendo uma ficha de análise explicativa (Figura 10.1.), biscoito água e sal e um copo de água.

Produto Testado: Café Solúvel		
Nome: _____		
Data: ____/____/____		
Você está recebendo três amostras de café solúvel, duas iguais e uma diferente. Circule o número correspondente ao da amostra diferente.		
XXX	XXX	XXX
Comentários: _____		

Figura 10.1. Ficha de análise para o Teste Triangular.

A análise foi realizada no laboratório de Análise Sensorial do Departamento de Alimentos e Nutrição da Universidade Estadual de Campinas (DEPAN - UNICAMP), onde os provadores permaneciam em cabines individuais evitando qualquer comunicação que pudesse interferir nos resultados. Para mascarar a coloração das amostras, utilizou-se luz vermelha nas cabines.

10.2.5. TESTE DE ACEITAÇÃO DO CONSUMIDOR

O teste de aceitação do consumidor é utilizado para avaliar o quanto o consumidor gosta ou desgosta de um determinado produto com relação a um ou mais atributos. Nesta pesquisa este teste foi realizado em cinco sessões, nas quais eram testadas uma amostra por vez (apresentação monádica) em duas sessões diárias, seguindo a ordem apresentada na Tabela 10.1. (Stone & Sidel, 1993). Os horários das sessões foram estabelecidos pelos próprios provadores, levando em consideração a disponibilidade de todos e o horário que geralmente estavam acostumados a ingerir café, mas as sessões do período matutino ocorrendo entre 9:00 e 11:30 h e as do período vespertino entre 14:00 e 17:30h.

Tabela 10.1. Ordem de apresentação das amostras testadas.

Sessão	Amostras
1	Café solúvel seco por “spray dryer” sem adição da solução de voláteis
2	Café solúvel seco por “spray dryer” com adição da solução de voláteis
3	Café solúvel liofilizado com adição da solução de voláteis
4	Café solúvel liofilizado sem adição da solução de voláteis
5	Café solúvel liofilizado enriquecido com óleo aromático de café torrado

As amostras enriquecidas com os voláteis apresentaram a mesma concentração das amostras nos testes preliminares (20p.p.b.) e foram individualmente apresentadas ao provadores em bandejas contendo a amostra correspondente à sessão, uma ficha de análise explicativa (Figura 10.2.), açúcar ou adoçante e um copo de água.

Foram submetidos aos testes 50 provadores que avaliaram as 5 amostras em sessões diferentes. Cada um deles avaliaram através de uma escala hedônica (Figura 10.2.) os atributos aroma e sabor. Além disso, opinavam sobre o que mais gostaram e o que menos gostaram de cada amostra.

O teste de aceitação foi submetido sob as mesmas condições do teste triangular, com relação ao local, as cabinas e a luz.

Os resultados foram avaliados por análise de variância univariada e teste de médias de Tukey ($p \leq 0,5$), utilizando o programa SAS (Statistical Analysis System - Cary, NC, USA)

Produto Testado: Café Solúvel	
Nome: _____	
Data: ____/____/____	
Por favor, avalie a amostra nº. XXX de café solúvel utilizando a escala abaixo para descrever quanto você gostou ou desgostou, em relação ao aroma e em relação ao sabor.	
1-Desgostei muitíssimo 2-Desgostei muito 3-Desgostei regularmente 4-Desgostei ligeiramente 5-Indiferente 6-Gostei ligeiramente 7-Gostei regularmente 8-Gostei muito 9-Gostei muitíssimo	
	Valor
Em relação ao aroma	_____
Em relação ao sabor	_____
O que você mais gostou na amostra? _____	
O que você menos gostou na amostra? _____	
Comentários: _____	

Figura 10.2. Ficha de análise para Teste de Aceitação do Consumidor usando escala hedônica.

10.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

10.3.1. DETECÇÃO DOS COMPONENTES (2-METILPIRAZINA, 2,5-DIMETILPIRAZINA, γ -BUTIROLACTONA, ÁLCOOL FURFURÍLICO E ACETATO DE FURFURILA) NA BEBIDA DE CAFÉ SOLÚVEL.

Os resultados do teste triangular aplicado para verificar se os componentes do óleo aromático de café torrado adicionados à bebida seriam perceptíveis, mostraram uma

diferença significativa ao nível de $p \leq 0,01$ entre as amostras de café solúvel com e sem adição de voláteis, revelando que 58% dos provadores conseguiram detectar qual era a amostra diferente e 42% deles não conseguiram diferenciar a amostra.

Segundo Elmore & Nursten (1993) a concentração aceitável para enriquecer a bebida com o componente 2- furanometanotiol foi aquela que, quando aplicada ao teste de diferença duo-trio, resultou na percepção de 50% dos provadores. Levando em consideração os resultados apresentados por estes autores e o teste de diferença triangular empregado neste trabalho, com probabilidade de um terço dos provadores acertarem a resposta com relação à amostra diferente, foi decidido, pela análise destes resultados, que uma concentração de 20p.p.b. destes 5 componentes na bebida seria a empregada no teste de aceitação do consumidor.

Dentre os comentários obtidos no teste triangular notou-se que muitos provadores descreveram o sabor da bebida como sendo levemente fraco e outros comentaram ter dificuldade na percepção da diferença.

10.3.2. TESTE DE ACEITAÇÃO DO CONSUMIDOR

Os 50 provadores realizaram o teste de aceitação para verificar se o enriquecimento da bebida com os voláteis presentes no óleo aromático de café torrado tornaria-na mais aceitável com relação aos atributos aroma e sabor.

Os resultados do teste de aceitação foram avaliados por análise de variância univariada (ANOVA) e testes de médias de Tukey, fazendo-se uso do programa estatístico SAS. A Tabela 10.2. mostra o resultado da análise de variância para o atributo aroma e a Tabela 10.3. para o atributo sabor.

Tabela 10.2. Análise de variância para o atributo aroma

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Teste F	P _F
Amostra	4	40,856	10,214	5,79	0,0002
Provador	49	400,896	8,182	4,64	0,0001
Resíduo	196	345,944	1,765		
Total	249	787,696			

Tabela 10.3. Análise de variância para o atributo sabor.

Fontes de Variação	Graus de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Teste F	P _F
Amostra	4	41,976	10,494	5,41	0,0004
Provedor	49	487,956	9,958	5,17	0,0001
Resíduo	196	377,624	1,927		
Total	249	907,556			

Foi possível observar através da análise de variância (valor de P_F) que há diferença significativa ao nível de $p \leq 0,05$ entre pelo menos duas amostras com relação aos atributos aroma (Tabela 2) e sabor (Tabela 3). Foi possível observar também diferença significativa entre os provedores, mas isto normalmente ocorre, pois a intensidade de “gostar e desgostar” varia de provedor para provedor, os quais podem expressar o mesmo sentimento em diferentes posições na escala.

As médias obtidas para cada uma das amostras, com relação aos julgamentos dos provedores e à pontuação na escala hedônica, para os atributos aroma e sabor são apresentadas na Tabela 10.4.

Tabela 10.4. Valores médios obtidos pelo teste de aceitação do consumidor, utilizando escala hedônica, para as cinco amostras de café solúvel.

Aroma (Tukey*)		Sabor (Tukey*)	
Amostra	Valor Médio	Amostra	Valor Médio
4	6,6 ^a	5	6,4 ^a
5	6,4 ^a	3	6,2 ^a
3	6,2 ^{a b}	4	6,2 ^{a b}
1	5,9 ^b	2	5,4 ^b
2	5,4 ^b	1	5,4 ^b

*As médias com letras em comum não diferiram significativamente entre si à $p \leq 0,05$.

Considerando o processamento de extração de sólidos solúveis pode-se observar que as amostras de café solúvel liofilizado (3, 4 e 5) e as amostras de café solúvel seco por “spray dryer” (1 e 2) não apresentaram diferença significativa entre si com relação aos atributos aroma e sabor. Ainda com relação ao aspecto tecnológico, as médias obtidas pelo método de Tukey (Tabela 10.4.), para os atributos aroma e sabor, revelam que as bebidas preparadas com café solúvel liofilizado (amostras 3, 4 e 5) tiveram boa aceitação, visto que

os valores entre 6 e 7 na escala hedônica (Figura 10.2.) significam “gostei ligeiramente” e “gostei regularmente”, respectivamente.

Quanto ao atributo aroma nota-se que as amostras 1 e 2 (café solúvel seco por “spray dryer”) tiveram menor aceitação, diferindo significativamente das amostras 4 e 5, mas não diferindo da amostra 3 (café solúvel liofilizado enriquecido com voláteis).

De acordo com as perguntas inerentes à ficha apresentada aos provadores (Figura 10.2.) (“O que você mais gostou da amostra?” e “O que você menos gostou da amostra?”), 40% dos provadores responderam que gostaram do aroma das amostras 4 (bebida preparada com café liofilizado sem adição de componentes voláteis) e 5 (amostra enriquecida com o próprio óleo aromático de óleo de café torrado), 30% dos provadores afirmaram ter gostado do aroma da amostra 3 (bebida de café liofilizado enriquecido com voláteis). No entanto, estatisticamente pode-se concluir que não houve diferença significativa entre estas amostras com relação a este atributo (Tabela 10.4.).

A amostra 1 (bebida de café solúvel seco por “spray drier” sem adição de voláteis) obteve uma melhor aceitação que a amostra 2 (bebida de café solúvel seco por “spray dryer” com adição de voláteis). Considerando as perguntas feitas com relação a este atributo, 20% dos provadores afirmaram gostar mais da amostra 1 contra 10% que afirmaram gostar mais da amostra 2, isto mostra que, apesar da opinião dos provadores as amostras não apresentaram diferença significativa quanto a este atributo.

Com relação ao atributo sabor, verifica-se (Tabela 10.4.) que as amostras de café solúvel liofilizado com adição de óleo de café torrado (5) e com adição de voláteis (3), apresentaram diferença significativa das amostras de café solúvel obtido por spray drier com e sem voláteis (2 e 1, respectivamente), porém não diferiram significativamente da amostra de café solúvel liofilizado sem adição de voláteis (4).

Embora não tenha ocorrido diferença significativa entre as amostras de café liofilizado, (amostras 3, 4 e 5) com relação ao atributo sabor, observe que o maior valor da média foi atribuída a amostra 5, enriquecida com o próprio óleo aromático de café torrado, seguida pela mesma bebida enriquecida com voláteis (3). As amostras 2 e 1 (café seco por spray drier) apresentaram valores inferiores ao café liofilizado também com relação ao sabor. Para esta mesma classe de café solúvel, o enriquecimento com os voláteis, embora

tenha apresentado uma média relativamente superior, não mostrou diferença significativa na opinião dos consumidores.

As respostas dadas às perguntas feitas na ficha de análise (Figura 10.2.), mostram que 30% dos provadores afirmaram gostar do sabor da bebida das amostra 3 e 5 (café solúvel liofilizado enriquecido com óleo aromático de café torrado e com voláteis respectivamente). E 20% dos provadores afirmaram gostar do sabor da bebida de café solúvel liofilizado sem enriquecimento (amostra 4).

Para as amostras da bebida de café solúvel obtida por “spray dryer” (amostras 1 e 2) somente 20% dos provadores afirmaram gostar do sabor da bebida e 50% dos provadores afirmaram não gostar do sabor da bebida de café solúvel seco por “spray dryer” não enriquecido com voláteis (amostra 1).

Mesmo obtendo respostas diferenciadas entre as amostras, o valor médio para o atributo sabor está entre os valores 6 e 7 da escala hedônica (Figura 10.2.), mostrando que este atributo possui uma classificação positiva ao paladar do consumidor.

10.4. CONCLUSÃO

Sensorialmente as amostras de café solúvel produzidas por um mesmo processo tecnológico (seco por “spray dryer” e liofilizado) não diferenciaram entre si quando foram enriquecidas com os 5 componentes aromáticos. Já as amostras que diferiram entre si com relação aos atributos aroma e sabor foram aquelas provenientes de processamentos diferentes. As amostras de café liofilizado por possuírem melhores características sensoriais que o café solúvel obtido pelo processo de “spray dryer” foram as que apresentaram uma aceitação significativamente superior ($p \leq 0,05$).

A avaliação dos consumidores de café apresentou um valor intermediário na escala hedônica, mostrando que as amostras, independentes do processamento, tiveram uma boa aceitação.

Para o atributo sabor a amostra da bebida de café solúvel liofilizado enriquecido com o próprio óleo aromático de café torrado foi a que apresentou melhor aceitação, não apresentando diferença significativa da amostra de café solúvel liofilizado enriquecido com

os voláteis. Isto mostra que o impacto causado no sabor da bebida, tanto para a enriquecida com o óleo aromático de café torrado quanto para a enriquecida com os 5 principais componentes não apresentaram diferença significativa entre elas.

O aroma das amostras de café solúvel liofilizado, tanto as enriquecidas (com óleo aromático de café torrado ou com os 5 voláteis) como a não enriquecida, não apresentaram diferença significativa entre si, mostrando que o impacto do enriquecimento da bebida neste atributo é irrelevante, visto que a amostra que apresentou uma melhor aceitação foi a de café solúvel liofilizado não enriquecido e este resultado não diferiu significativamente das demais.

10.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BASSOLI, D.G.; SUMI A.P.; AKASHI, Y.; UCHIDA H.; DE CASTRO, A.S. *et al.* Instant coffee with natural aroma by spray-drying. **ASIC, 15º colloque**, Montpellier, 1993.
- CALVIÑO, A.M.; ZAMORA, M.C.; SARCHI, M.I. Principal components and cluster analysis for descriptive sensory assessment of instant coffee. **Journal of Sensory Studies**, v. 11, p. 191-210, 1996.
- ELMORE, J.S.; NURSTEN, H.E. The effect of 2-furanmethanethiol upon the flavour of instant coffee. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 28, p. 531-536, 1993.
- HOLSCHER, W.; VITZTHUM, O. G.; STEINHART, H. Phenyl alcohol - Source for Odorants in roasted coffee. **Journal of Agriculture and Food Chemistry.**, v. 40; p. 655-658, 1992.
- JONG, S.; HEIDEMA, J.; VAN DER KNAAP, C.M. Generalized procrusters analysis of coffee brands tested by five european sensory panels. **Food Qualit and Preference**, v. 9; n. 3; p. 111-114, 1998.
- MEILGAARD, M.; CIVILLE, G.V.; CARR, B.T. **Sensory evaluation techniques**. Boca Raton: CRC Press., p. 47-52, 1987.

- NIJSSEN, L.R.; VISSCHER, C.A.; MAARSE, H.; WILLEMSSENS L.C.; BOELEN, M.H. **Volatile compounds in food**, TNO-CIVO, Food Analysis Institute: The Netherlands, 1996.
- OLIVEIRA, A.L.; SILVA, S.S.; DA SILVA, M.A.P.; EBERLIN, M.N.; CABRAL, F.A. Sensory and yield response surface analysis of supercritical CO₂ extracted aromatic oil from roasted coffee. **Journal of Food Science and Technology**, v. 38, n. 1, p. 38-42, 2001.
- POLLIEN, P.; KREBS, Y.; CHAINTREAU, A. Comparison of a brew and an instant coffee using a new GC-Olfactometric method. **ASIC, 17^o colloque**, Nairobi, 1997.
- RAMOS, E.; VALERO, E.; IBÁÑEZ, E.; REGLERO, G.; TABERA, J. Obtention of brewed coffee aroma extract by optimized supercritical CO₂-based process. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 46, p. 4011-4016, 1998.
- SARRAZIN, C.; QUÉRÉ, J.-L.; GRETSCH, C.; LIARDON, R. Representativeness of coffee aroma extracts: a comparison of different extraction methods. **Food Chemistry**, v. 70; p. 99-106, 2000.
- SEMMELOCH P.; GROSCH, W. Studies on character impact odorants of coffee brews. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 44, p. 537-543, 1996.
- SEMMELOCH P.; GROSCH, W. Analysis of roasted coffee powders and brews by gas chromatography-olfactometry of headspace samples. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 28, p. 310-313, 1995.
- STONE, H.; SIDEL, J.L. **Sensory evaluation practices**. London: Academic Press, 338p., 1993.
- ZAMORA, M.C.; CALVIÑO, A.M. A comparison of methodology applied to the selection of a panel for sensory evaluation of instant coffee. **Journal of Sensory Studies**, v. 11, p. 211-226, 1996.

APÊNDICES E ANEXOS

APÊNDICE 2A

Espectros de massas dos compostos referentes à Tabela 2.2.

APÊNDICE 2B

Espectros de massas dos compostos referentes à Tabela 2.4.

APÊNDICE 2C

Espectros de massas dos compostos referentes à Tabela 2.5.

APÊNDICE 5A

Cromatogramas referentes às análises do óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico e dos voláteis capturados em armadilha.

APÊNDICE 5B

Espectros de massas referentes aos compostos do óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico (Tabela 5.2.).

APÊNDICE 5C

Espectros de massas referentes aos compostos do óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico (Tabela 5.3.).

ANEXO 6A Cálculo da Densidade

APÊNDICE 6A

Espectros de massas referentes aos componentes do óleo aromático de café torrado escolhidos para representar a mistura multicomponentes.

APÊNDICE 6B

Diagrama da Solubilidade em CO₂ supercrítico dos componentes escolhidos para representar a mistura multicomponentes.

APÊNDICE 2A

Espectros de massas dos compostos referentes à Tabela 2.2.

Figura 2A.1. cafeína

Figura 2A.2. 1,1-sulfonilbis, benzeno

Figura 2A.3. ácido hexadecanóico (Palmítico)

Figura 2A.4. ácido 9,12-octadecadienóico (Z, Z)

Figura 2A.5. ácido octadecanóico (Esteárico)

Figura 2A.6. 2-vinil-2,3-dihidrobenzofurano

Figura 2A.7a. 2,3-dimetilbenzofurano

2 12.14 25.96 C:\DATABASE\WILEY275.L
 Caffeine \$\$ 1H-Purine-2,6-dione, 3 77638 000058-08-2 97
 Caffeine \$\$ 1H-Purine-2,6-dione, 3 77636 000058-08-2 97
 Caffeine \$\$ 1H-Purine-2,6-dione, 3 77641 000058-08-2 96

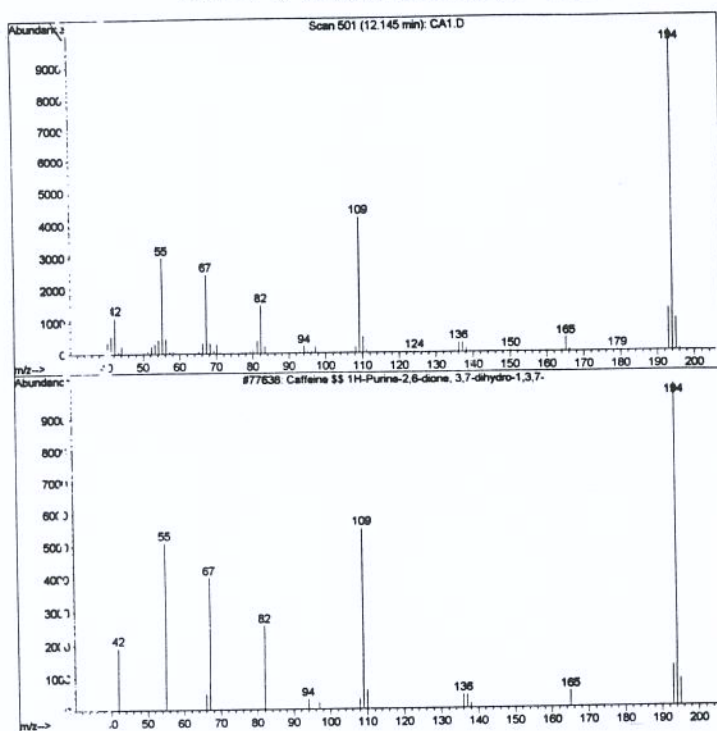


Figura 2A.1. cafeína

3 12.51 3.04 C:\DATABASE\WILEY275.L
 Benzene, 1,1'-sulfonylbis- (CAS) \$ 103031 000127-63-9 91
 Benzene, 1,1'-sulfonylbis- (CAS) \$ 103035 000127-63-9 91
 Benzene, 1,1'-sulfonylbis- (CAS) \$ 103032 000127-63-9 90

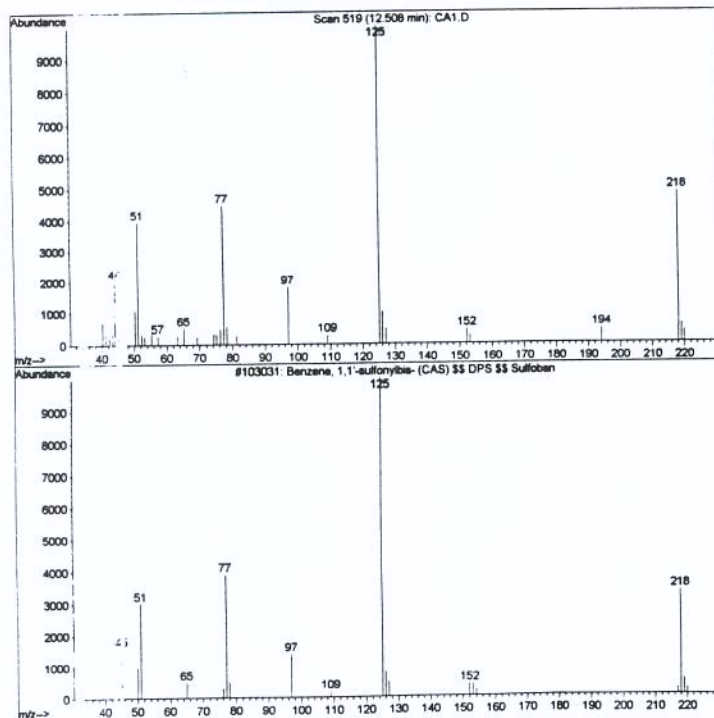


Figura 2A.2. 1,1-sulfonylbis, benzeno

4 12.97 27.72 C:\DATABASE\WILEY275.L
 Hexadecanoic acid (CAS) \$\$ Palmiti 141010 000057-10-3 99
 Hexadecanoic acid (CAS) \$\$ Palmiti 141005 000057-10-3 93
 Hexadecanoic acid (CAS) \$\$ Palmiti 141009 000057-10-3 91

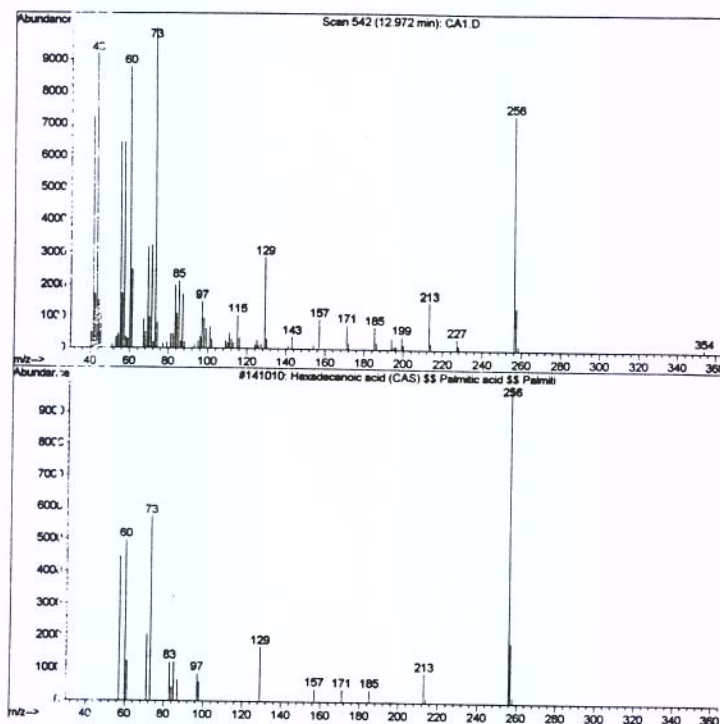


Figura 2A.3. ácido hexadecanóico (Palmítico)

5 14.75 8.19 C:\DATABASE\WILEY275.L
 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)- (162050 000060-33-3 98
 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)- (162047 000060-33-3 96
 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)- (162049 000060-33-3 95

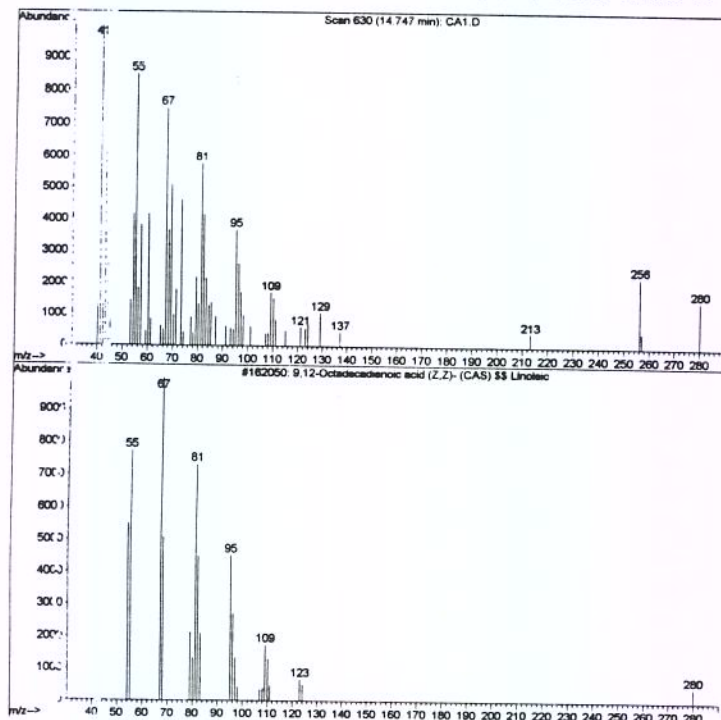


Figura 2A.4. ácido 9,12-octadecadienóico (Z, Z)

6 11.95 7.74 C:\DATABASE\WILEY275.L
 Octadecanoic acid (CAS) \$\$ Stearic 165438 000057-11-4 94
 Hexadecanoic acid (CAS) \$\$ Palmiti 141013 000057-10-3 56
 Hexadecanoic acid (CAS) \$\$ Palmiti 141012 000057-10-3 49

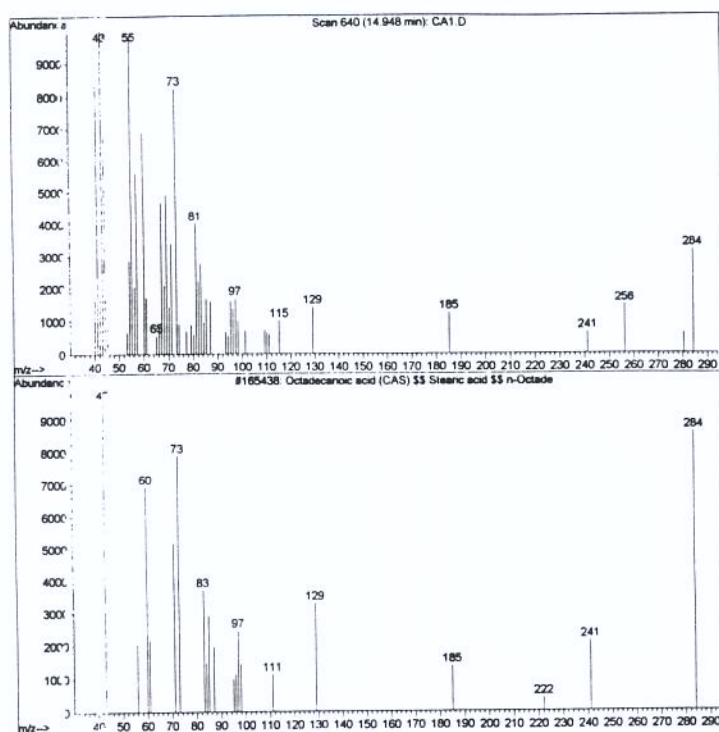


Figura 2A.5. ácido octadecanóico (Esteárico)

8 14.56 2.20 C:\DATABASE\WILEY275.L
 2-Vinyl-2,3-dihydrobenzofuran \$\$ B 32755 016198-39-3 47
 2-Ethylbenzofuran 32794 000000-00-0 38
 1H-Indene, 2,3-dihydro-1,6-dimethy 32884 017059-48-2 35

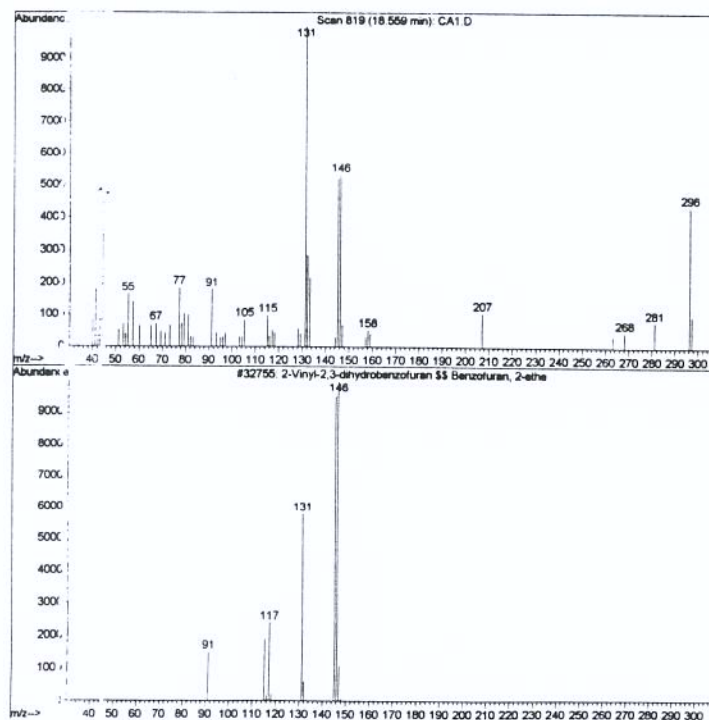


Figura 2A.6. 2-vinil-2,3-dihidrobenzofurano

9 15.68 7.42 C:\DATABASE\WILEY275.L
 2,3-Dimethylbenzofuran 32793 000000-00-0 62
 Benzofuran, 4,7-dimethyl- (CAS) 32753 028715-26-6 50
 1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl 32889 006682-71-9 46

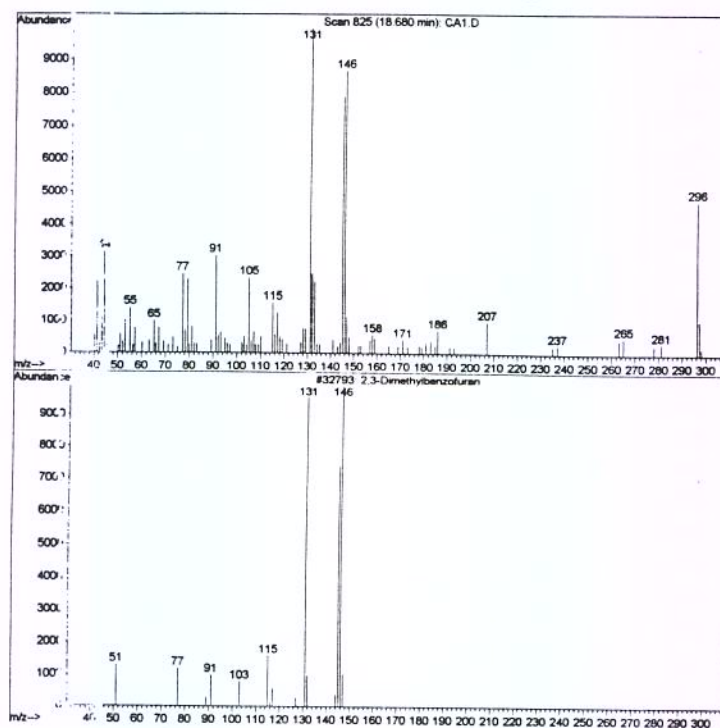


Figura 2A.7a. 2,3-dimetilbenzofurano

APÊNDICE 2B

Espectros de massas dos compostos referentes à Tabela 2.4.

Figura 2B.1. piridina

Figura 2B.2. 4-metil, piridina

Figura 2B.3. metil, pirazina

Figura 2B.4. 2-furanometanol

Figura 2B.5. 2-furanometanol

Figura 2B.6. 1,2-benzenodiamida

Figura 2B.7. 2-(2-propenil)-furano

Figura 2B.8. 1,2-benzenodiamida

Figura 2B.9. 2-furanometanol acetato

1 3.11 5.50 C:\DATABASE\WILEY275.L
 Pyridine (CAS) \$\$ Azine \$\$ CP 32 \$ 2158 000110-86-1 64
 Pyridine (CAS) \$\$ Azine \$\$ CP 32 \$ 2166 000110-86-1 64
 Pyridine (CAS) \$\$ Azine \$\$ CP 32 \$ 2165 000110-86-1 64

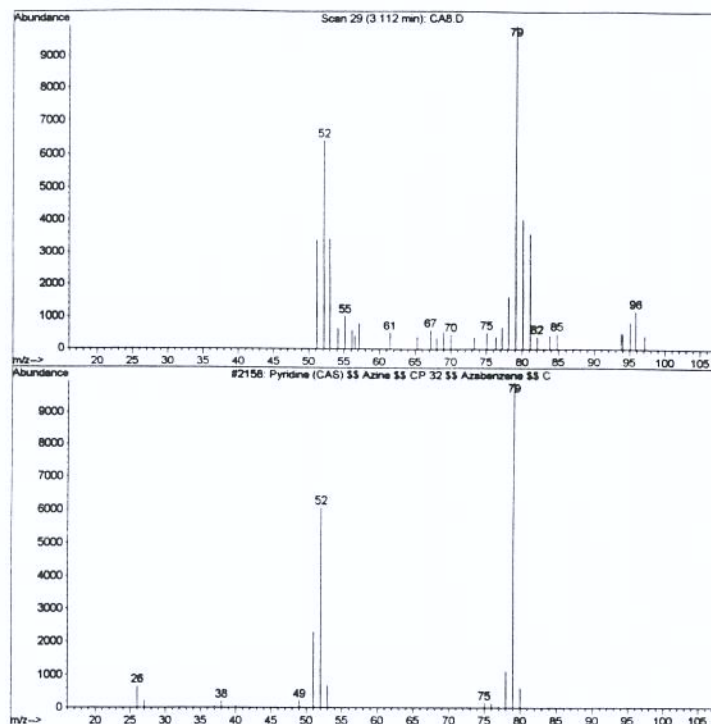


Figura 2B.1. piridina

3 4.65 4.67 C:\DATABASE\WILEY275.L
 4-METHYLPYRIMIDINE 4808 000000-00-0 49
 Pyrimidine, 4-methyl- (CAS) \$\$ 4-M 4775 003438-46-8 49
 1-vinylimidazole \$\$ Vinylimidazole 4807 001072-63-5 46

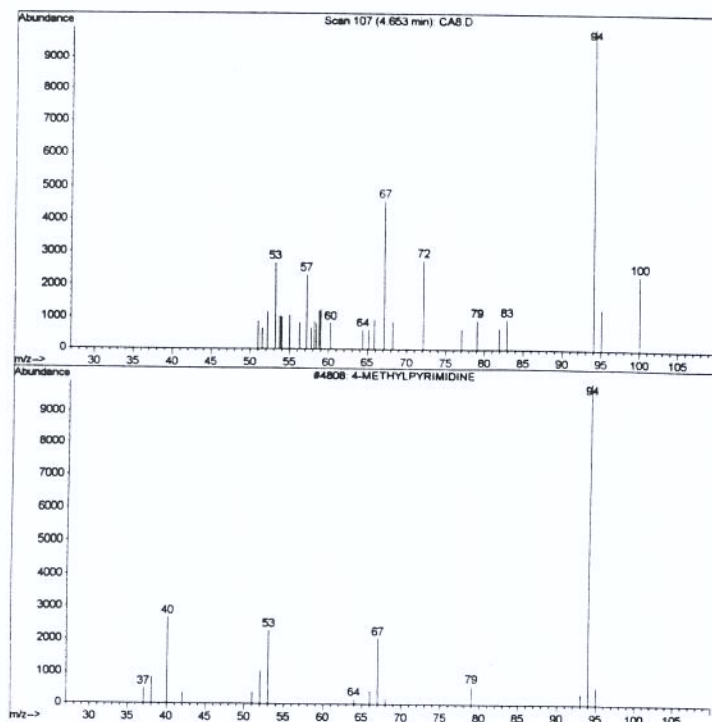


Figura 2B.2. 4-metil, piridina

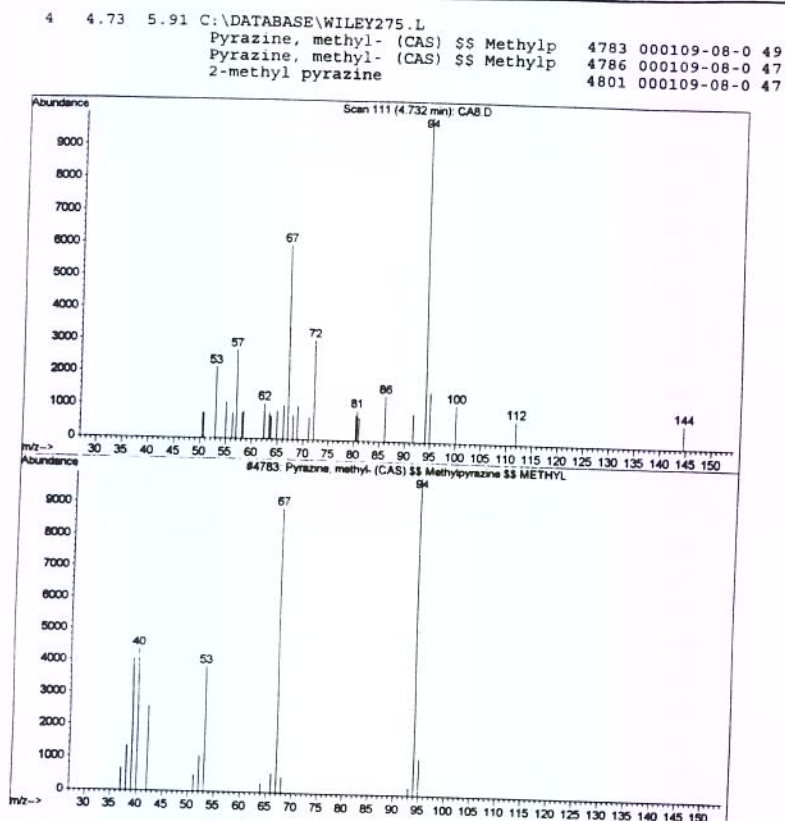


Figura 2B.3. metil, pirazina

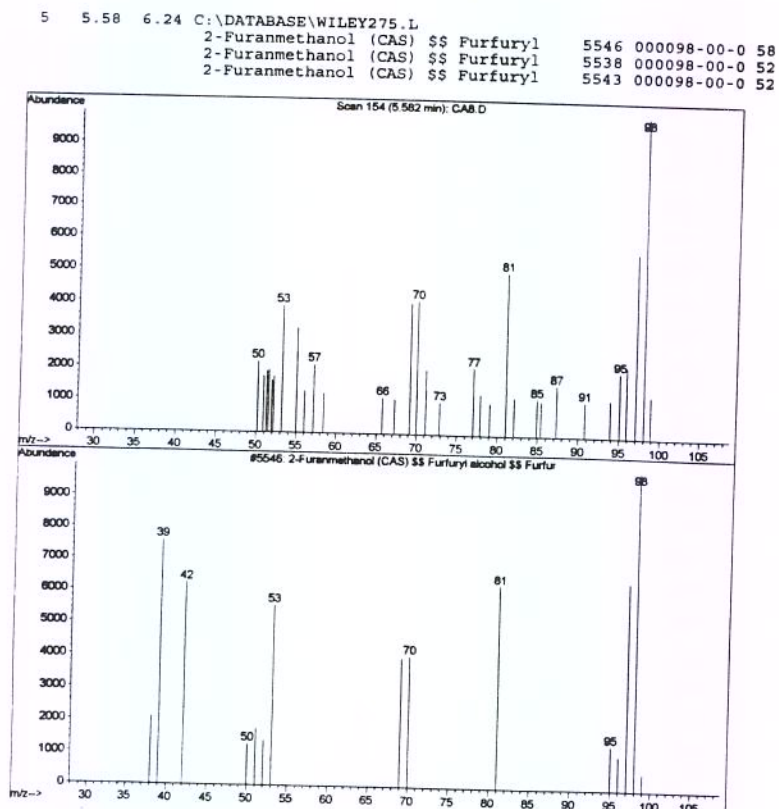


Figura 2B.4. 2-furanometanol

6 5.72 14.16 C:\DATABASE\WILEY275.L
 Furfurylic alcohol 5569 000000-00-0 74
 2-Furanmethanol (CAS) \$\$ Furfuryl 5540 000098-00-0 72
 2-Furanmethanol (CAS) \$\$ Furfuryl 5542 000098-00-0 64

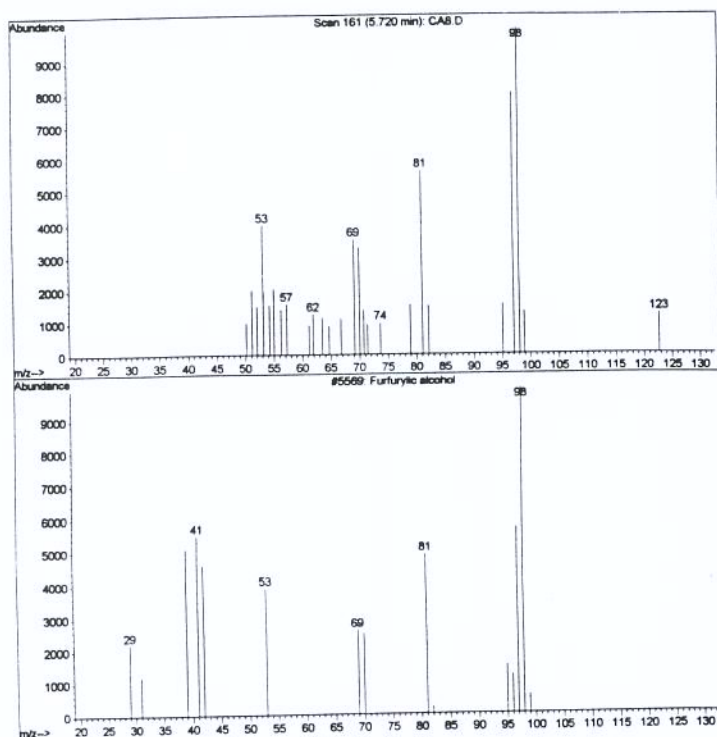


Figura 2B.5. 2-furanometanol

7 7.70 7.64 C:\DATABASE\WILEY275.L
 1,2-Benzenediamine (CAS) \$\$ o-Phen 9079 000095-54-5 49
 PHENYLENEDIAMINE, P- 9093 000000-00-0 47
 2-(2-propenyl)-furan 9107 000000-00-0 47

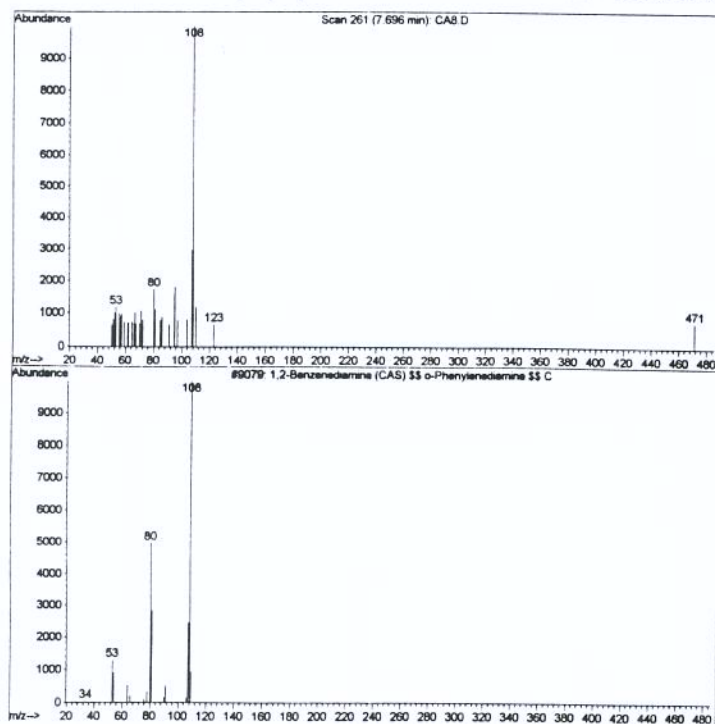


Figura 2B.6. 1,2-benzenodiamida

8 7.76 5.28 C:\DATABASE\WILEY275.L
 2-(2-propenyl)-furan
 2-(2-Propenyl)-furan
 2-(2-propenyl)-furan

9108 000000-00-0 58
 9192 000000-00-0 58
 9107 000000-00-0 58

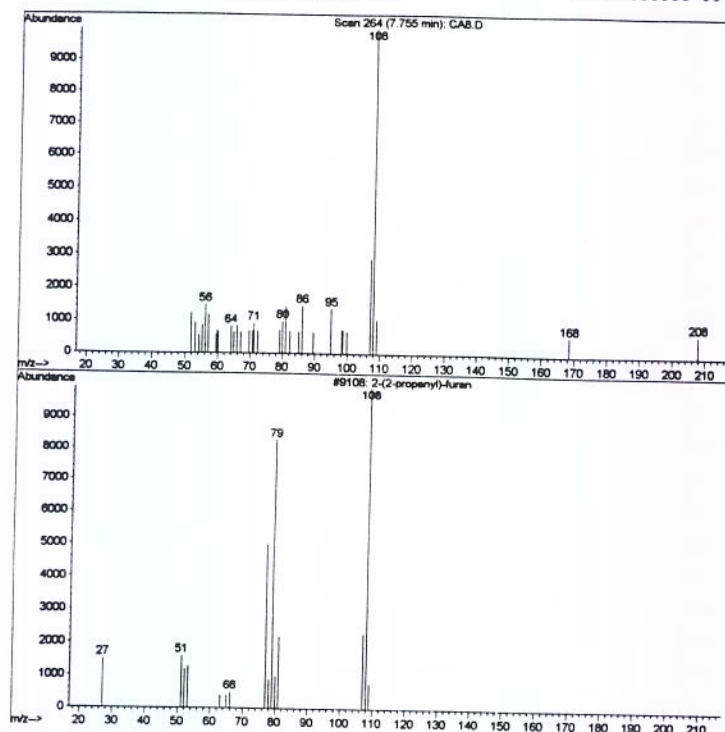


Figura 2B.7. 2-(2-propenil)-furano

9 7.85 5.32 C:\DATABASE\WILEY275.L
 1,2-Benzenediamine (CAS) \$\$ o-Phen 9078 000095-54-5 47
 2-Pyridinamine, 5-methyl- (CAS) \$\$ 9062 001603-41-4 42
 2-Pyridinamine, 5-methyl- (CAS) \$\$ 9063 001603-41-4 42

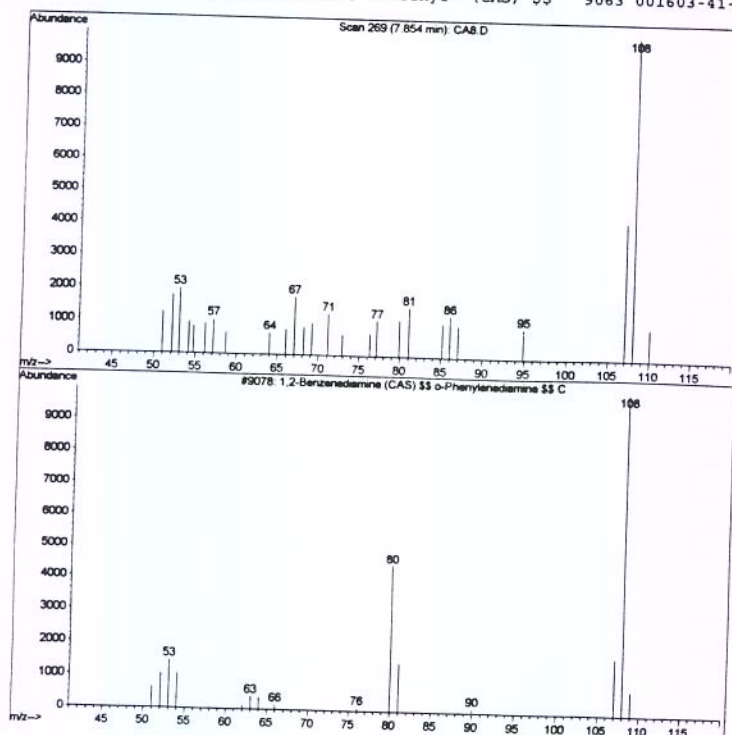


Figura 2B.8. 1,2-benzenodiamida

11 11.15 9.76 C:\DATABASE\WILEY275.L
 2-Furanmethanol, acetate (CAS) \$\$ 27506 000623-17-6 38
 FURFURYL ACETATE 27562 000000-00-0 35
 2-Furanmethanol, acetate (CAS) \$\$ 27507 000623-17-6 35

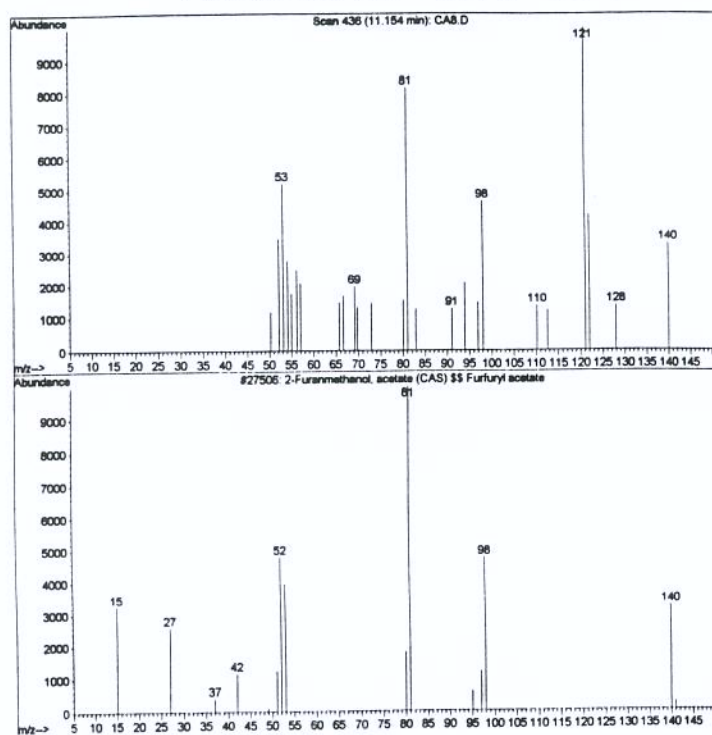


Figura 2B.9. 2-furanometanol acetato

APÊNDICE 2C

Espectros de massas dos compostos referentes à Tabela 2.5.

- Figura 2C.1. 2-furanometanol acetato
- Figura 2C.2. 2-etil-3-metil, pirazina
- Figura 2C.3. 1-metil-2-propil, benzeno
- Figura 2C.4. 1,4-dietilbenzeno
- Figura 2C.5. 1,2-dietilbenzeno
- Figura 2C.6. 1,2-dietilbenzeno
- Figura 2C.7. 3-etil, 2,6-dimetil, pirazina
- Figura 2C.8. 2-metil-1-propenil, benzeno
- Figura 2C.9. 2-metoxi, fenol (Guaiacol)
- Figura 2C.12. 3-etil-5-metil-1-propil-ciclohexano
- Figura 2C.13. 4-metil, 4-undeceno
- Figura 2C.14. 3-etil-2,5-dimetil, 3-hexano
- Figura 2C.15. 1,2,3,4-tetrahidro, naftaleno
- Figura 2C.17. 1,3,5-trimetil-2-propil benzeno
- Figura 2C.18. 1,3,5-trietil, benzeno
- Figura 2C.19. 1,3,5-trietil, benzeno
- Figura 2C.20. isotimol
- Figura 2C.21. 4-(1-metiletil), benzenometanol
- Figura 2C.22. 1-(4-etilfenil), etanona
- Figura 2C.23. 1-(4-etilfenil), etanona

1 14.13 57.31 C:\DATABASE\WILEY275.L
 FURFURYL ACETATE 27562 000000-00-0 94
 2-Furanmethanol, acetate (CAS) 27506 000623-17-6 90
 2-Furanmethanol, acetate (CAS) 27507 000623-17-6 90

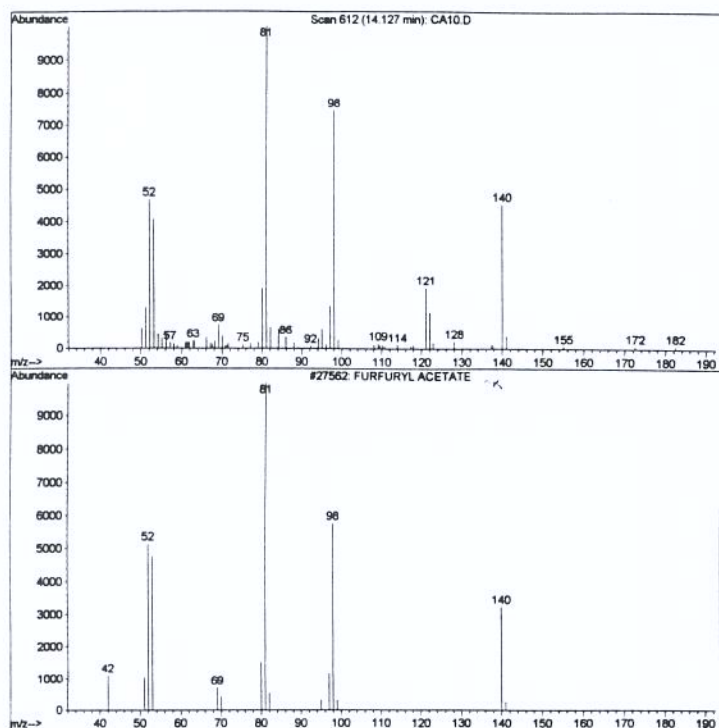


Figura 2C.1. 2-furanometanol acetato

2 14.54 2.66 C:\DATABASE\WILEY275.L
 Pyrazine, 2-ethyl-3-methyl- (CAS) 15608 015707-23-0 64
 Pyrazine, 2-ethyl-3-methyl- (CAS) 15605 015707-23-0 58
 Pyrazine, 2-ethyl-3-methyl- (CAS) 15606 015707-23-0 58

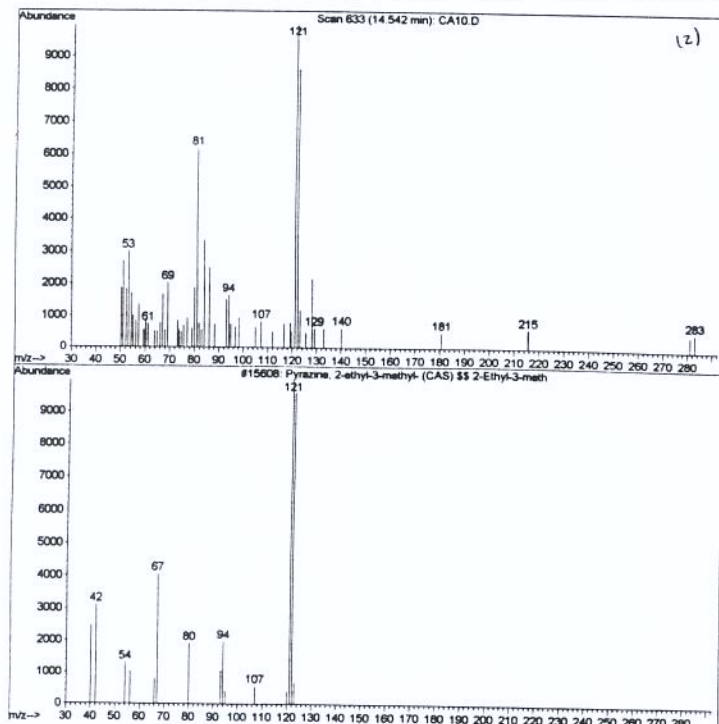


Figura 2C.2. 2-etil-3-metil, pirazina

4 15.06 26.17 C:\DATABASE\WILEY275.L
 Benzene, 1-methyl-2-propyl- (CAS) 23276 001074-17-5 70
 Benzene, 1-methyl-2-propyl- (CAS) 23275 001074-17-5 70
 Benzene, 1-methyl-2-propyl- (CAS) 23273 001074-17-5 70

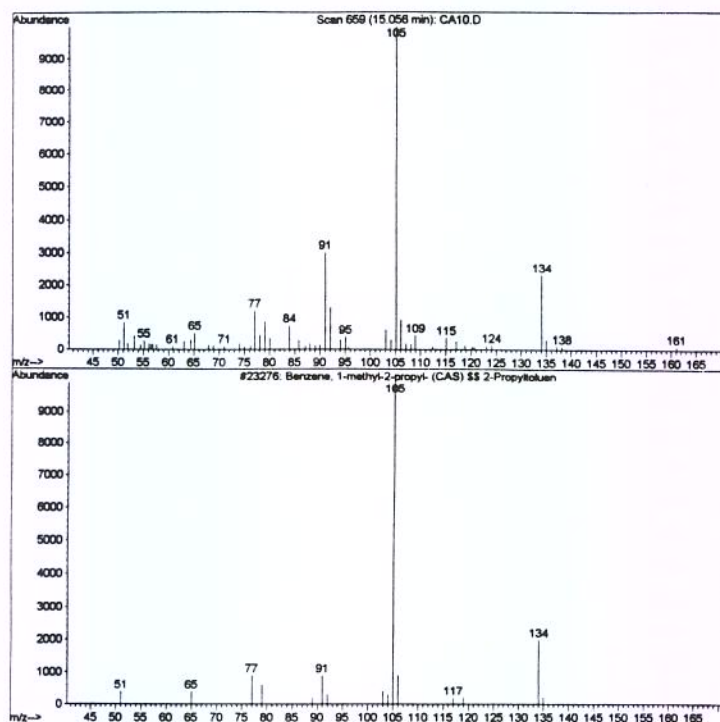


Figura 2C.3. 1-metil-2-propil, benzeno

1 18.49 62.44 C:\DATABASE\WILEY275.L
 1,4-DIETHYLBENZENE 23483 000000-00-0 94
 Benzene, 1,4-diethyl- (CAS) \$ \$ p-D 23341 000105-05-5 94
 Benzene, 1,2-diethyl- (CAS) \$ \$ 1,2 23327 000135-01-3 94

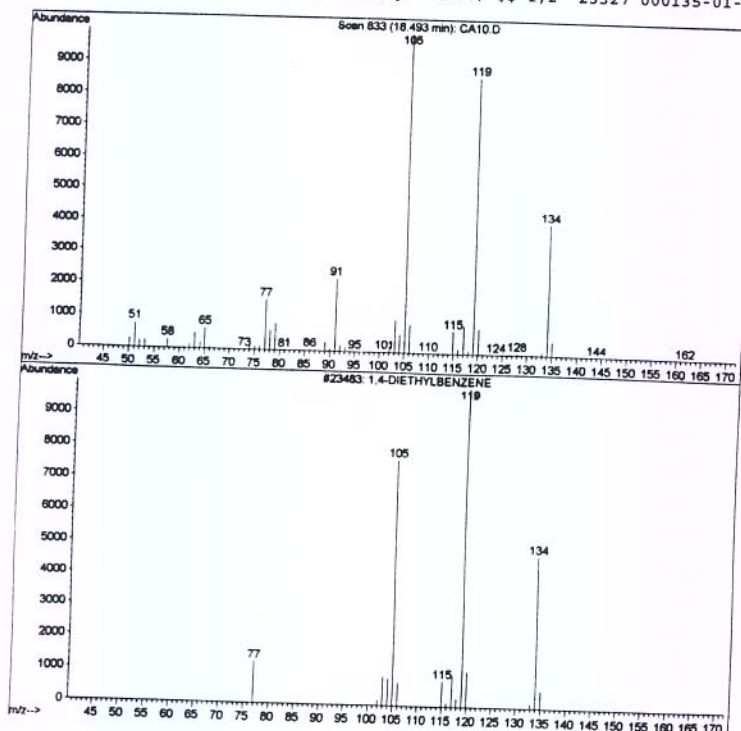


Figura 2C.4. 1,4-dietilbenzeno

2 18.85 32.92 C:\DATABASE\WILEY275.L
Benzene, 1,2-diethyl- (CAS) \$\$ 1,2 23324 000135-01-3 97
Benzene, 1,4-diethyl- (CAS) \$\$ p-D 23338 000105-05-5 97
Benzene, 1,4-diethyl- (CAS) \$\$ p-D 23339 000105-05-5 97

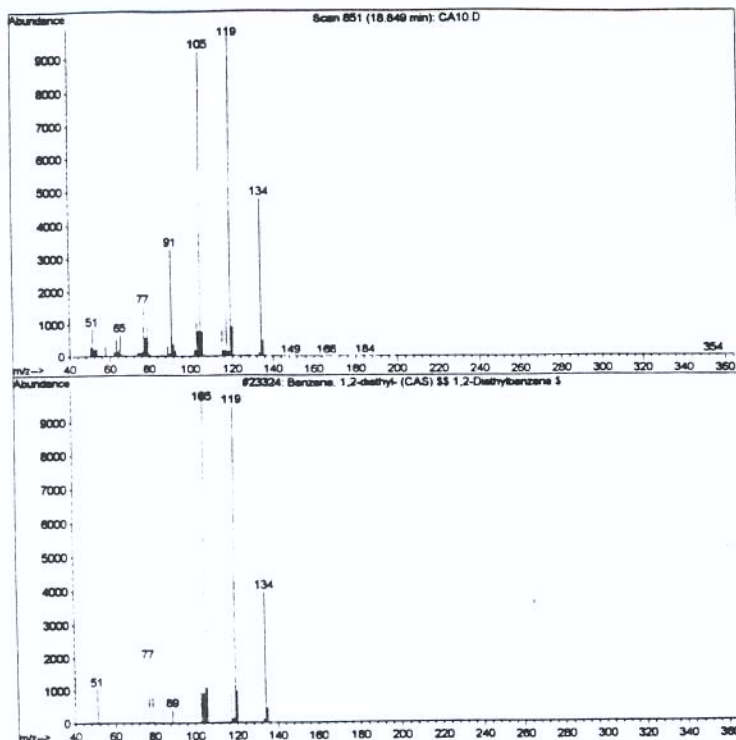


Figura 2C.5. 1,2-dietilbenzeno

3 19.14 4.63 C:\DATABASE\WILEY275.L
Benzene, 1,2-diethyl- (CAS) \$\$ 1,2 23327 000135-01-3 96
1,2-DIETHYLBENZENE 23482 000000-00-0 96
Benzene, 1,2-diethyl- (CAS) \$\$ 1,2 23326 000135-01-3 96

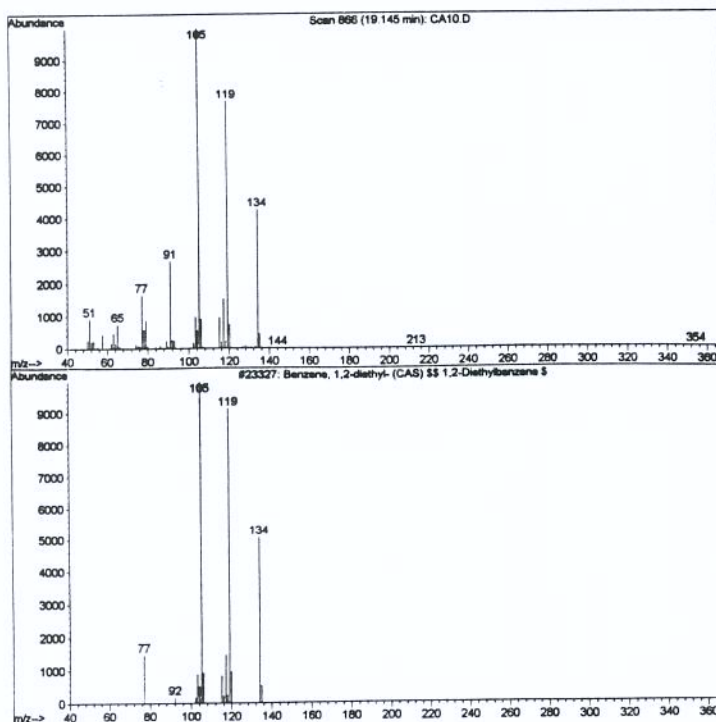


Figura 2C.6. 1,2-dietilbenzeno

3 20.57 1.88 C:\DATABASE\WILEY275.L
2,6-DIMETHYL-3-ETHYLPYRAZINE
Pyrazine, 2-ethyl-3,5-dimethyl- (C 24487 000000-00-0 68
2,6-DIETHYLPYRAZINE 24435 013925-07-0 68
24491 000000-00-0 64

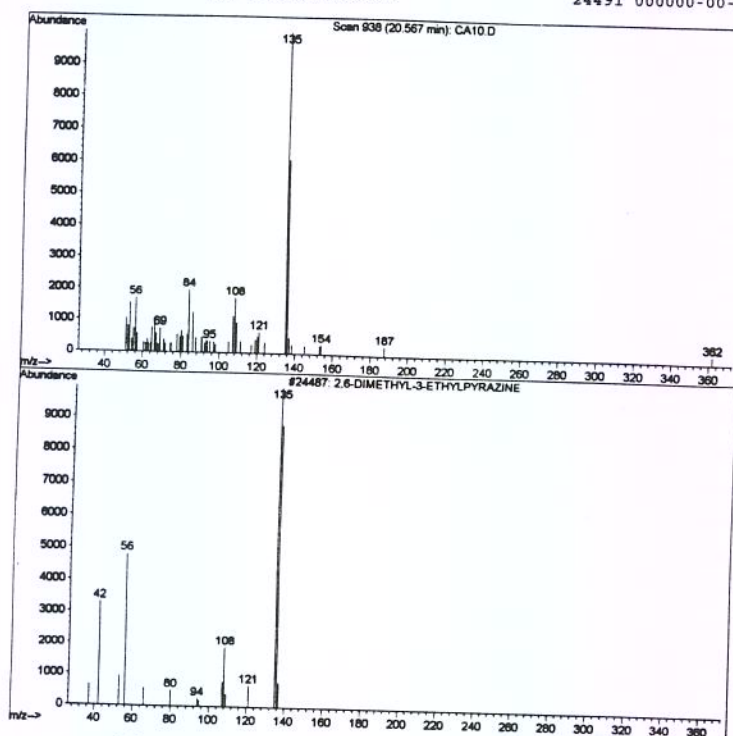


Figura 2C.7. 3-etil, 2,6-dimetil, pirazina

4 21.00 6.68 C:\DATABASE\WILEY275.L
Benzene, (2-methyl-1-propenyl)- (C 22175 000768-49-0 49
Benzene, (2-methyl-2-propenyl)- (C 22180 003290-53-7 42
Benzene, 2-butenyl- (CAS) \$ 1-Phe 22160 001560-06-1 42

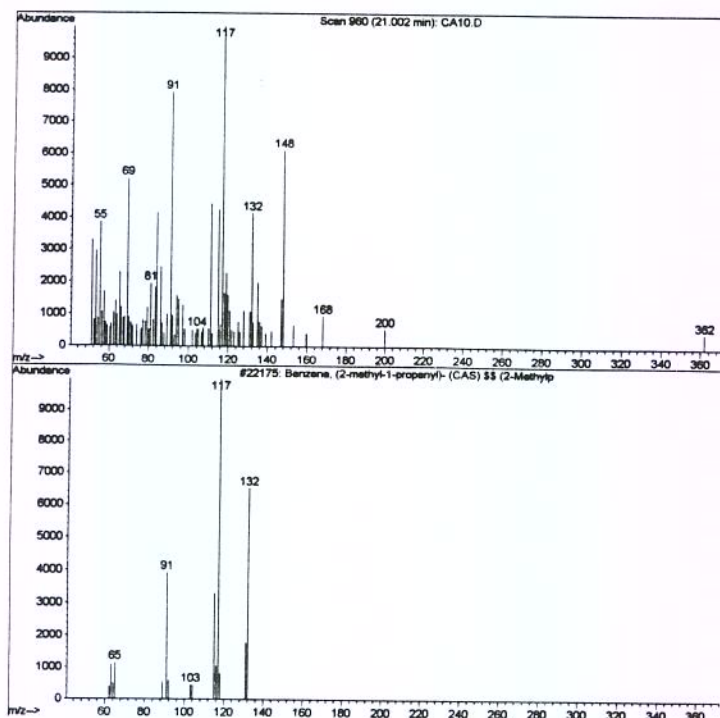


Figura 2C.8. 2-metil-1-propenil, benzeno

5 21.38 0.65 C:\DATABASE\WILEY275.L
 Phenol, 2-methoxy- (CAS) \$\$ Guaiac 16532 000090-05-1 62
 Phenol, 2-methoxy- (CAS) \$\$ Guaiac 16526 000090-05-1 47
 Ethanone, 1-(1-cyclohexen-1-yl)- (16739 000932-66-1 43

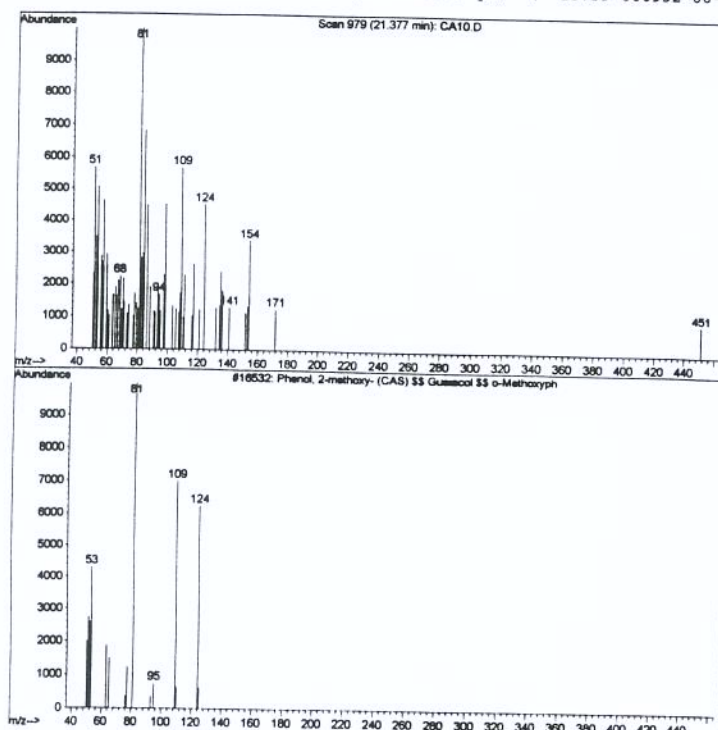


Figura 2C.9. 2-metoxi, fenol (Guaiacol)

7 25.09 5.71 C:\DATABASE\WILEY275.L
 3-ETHYL-5-METHYL-1-PROPYL-CYCLOHEX 53891 000000-00-0 90
 Cyclohexane, 1,5-diethyl-2,3-dimet 53896 074663-66-4 35
 Borinic acid, diethyl-, 2-ethyl-1- 53534 060671-96-7 27

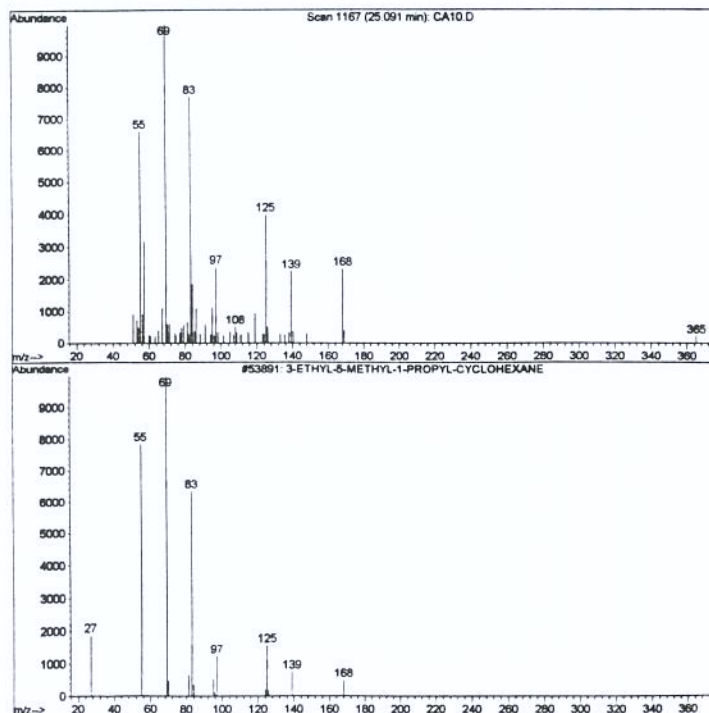


Figura 2C.12. 3-etil-5-metil-1-propil-ciclohexano

14 25.47 2.89 C:\DATABASE\WILEY275.L
 4-Undecene, 4-methyl- (CAS) 53816 061142-40-3 62
 cis,trans,cis-1-Isobutyl-2,5-dimet 53928 000000-00-0 35
 Cyclohexane, diethyl- (CAS) \$\$ Die 28400 001331-43-7 27

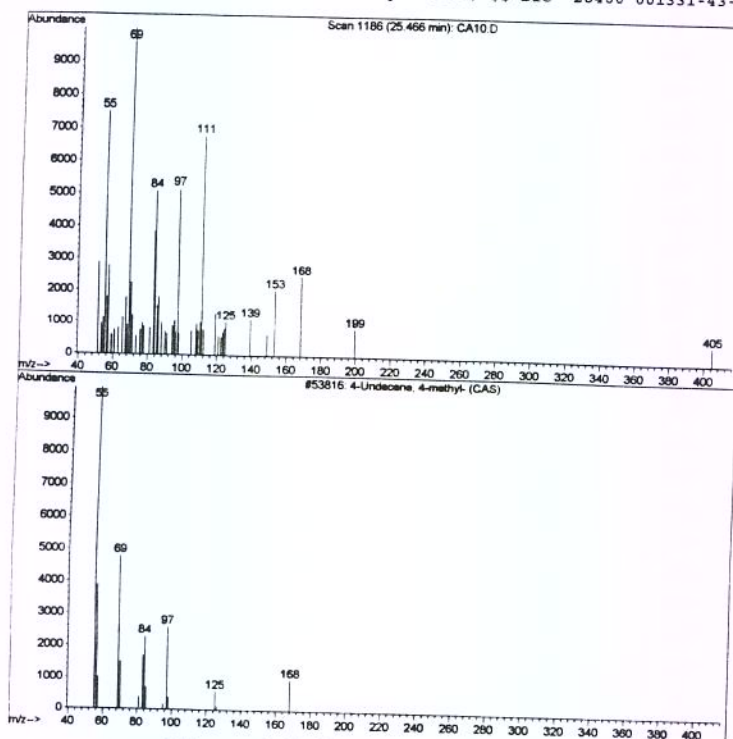


Figura 2C.13. 4-metil, 4-undeceno

15 25.82 4.70 C:\DATABASE\WILEY275.L
 3-Hexene, 3-ethyl-2,5-dimethyl- (C 28325 062338-08-3 46
 Propanedinitrile, cyclohexyl(2-met 129839 074764-55-9 38
 2-PYRONE-3-D 5055 020357-69-1 38

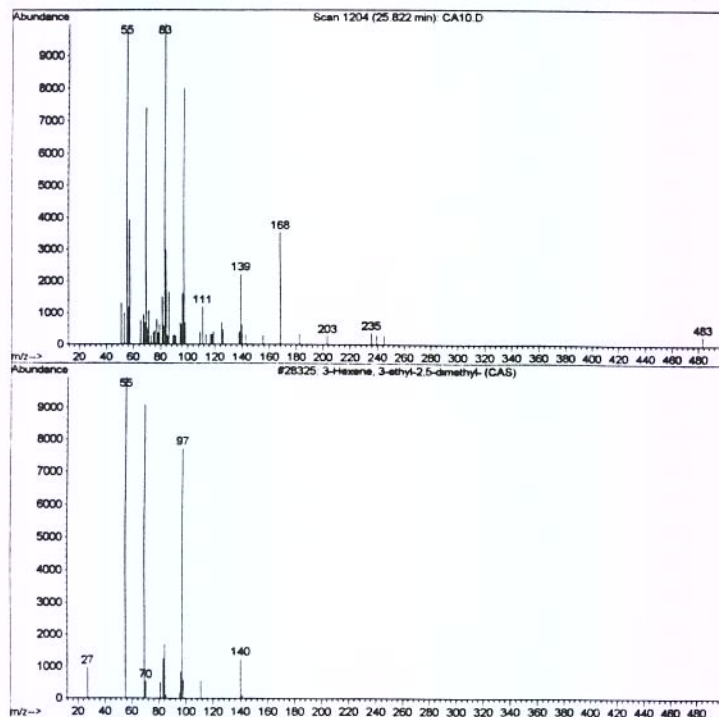


Figura 2C.14. 3-etil-2,5-dimetil, 3-hexano

17 26.67 6.16 C:\DATABASE\WILEY275.L
 Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro- (22258 000119-64-2 92
 Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro- (22255 000119-64-2 89
 1,2,3,4-TETRAHYDRONAPHTHALENE 22304 000000-00-0 83

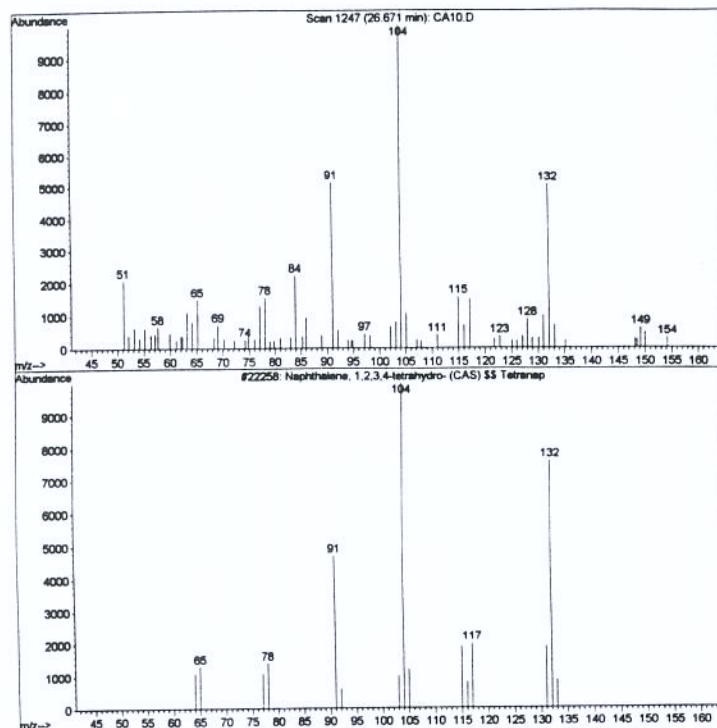


Figura 2C.15. 1,2,3,4-tetrahidro, naftaleno

14 29.73 3.58 C:\DATABASE\WILEY275.L
 Benzene, 1,3,5-trimethyl-2-propyl- 47590 004810-04-2 64
 2-(DIMETHYL)PHENYLPROPANAL \$\$ Benz 47321 064394-40-7 59
 M-TOLYL-DIMETHYLACETALDEHYDE 47322 000000-00-0 59

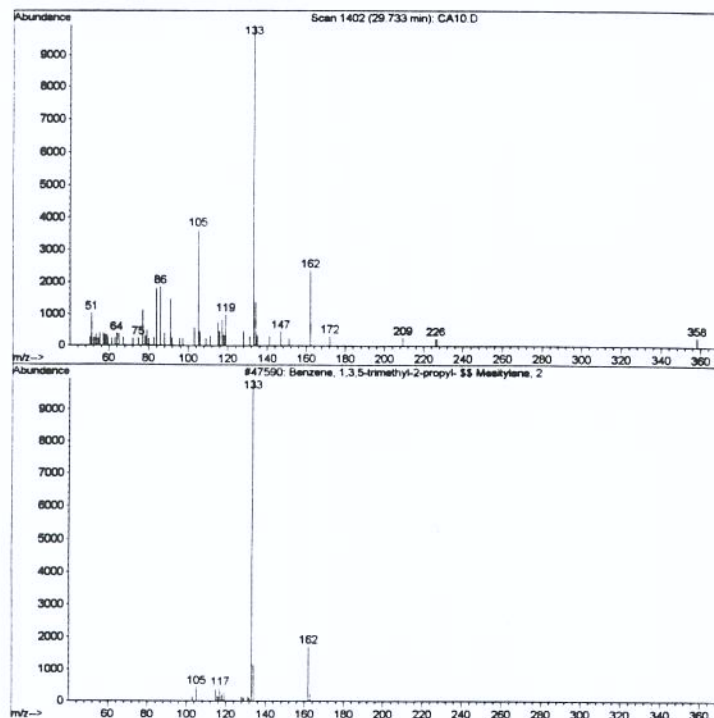


Figura 2C.17. 1,3,5-trimetil-2-propil benzeno

23 31.63 4.79 C:\DATABASE\WILEY275.L
Benzene, 1,3,5-triethyl- (CAS) \$\$ 47596 000102-25-0 93
Benzene, 1,3,5-triethyl- (CAS) \$\$ 47600 000102-25-0 93
Triethylbenzene 47604 013402-30-7 90

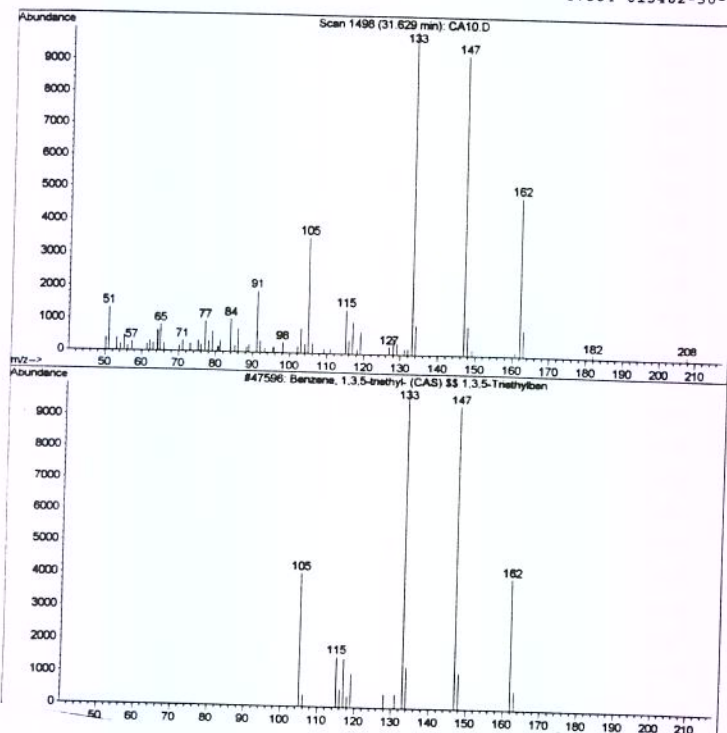


Figura 2C.18. 1,3,5-trietil, benzeno

24 32.85 0.94 C:\DATABASE\WILEY275.L
Benzene, 1,3,5-triethyl- (CAS) \$\$ 47601 000102-25-0 46
* Benzene, 1,2,4-triethyl- (CAS) \$\$ 47594 000877-44-1 46
Benzene, 1,3,5-triethyl- (CAS) \$\$ 47602 000102-25-0 46

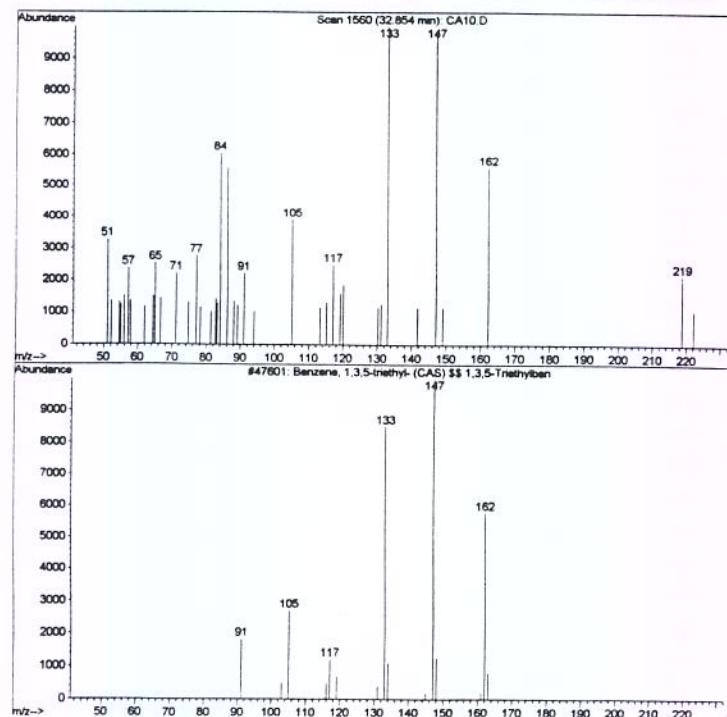


Figura 2C.19. 1,3,5-trietil, benzeno

25 33.39 3.76 C:\DATABASE\WILEY275.L
 "isothymol" \$\$ 4-methyl-2-(1-methy 36153 004427-56-9 83
 2-METHYL-2,3-DIHYDROBENZOTHIOPHEN 35539 006165-55-5 49
 Benzenemethanol, 4-(1-methylethyl) 35759 000536-60-7 46

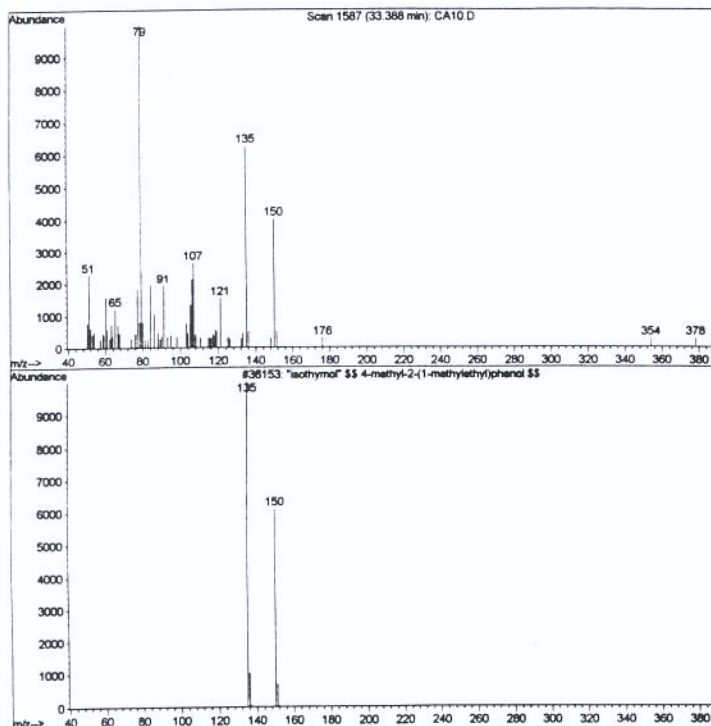


Figura 2C.20. isothymol

26 33.96 1.96 C:\DATABASE\WILEY275.L
 Benzenemethanol, 4-(1-methylethyl) 35758 000536-60-7 53
 Cyclohexanone, 2-(2-butynyl)- (CAS 35878 054166-48-2 49
 Benzenemethanol, 4-(1-methylethyl) 35759 000536-60-7 46

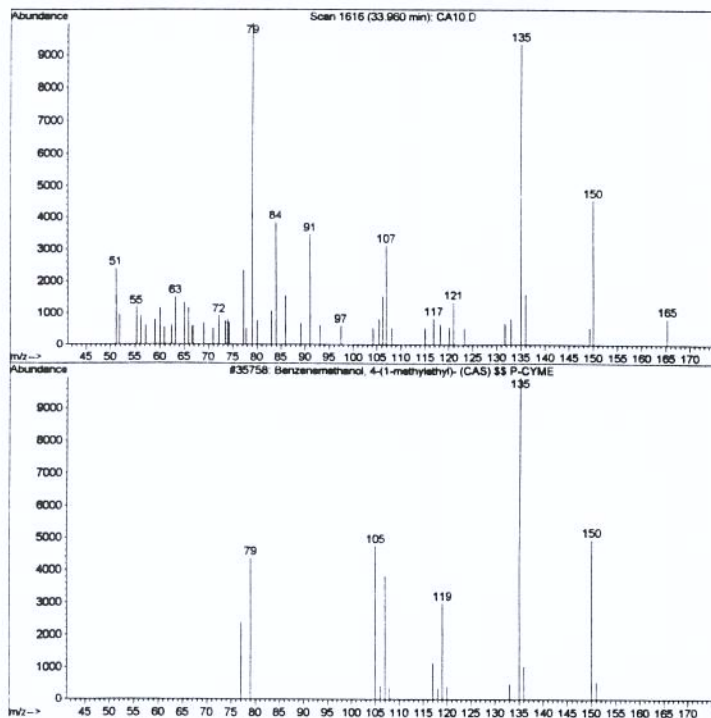


Figura 2C.21. 4-(1-metiletil), benzenemetanol

27 34.49 10.27 C:\DATABASE\WILEY275.L
 Ethanone, 1-(4-ethylphenyl)- (CAS) 33956 000937-30-4 94
 Ethanone, 1-(4-ethylphenyl)- (CAS) 33955 000937-30-4 94
 4-ETHYLACETOPHENONE 34173 000000-00-0 94

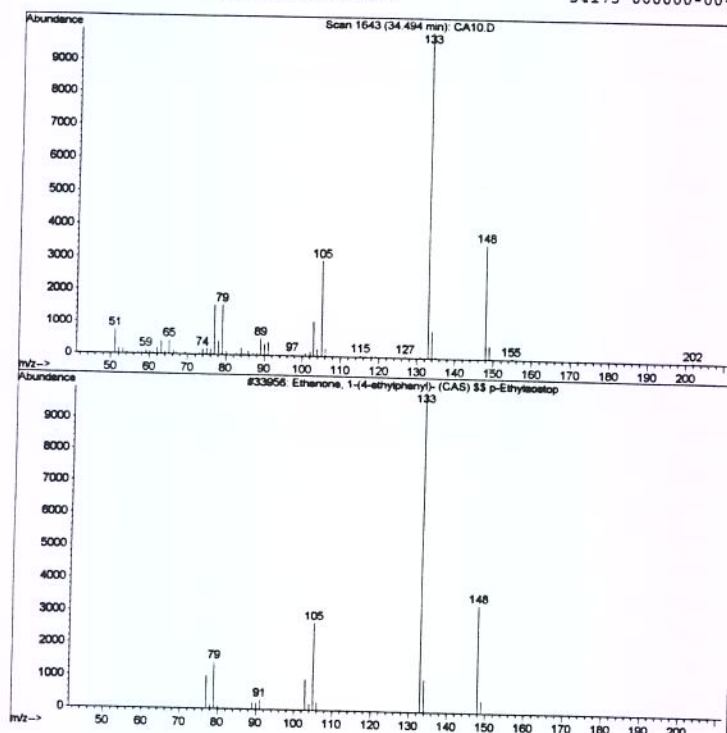


Figura 2C.22. 1-(4-etilfenil), etanona

28 35.82 4.89 C:\DATABASE\WILEY275.L
 Ethanone, 1-(4-ethylphenyl)- (CAS) 33955 000937-30-4 94
 Ethanone, 1-(4-ethylphenyl)- (CAS) 33956 000937-30-4 91
 4-ETHYLACETOPHENONE 34173 000000-00-0 91

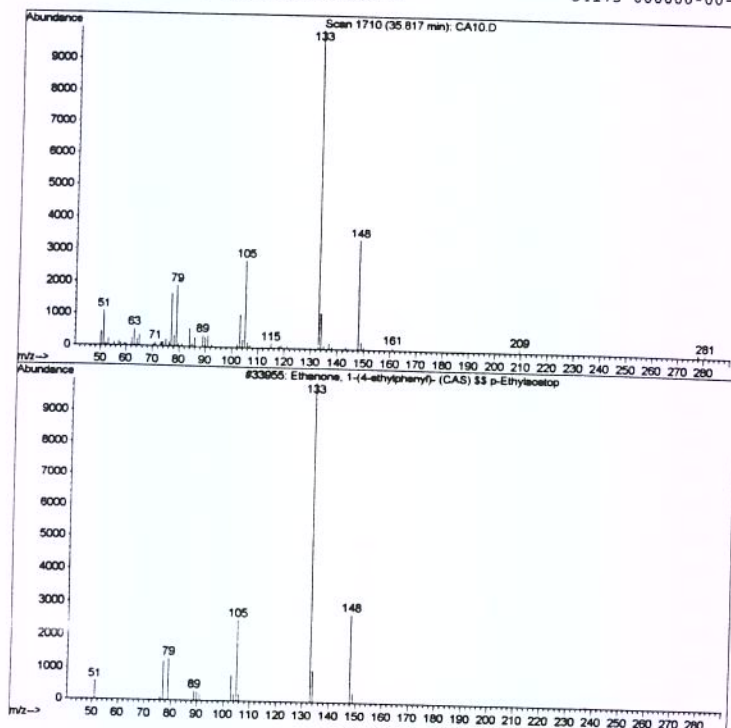


Figura 2C.23. 1-(4-etilfenil), etanona

APÊNDICE 5A

Cromatogramas referentes às análises do óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico e dos voláteis capturados em armadilhas.

Figura 5A.1. Perfil cromatográfico do óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico (Experimento 1)

Figura 5A.2. Perfil cromatográfico do óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico (Experimento 2)

Figura 5A.3. Perfil cromatográfico do óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico (Experimento 3)

Figura 5A.4. Perfil cromatográfico do óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico (Experimento 4)

Figura 5A.5. Perfil cromatográfico do óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico (Experimento 5)

Figura 5A.6. Perfil cromatográfico do óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico (Experimento 6)

Figura 5A.7. Perfil cromatográfico do óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico (Experimento 7)

Figura 5A.8. Perfil cromatográfico do óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico (Experimento 8)

Figura 5A.9. Perfil cromatográfico do óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico (Experimento 9)

Figura 5A.10. Perfil cromatográfico do óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico (Experimento 10)

Figura 5A.11 Perfil cromatográfico referente a amostra única obtida pela mistura em quantidades proporcionais das eluições obtidas das quatro armadilhas do experimento 1

Figura 5A.12 Perfil cromatográfico referente a amostra única obtida pela mistura em quantidades proporcionais das eluições obtidas das quatro armadilhas do experimento 2

Figura 5A.13 Perfil cromatográfico referente a amostra única obtida pela mistura em quantidades proporcionais das eluições obtidas das quatro armadilhas do experimento 3

Figura 5A.14 Perfil cromatográfico referente a amostra única obtida pela mistura em quantidades proporcionais das eluições obtidas das quatro armadilhas do experimento 4

Figura 5A.15 Perfil cromatográfico referente a amostra única obtida pela mistura em quantidades proporcionais das eluições obtidas das quatro armadilhas do experimento 5

Figura 5A.16 Perfil cromatográfico referente a amostra única obtida pela mistura em quantidades proporcionais das eluições obtidas das quatro armadilhas do experimento 6

Figura 5A.17 Perfil cromatográfico referente a amostra única obtida pela mistura em quantidades proporcionais das eluições obtidas das quatro armadilhas do experimento 7

Figura 5A.18 Perfil cromatográfico referente a amostra única obtida pela mistura em quantidades proporcionais das eluições obtidas das quatro armadilhas do experimento 8

Figura 5A.19 Perfil cromatográfico referente a amostra única obtida pela mistura em quantidades proporcionais das eluições obtidas das quatro armadilhas do experimento 9

Figura 5A.20 Perfil cromatográfico referente a amostra única obtida pela mistura em quantidades proporcionais das eluições obtidas das quatro armadilhas do experimento 10

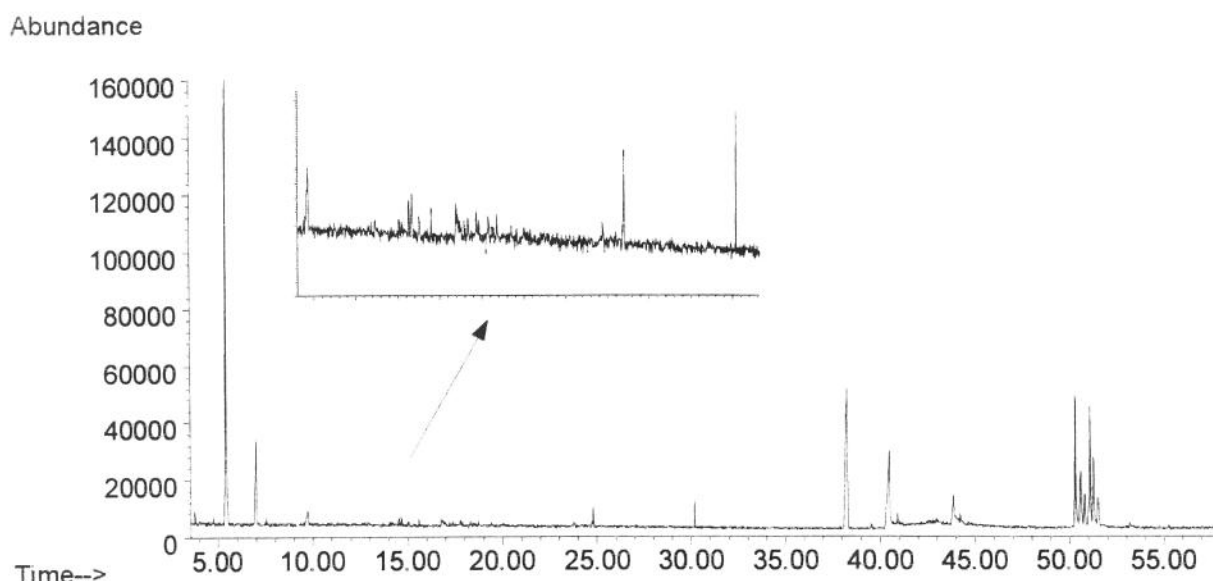


Figura 5A.1. Perfil cromatográfico do óleo aromático de café torrado extraído com CO_2 supercrítico (Experimento 1)

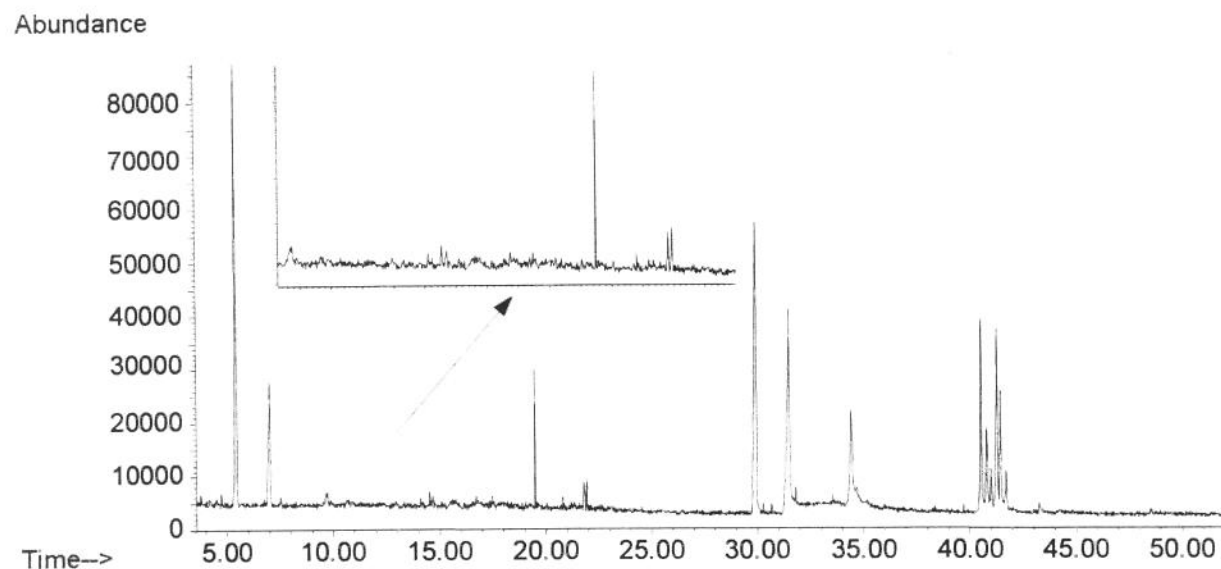


Figura 5A.2. Perfil cromatográfico do óleo aromático de café torrado extraído com CO_2 supercrítico (Experimento 2)

Abundance

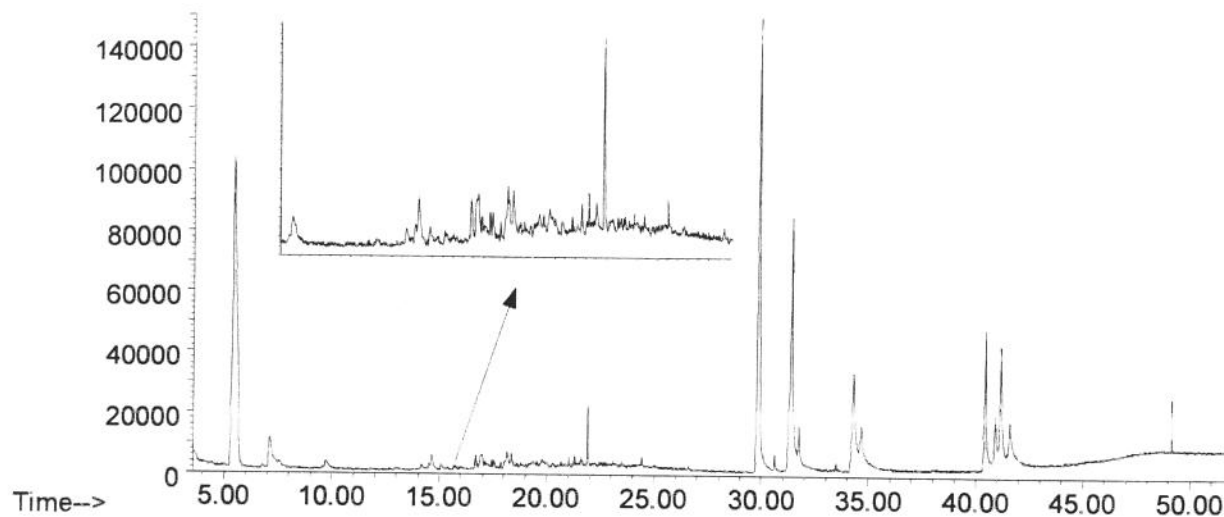


Figura 5A.3. Perfil cromatográfico do óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico (Experimento 3)

Abundance

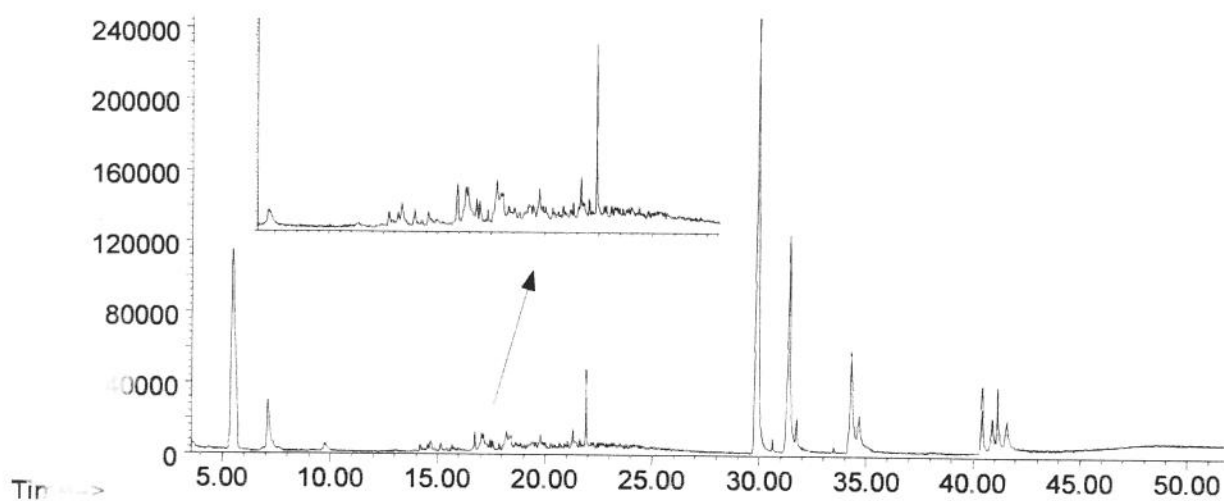


Figura 5A.4. Perfil cromatográfico do óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico (Experimento 4)

Abundance

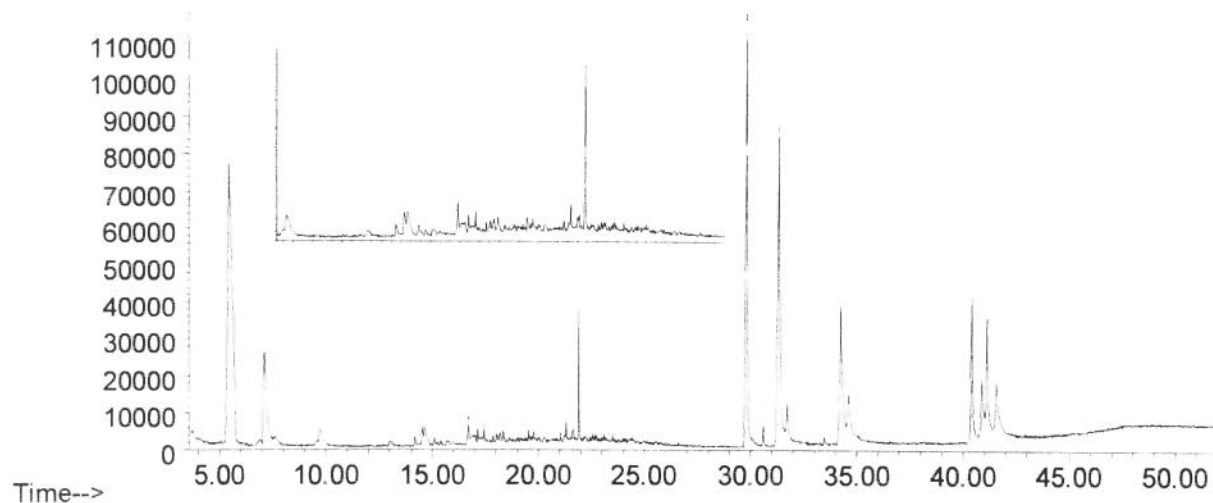


Figura 5A.5. Perfil cromatográfico do óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico (Experimento 5)

Abundance

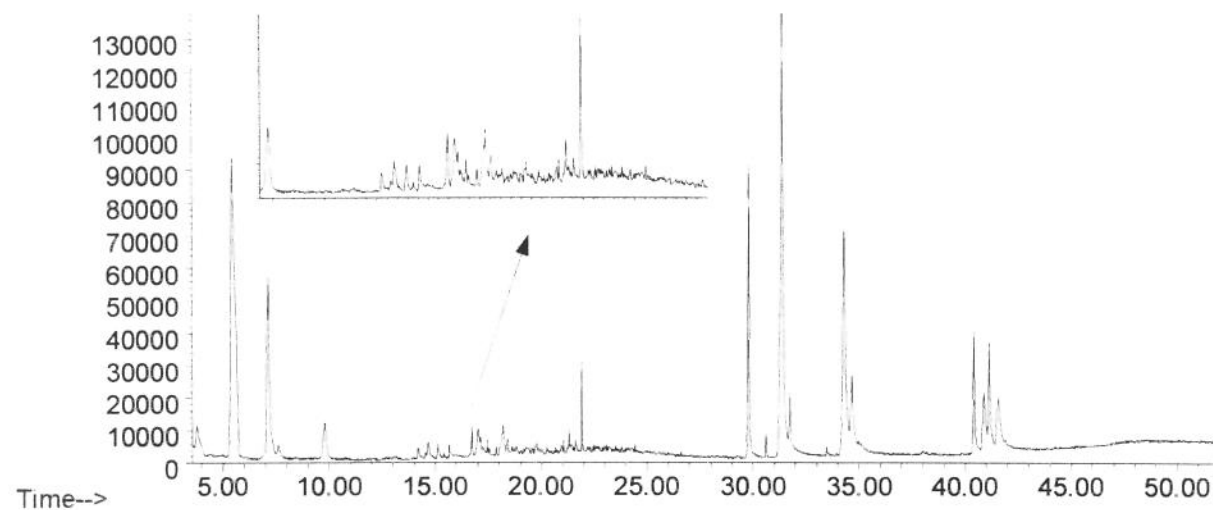


Figura 5A.6. Perfil cromatográfico do óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico (Experimento 6)

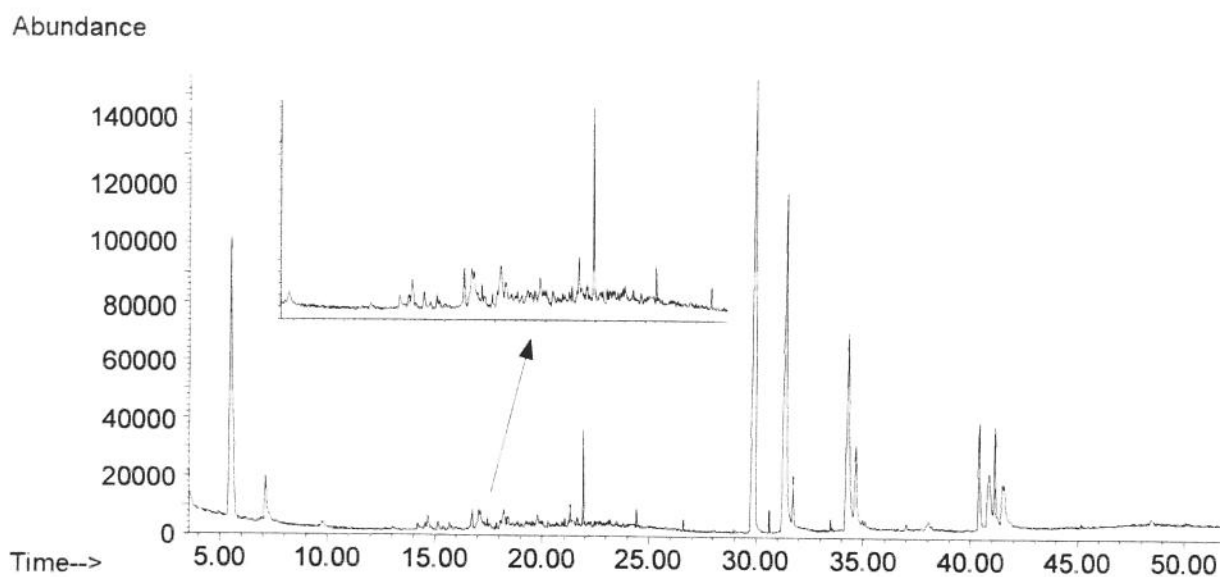


Figura 5A.7. Perfil cromatográfico do óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico (Experimento 7)

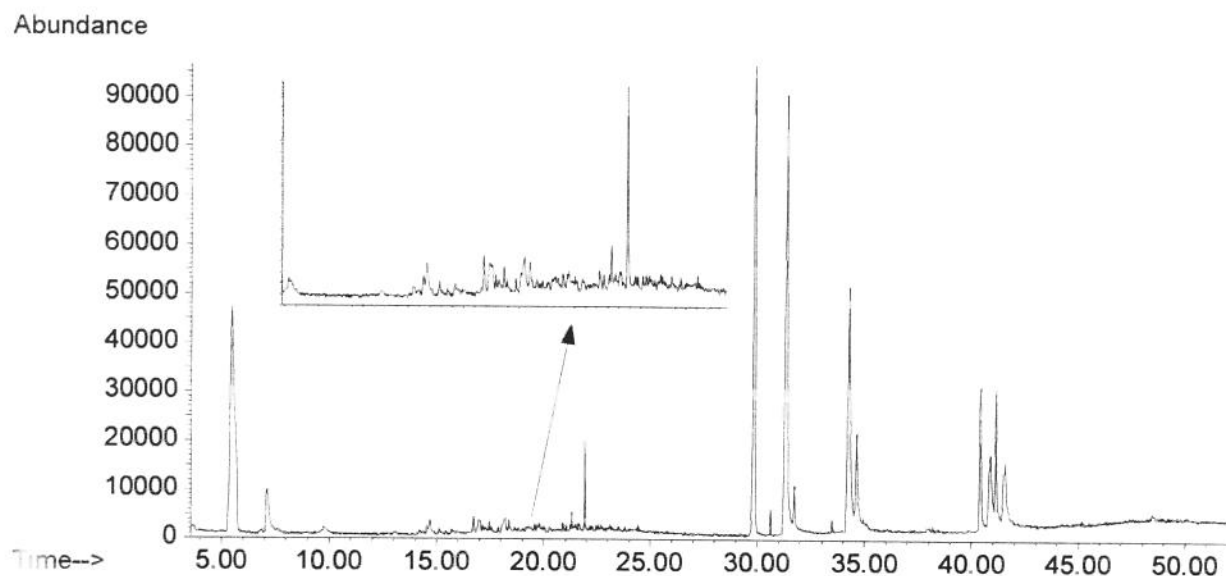


Figura 5A.8. Perfil cromatográfico do óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico (Experimento 8)

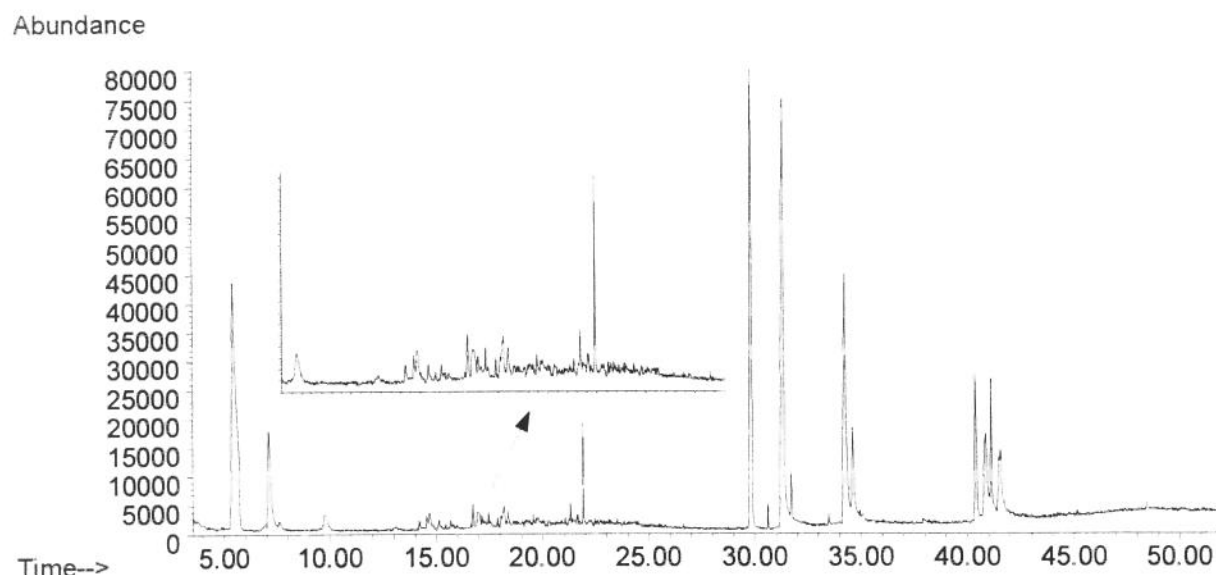


Figura 5A.9. Perfil cromatográfico do óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico (Experimento 9)

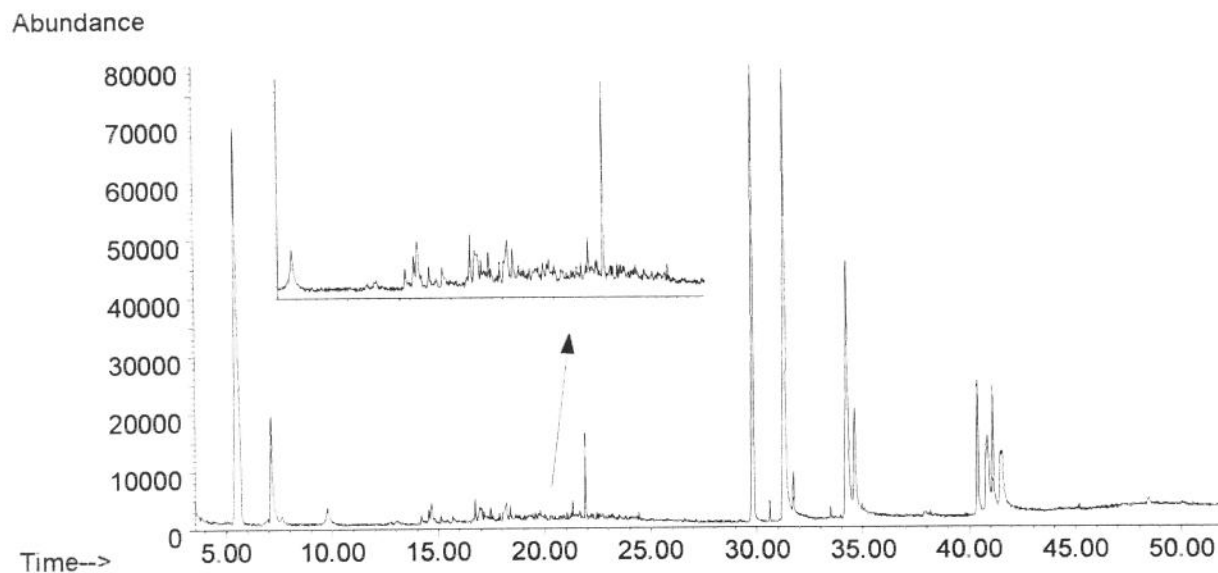


Figura 5A.10. Perfil cromatográfico do óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico (Experimento 10)

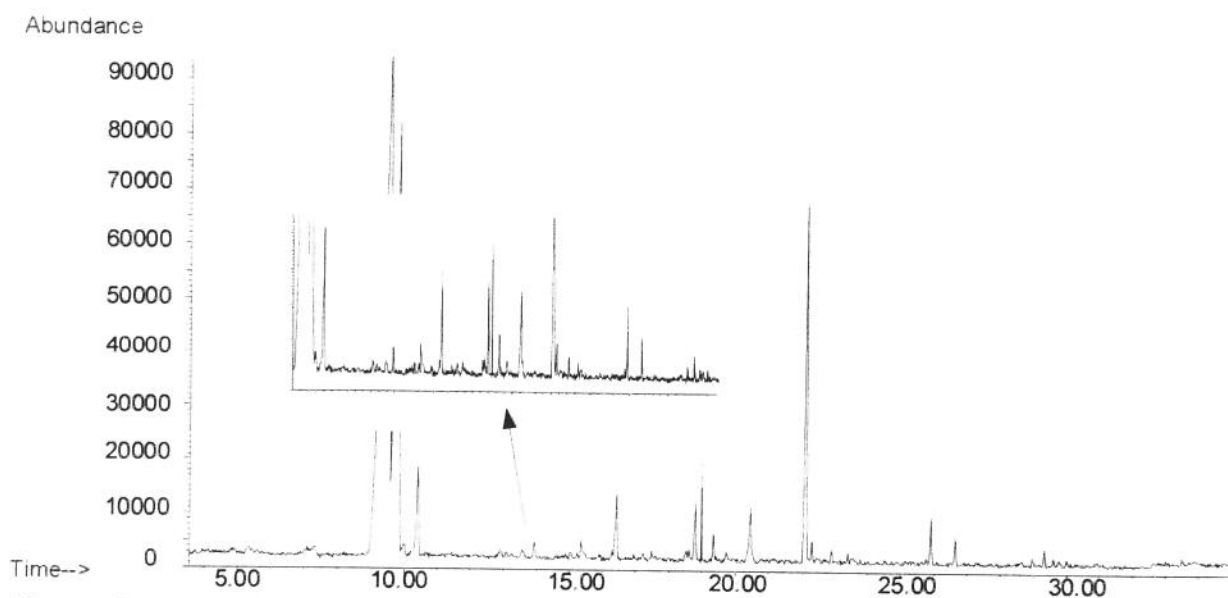


Figura 5A.11 Perfil cromatográfico referente a amostra única obtida pela mistura em quantidades proporcionais das eluições obtidas das quatro armadilhas do experimento 1

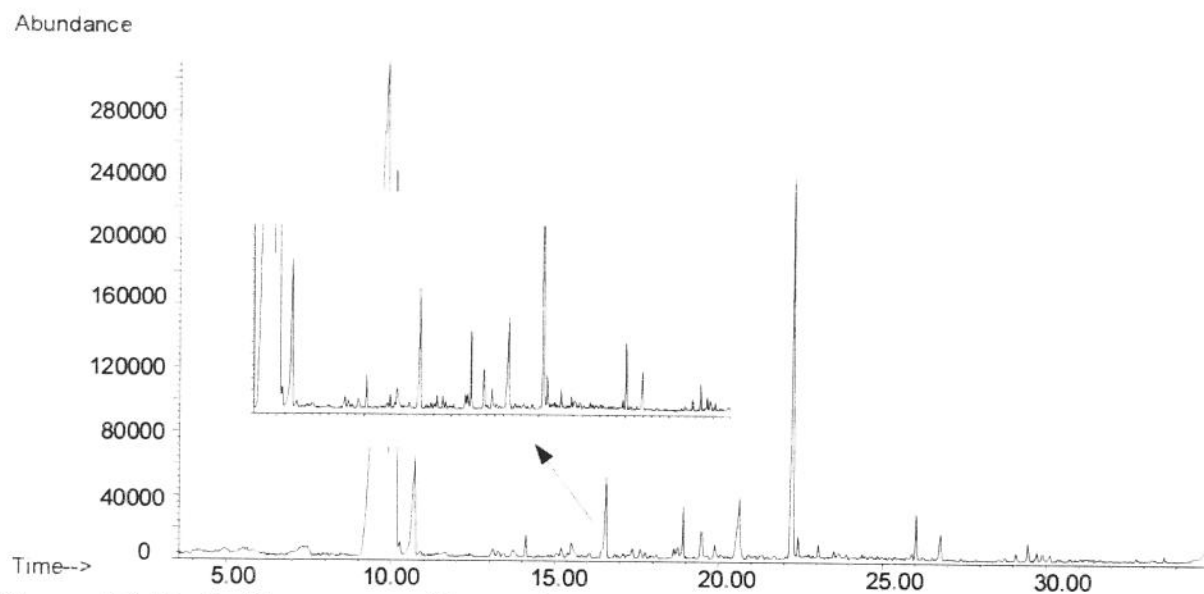


Figura 5A.12 Perfil cromatográfico referente a amostra única obtida pela mistura em quantidades proporcionais das eluições obtidas das quatro armadilhas do experimento 2

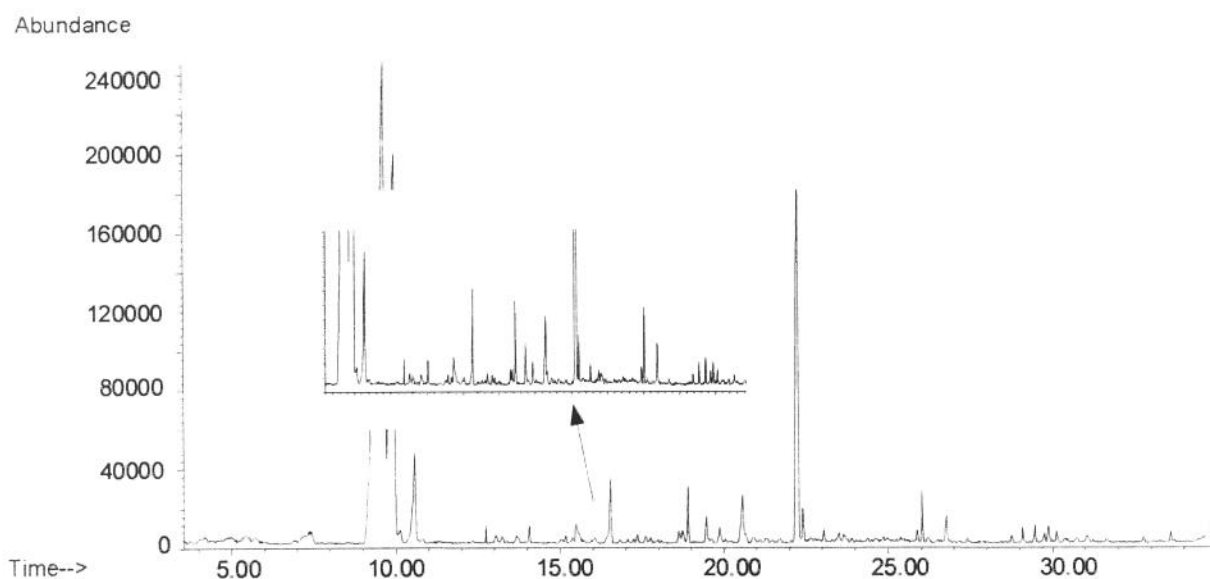


Figura 5A.13 Perfil cromatográfico referente a amostra única obtida pela mistura em quantidades proporcionais das eluições obtidas das quatro armadilhas do experimento 3

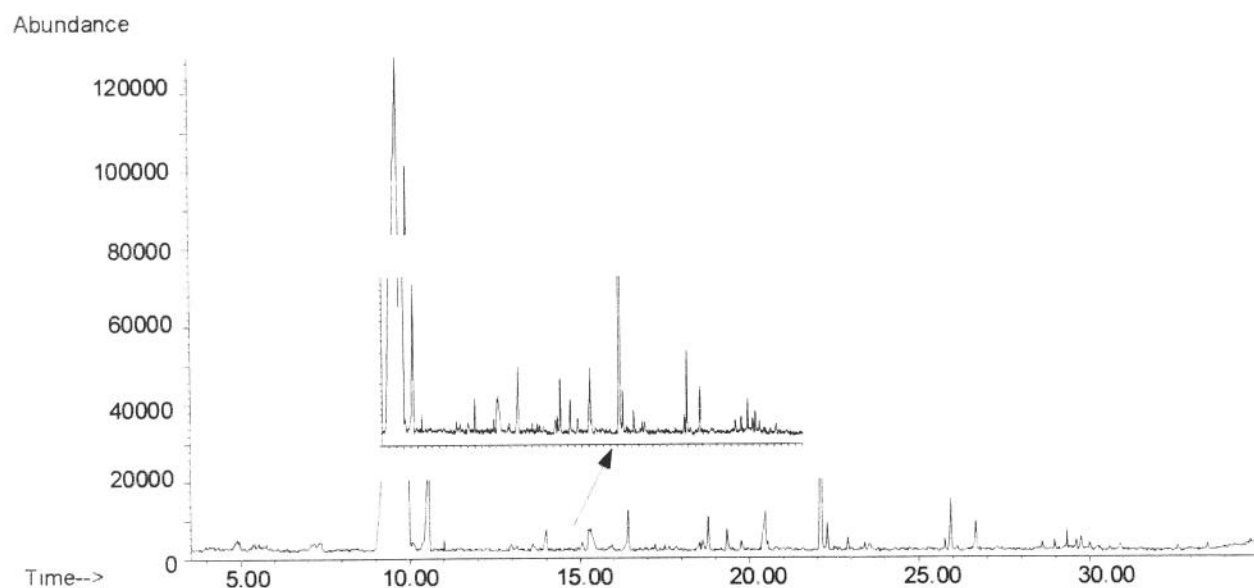


Figura 5A.14 Perfil cromatográfico referente a amostra única obtida pela mistura em quantidades proporcionais das eluições obtidas das quatro armadilhas do experimento 4

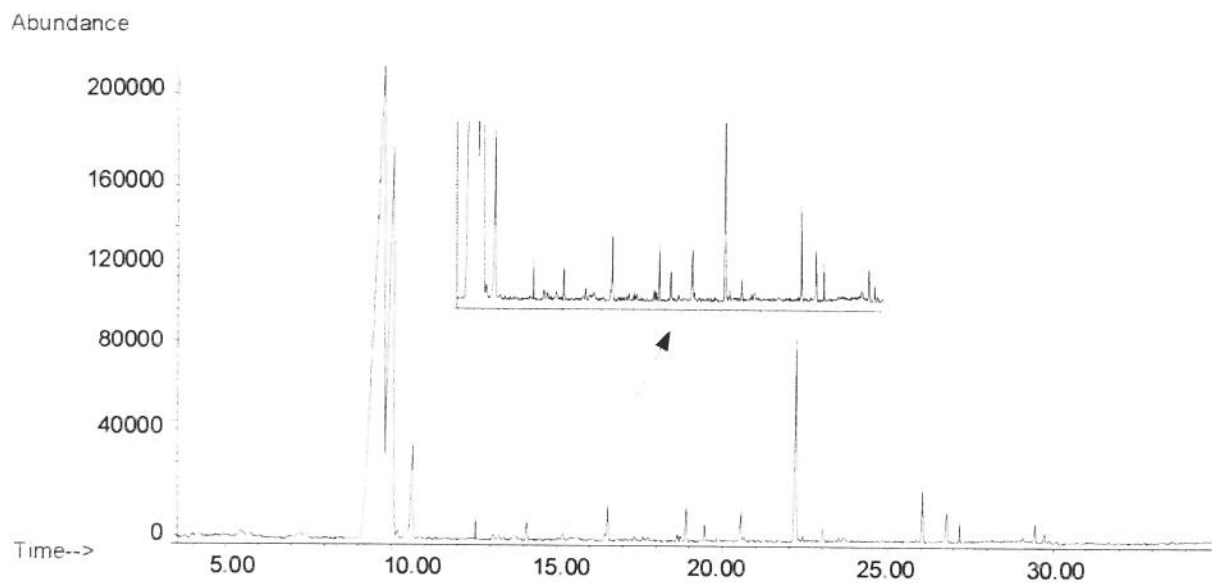


Figura 5A.15 Perfil cromatográfico referente a amostra única obtida pela mistura em quantidades proporcionais das eluições obtidas das quatro armadilhas do experimento 5

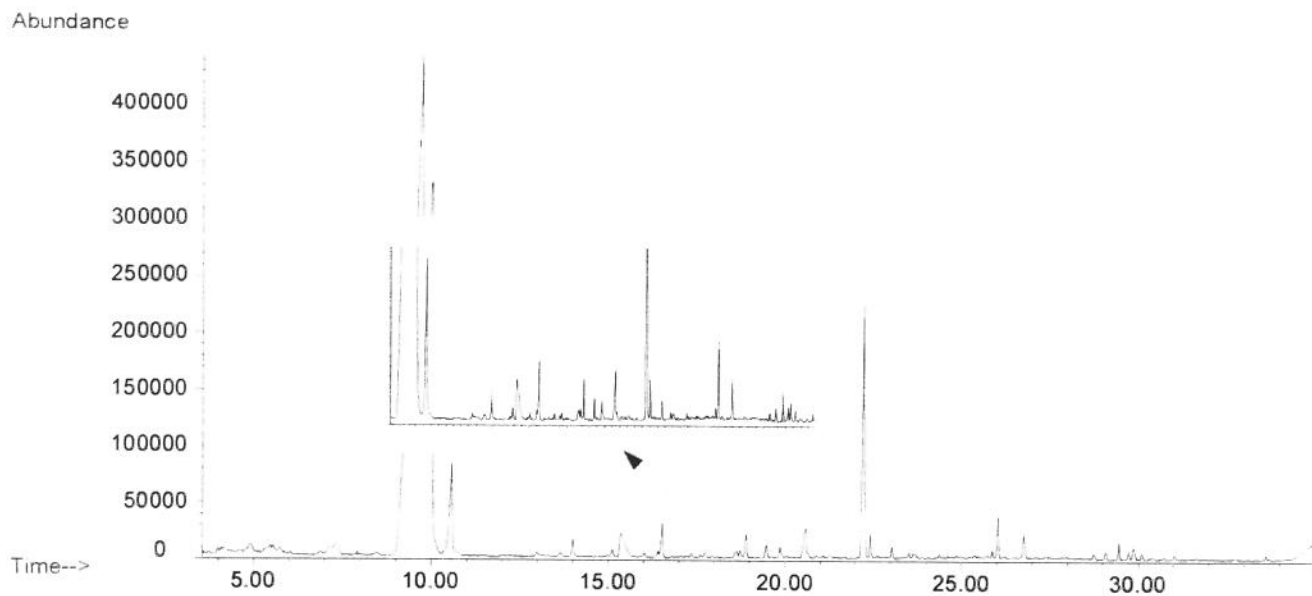


Figura 5A.16 Perfil cromatográfico referente a amostra única obtida pela mistura em quantidades proporcionais das eluições obtidas das quatro armadilhas do experimento 6

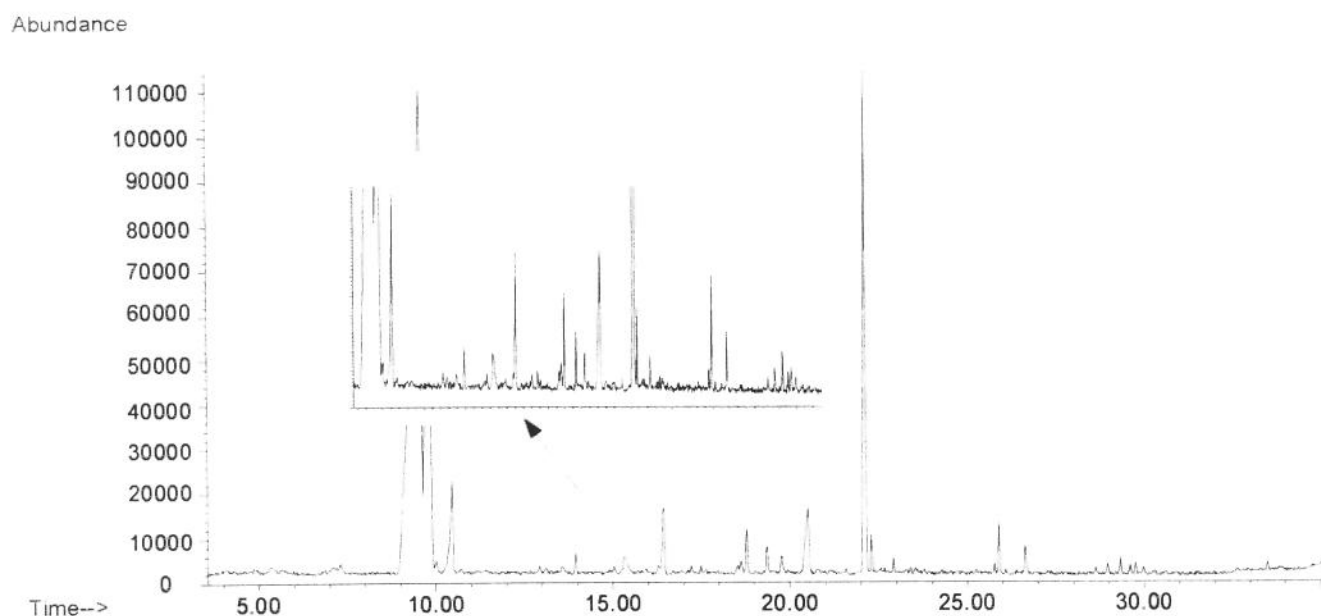


Figura 5A.17 Perfil cromatográfico referente a amostra única obtida pela mistura em quantidades proporcionais das eluições obtidas das quatro armadilhas do experimento 7

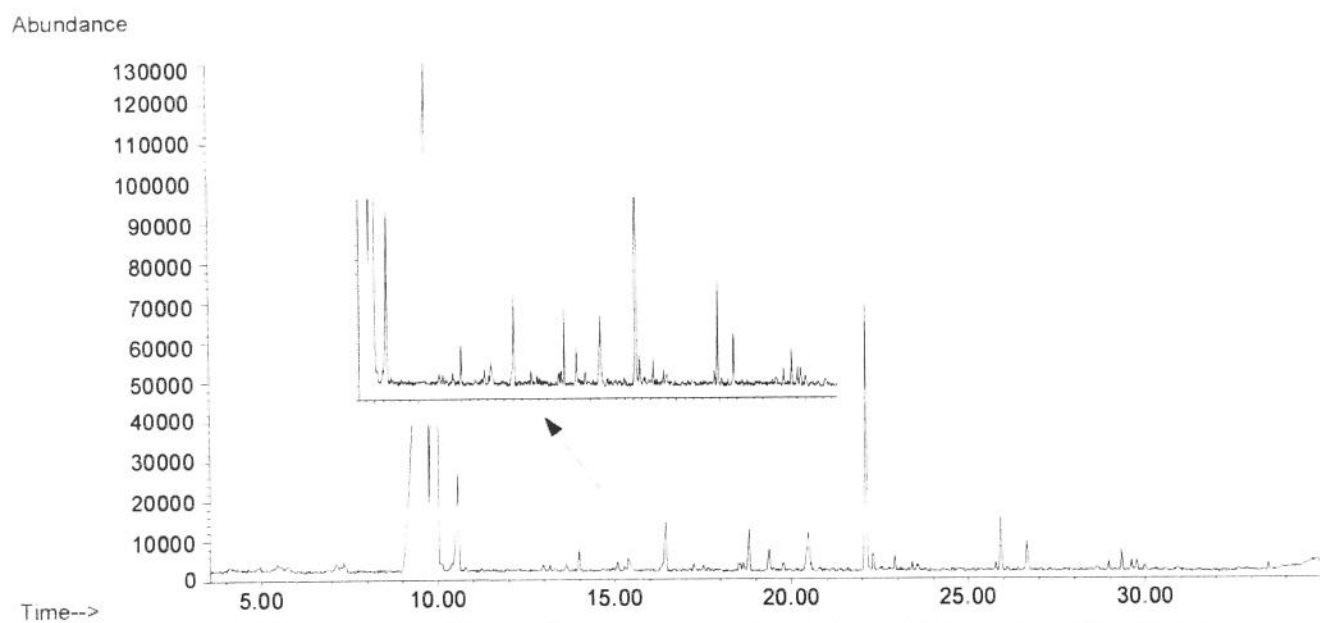


Figura 5A.18 Perfil cromatográfico referente a amostra única obtida pela mistura em quantidades proporcionais das eluições obtidas das quatro armadilhas do experimento 8

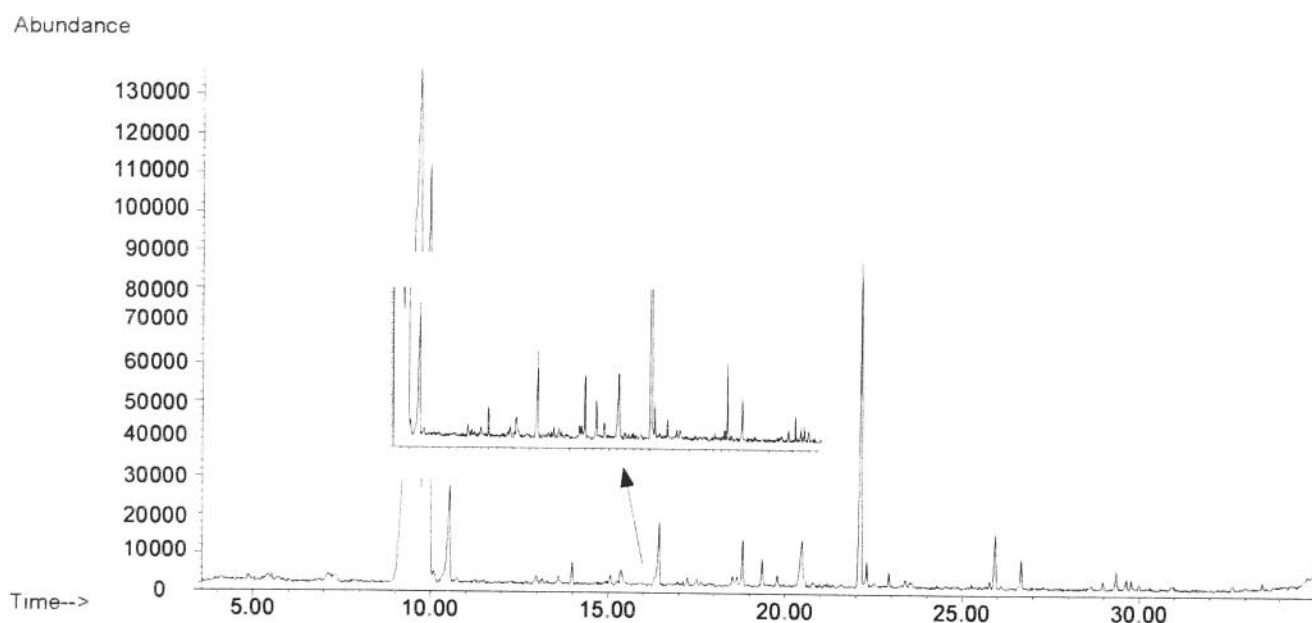


Figura 5A.19 Perfil cromatográfico referente a amostra única obtida pela mistura em quantidades proporcionais das eluições obtidas das quatro armadilhas do experimento 9

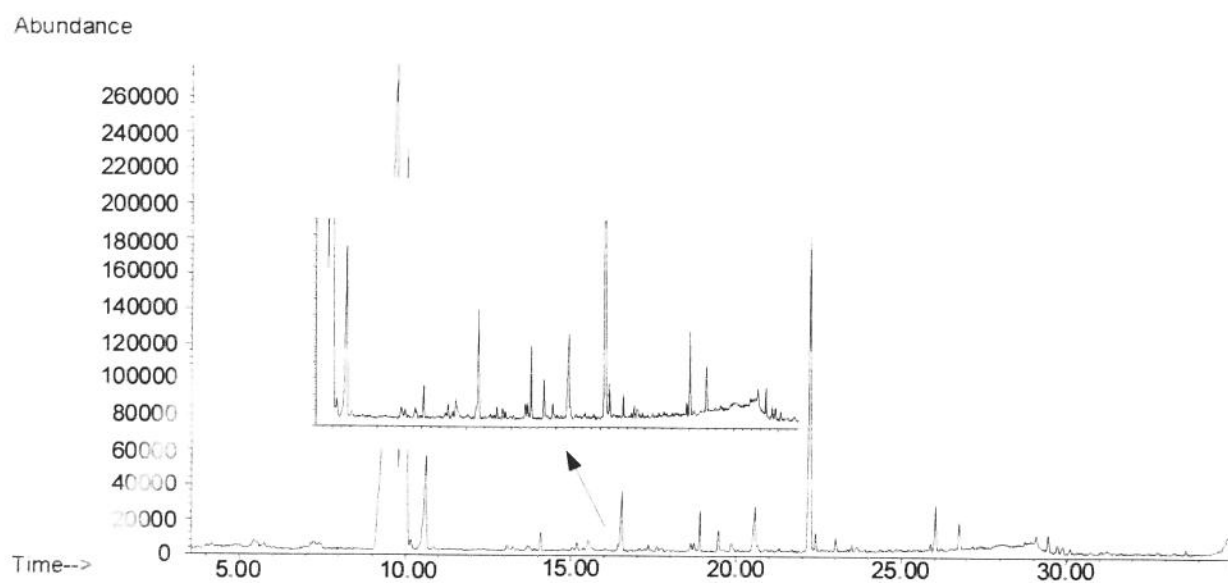


Figura 5A.20 Perfil cromatográfico referente a amostra única obtida pela mistura em quantidades proporcionais das eluições obtidas das quatro armadilhas do experimento 10

APÊNDICE 5B

Espectros de massas referentes aos compostos do óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico (Tabela 5.2.).

Figura 5B.1. piridina

Figura 5B.2. ácido acético butil éster

Figura 5B.3. 2-furanometanol

Figura 5B.4. 1-(acetiloxi), 2-propanona

Figura 5B.5. 2(3H) furanona, dihidro

Figura 5B.6. fenol

Figura 5B.7. 2-furanometanolacetato

Figura 5B.8. 2-etil, 2-hexanal

Figura 5B.9. 2-carboxaldeido-1H-pirrol

Figura 5B.10. pirazina

Figura 5B.11. 2 hidrox-3-metil, 2-ciclopentan-1-ona

Figura 5B.12. 2-acetilpirrol

Figura 5B.13. 2-pirrolidinona

Figura 5B.14. 2-etil-3,5-dimetil, pirazina

Figura 5B.15. guaiacol

Figura 5B.16. 2-isopropenilpirazina

Figura 5B.17. 3-etil-2-hidroxi-2-ciclopentan-1-ona

Figura 5B.18. 5-metil, 1-H-pirrol-2-carboxaldeido

Figura 5B.19. 3-metil, 2,5-pirrolidinona

Figura 5B.20. 1 furfurilpirrol

Figura 5B.21. 2-metil 5H-6, 7-dihidrociclopenta pirazina

Figura 5B.22. 2, 3-dihidro-benzofurano

Figura 5B.23. 3 metil-4 metil, 1H-pirrole-2, 5-dinona

Figura 5B.24. 2H-azepin-2-ona, hexahidro

Figura 5B.25. 2-(2'-fúril)-pirazina

- Figura 5B.26. 4-etilguaiacol
- Figura 5B.27. 1 fenoxi-2-propanol
- Figura 5B.28. 2, 3-benzopirrol
- Figura 5B.29. 4-vinil-guaiacol
- Figura 5B.30. 2 metil, 4H-1-benzopiran-4-ona
- Figura 5B.31. 1-furfuril-2-formil pirrol
- Figura 5B.32. cafeína
- Figura 5B.33. ácido hexadecanóico, metil éster
- Figura 5B.34. ácido hexadecanóico (ácido palmítico)
- Figura 5B.35. ácido hexadecanóico, etil éster
- Figura 5B.36. ácido 9,12-octadecadienóico, metil éster
- Figura 5B.37. ácido 9,12-octadecadienóico (ácido linoleico)
- Figura 5B.38. ácido octadecanóico (ácido esteárico)
- Figura 5B.39. 5, 6-dimetil, 1-H-benzimidazol

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 91
ID : pyridine

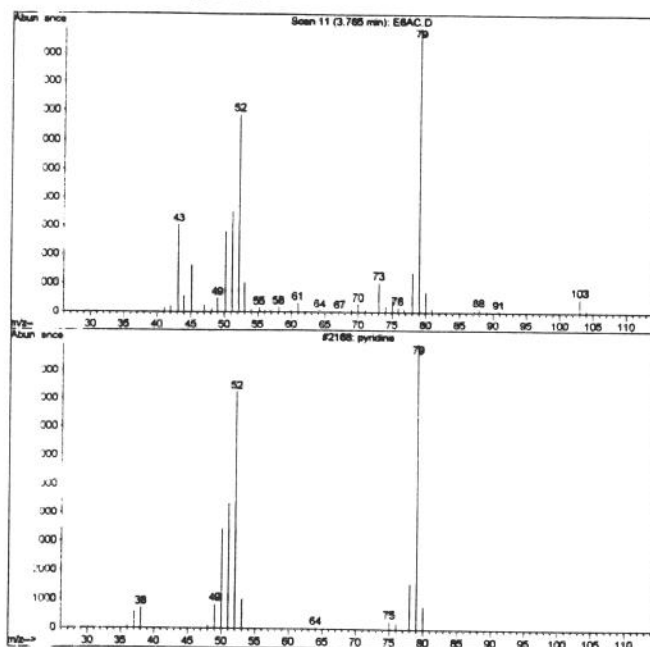


Figura 5B.1. piridina

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 90
ID : Acetic acid, butyl ester (CAS) \$\$ n-Butyl acetate
\$\$ ETHANOIC ACID, BUTANOL ESTER \$\$ Butyl acetate
\$\$ Butyl ethanoate \$\$ 1-Butyl ace

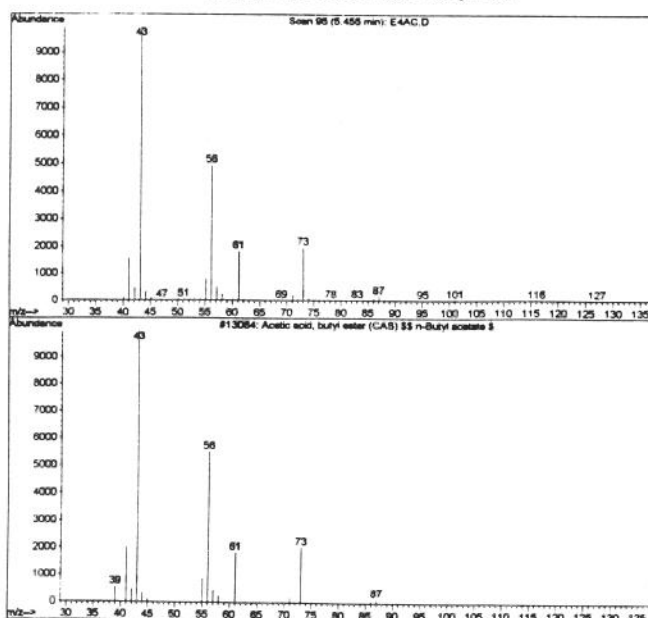


Figura 5B.2. ácido acético butil éster

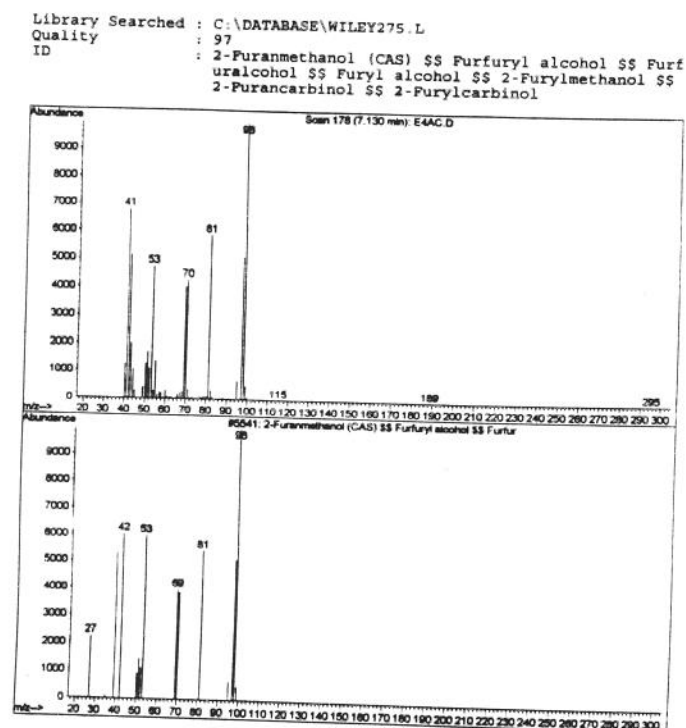


Figura 5B.3. 2-furanometanol

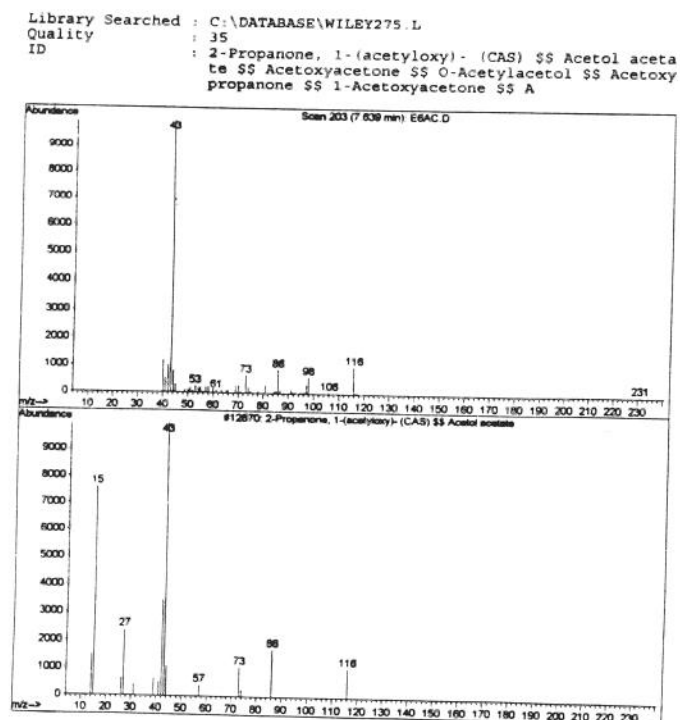


Figura 5B.4. 1-(acetiloxi), 2-propanona

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 83
 ID : 2(3H)-Furanone, dihydro- (CAS) \$\$ Butyrolactone \$
 \$ 6480 \$\$.gamma.-Butyrolactone \$\$.gamma.-BL \$\$
 4-Butanolide \$\$ 1,4-Butanolide \$\$

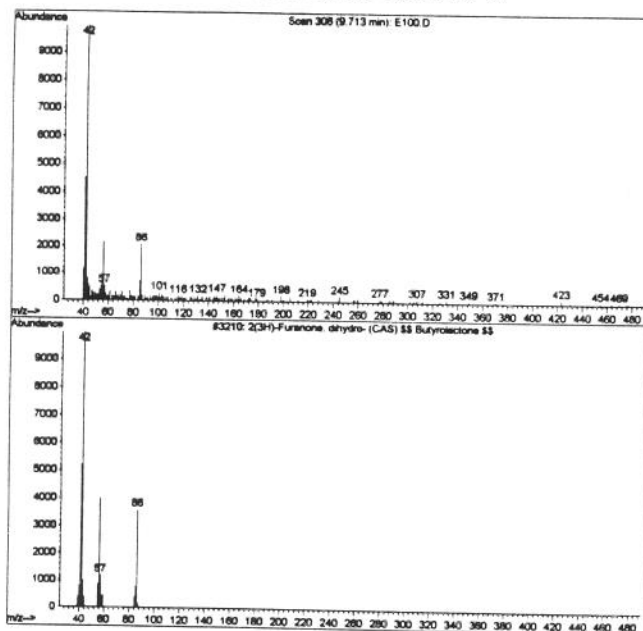


Figura 5B.5. 2(3H) furanona, dihidro

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 94
 ID : Phenol (CAS) \$\$ Izal \$\$ ENT 1814 \$\$ PhOH \$\$ Benze
 nol \$\$ Oxybenzene \$\$ Monophenol \$\$ Phenic acid \$\$
 Carboic acid \$\$ Phenylic acid \$\$

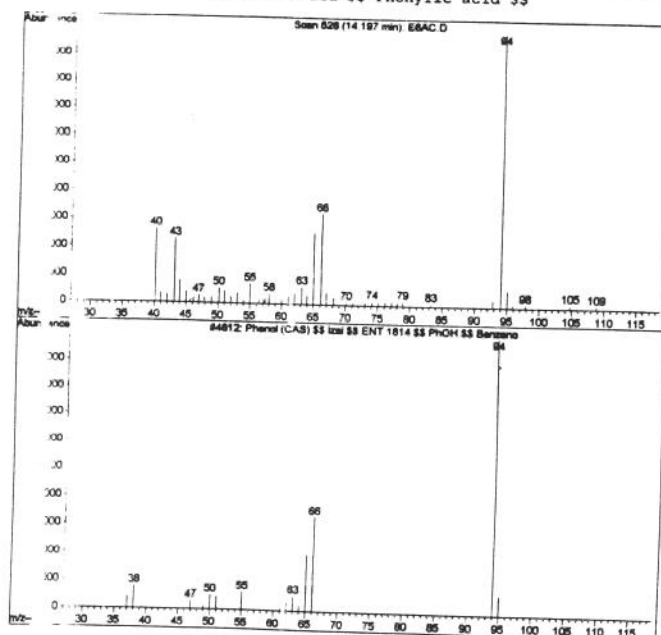


Figura 5B.6. fenol

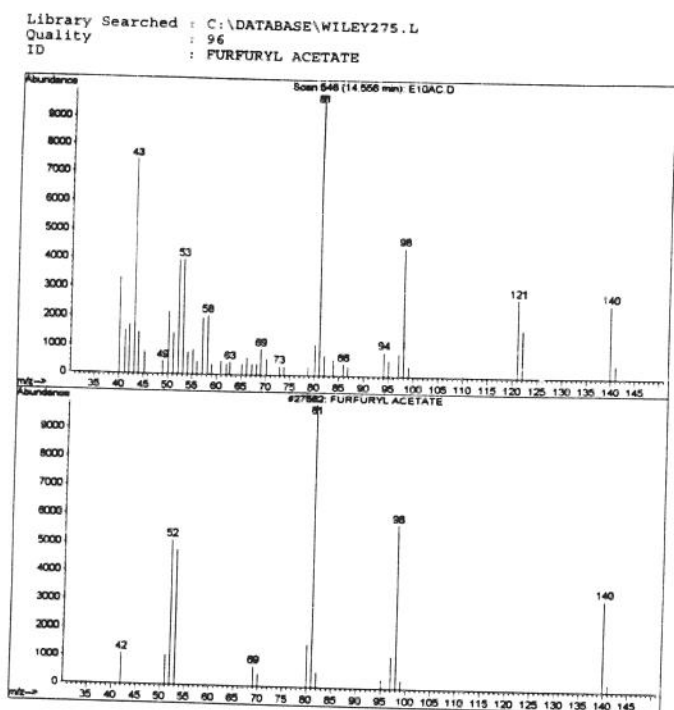


Figura 5B.7. 2-furanometanolacetato

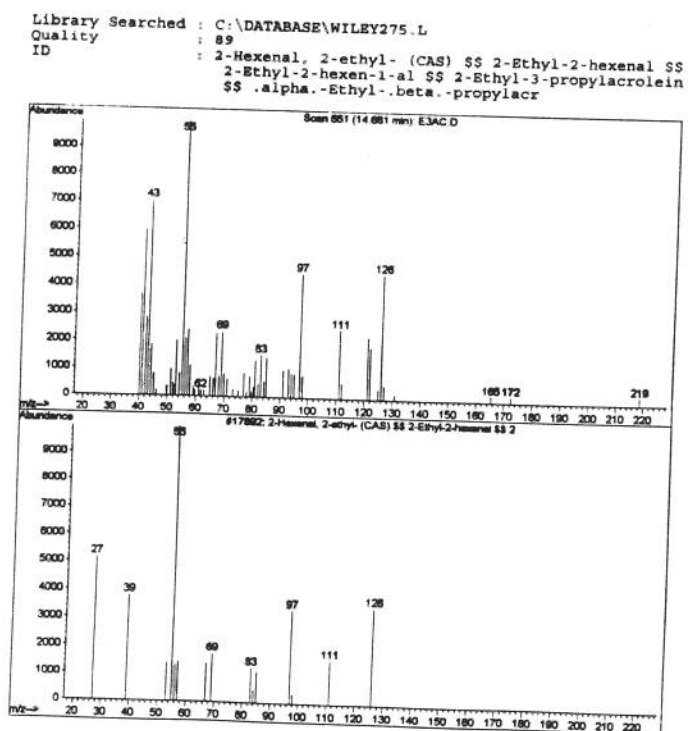


Figura 5B.8. 2-etil, 2-hexanal

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 90
 ID : 1H-Pyrrole-2-carboxaldehyde (CAS) \$ 2-Formylpyrrole \$ Pyrrole-2-aldehyde \$ Pyrrole-2-carboxaldehyde \$ 2-Pyrrolylcarboxaldehyde \$

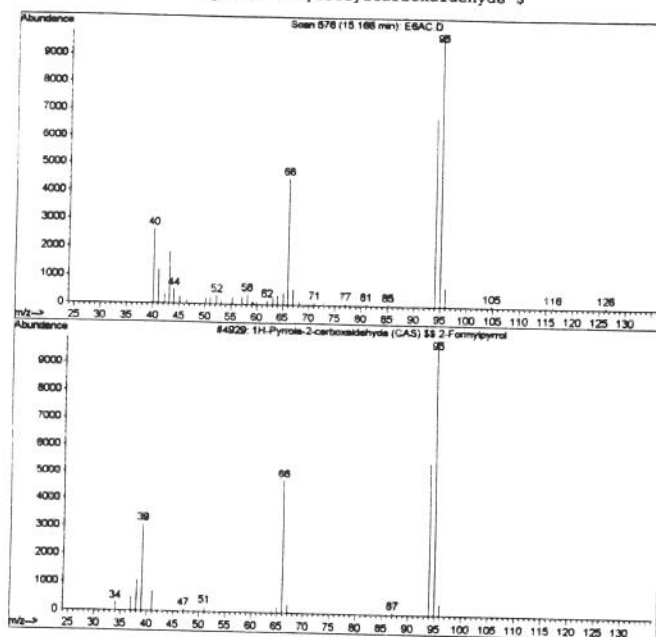


Figura 5B.9. 2-carboxaldeido-1H-pirrol

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 72
 ID : Pyrimidine (CAS) \$ Miazine \$ m-Diazine \$ Metadiazine \$ 1,3-Diazine \$ 1,3-Diazabenzene

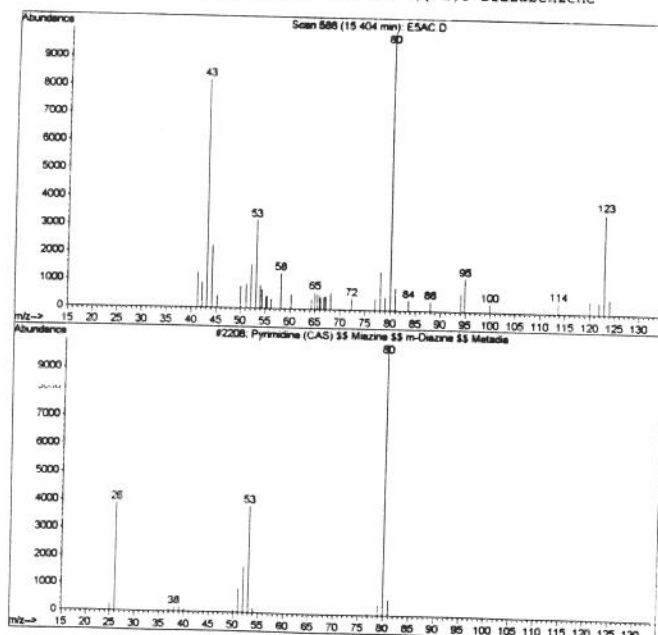


Figura 5B.10. pirazina

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 91
 ID : 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- (CAS) \$\$
 Corylon \$\$ Corylone \$\$ Cycloten \$\$ Cyclotene \$\$
 2-Hydroxy-1-methylcyclopenten-3-on

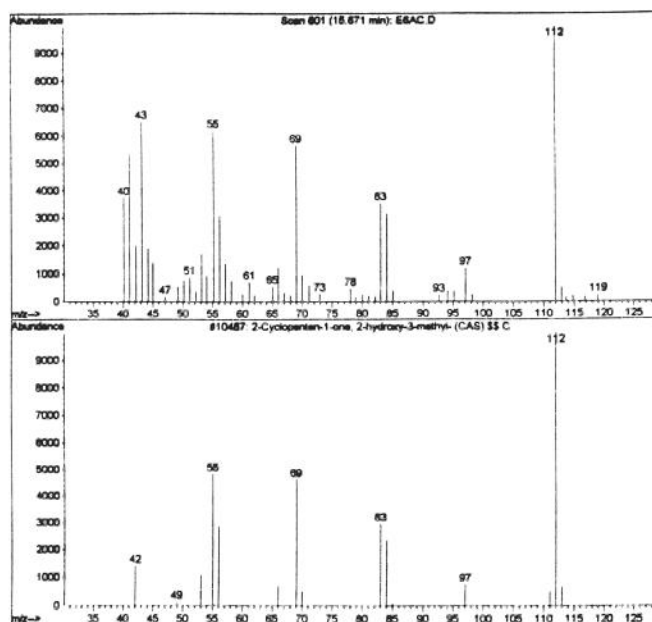


Figura 5B.11. 2 hidrox-3-metil, 2-ciclopentan-1-ona

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 94
 ID : Ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)- (CAS) \$\$ 2-Acetylpyrrole \$\$ Methyl pyrrol-2-yl ketone \$\$ Ketone, methyl pyrrol-2-yl \$\$ Pyrrole-b-methyl

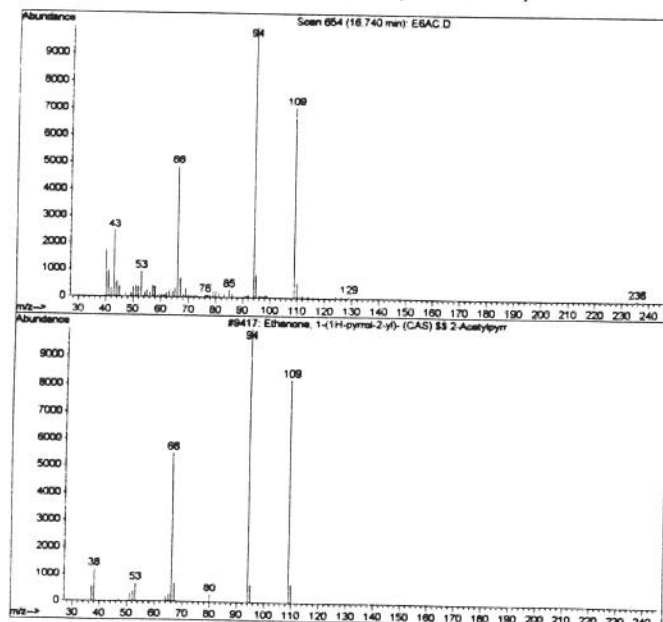


Figura 5B.12. 2-acetilpirrol

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 87
 ID : 2-Pyrrolidinone (CAS) \$\$ Pyrrolidone \$\$ Butyrolactam
 tam \$\$ 2-Pyrol \$\$ 2-Pyrrolidone \$\$ 2-Oxopyrrolidine
 ne \$\$.alpha.-Pyrrolidone \$\$.gamma

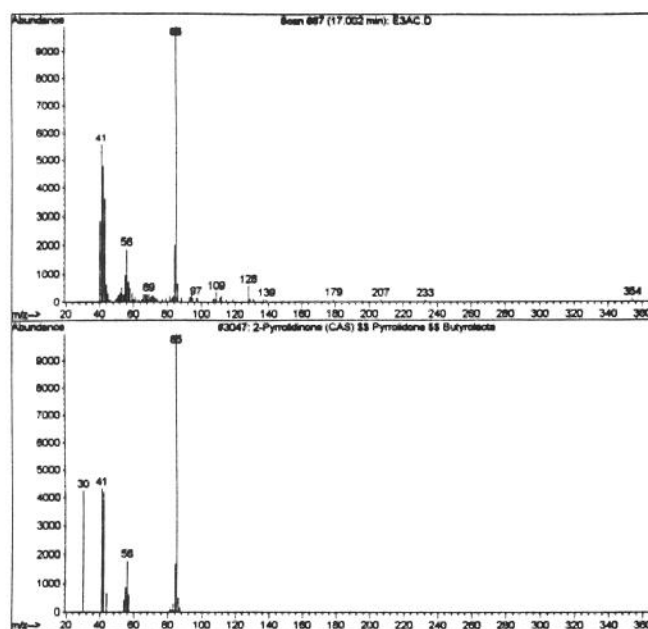


Figura 5B.13. 2-pirrolidinona

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 95
 ID : Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl- (CAS) \$\$ 3-Ethyl-2,5-dimethylpyrazine \$\$ 2,5-Dimethyl-3-ethylpyrazine
 ine \$\$ 2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin

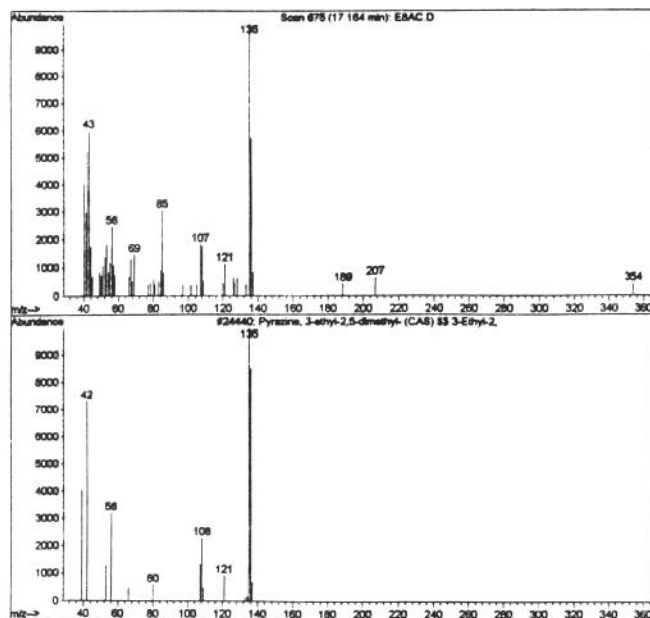


Figura 5B.14. 2-etil-3,5-dimetil, pirazina

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 93
 ID : Phenol, 2-methoxy- (CAS) \$\$ Guaiacol \$\$ o-Methoxy
 phenol \$\$ Guajol \$\$ Guasol \$\$ Anastil \$\$ Guaiasti
 1 \$\$ Guaiolina \$\$ o-Guaiacol \$\$ P

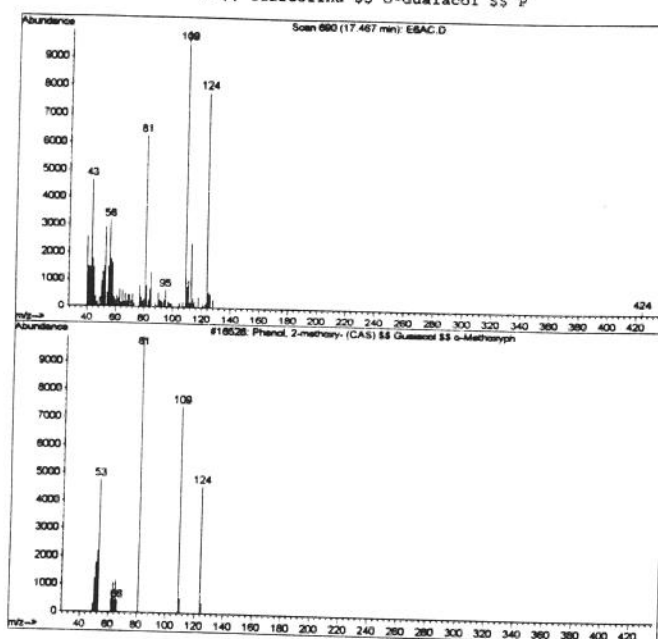


Figura 5B.15. guaiacol

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 70
 ID : 2-Isopropenylpyrazine

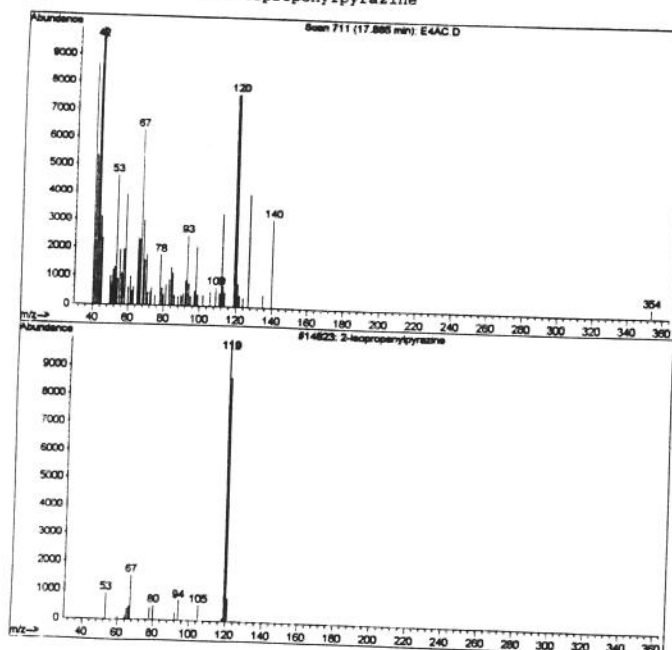


Figura 5B.16. 2-isopropenilpirazina

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 83
ID : 3-ETHYL-2-HYDROXY-2-CYCLOPENTEN-1-ONE

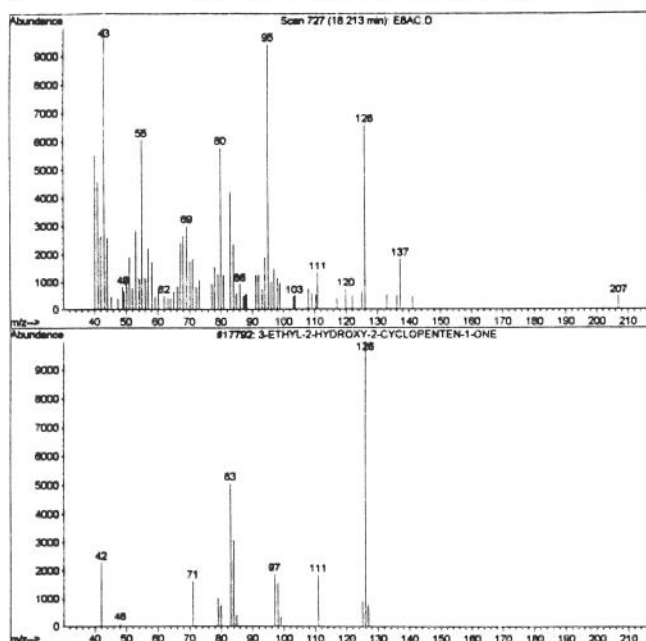


Figura 5B.17. 3-etil-2-hidroxi-2-ciclopentan-1-ona

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 78
ID : 1H-Pyrrole-2-carboxaldehyde, 5-methyl- (CAS) 55 2
-formyl-5-methylpyrrole 55 Pyrrole-2-carboxaldehyde, 5-methyl- 55 5-Methyl-2-formyl

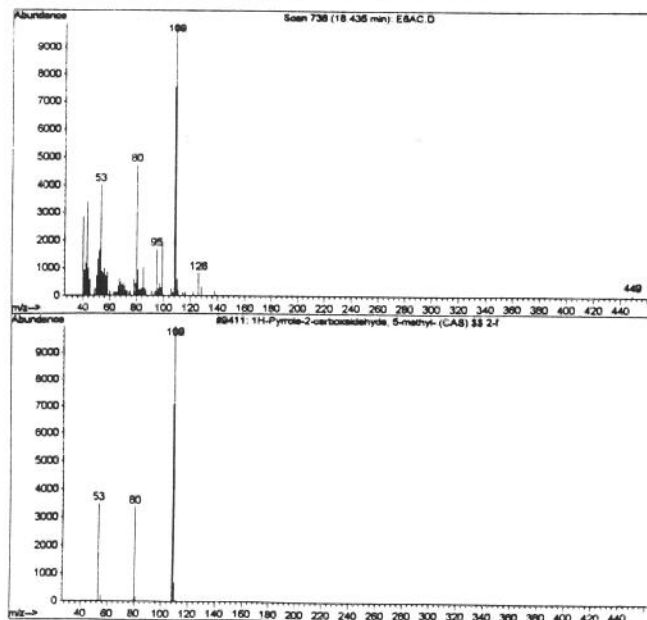


Figura 5B.18. 5-metil, 1-H-pirrol-2-carboxaldeido

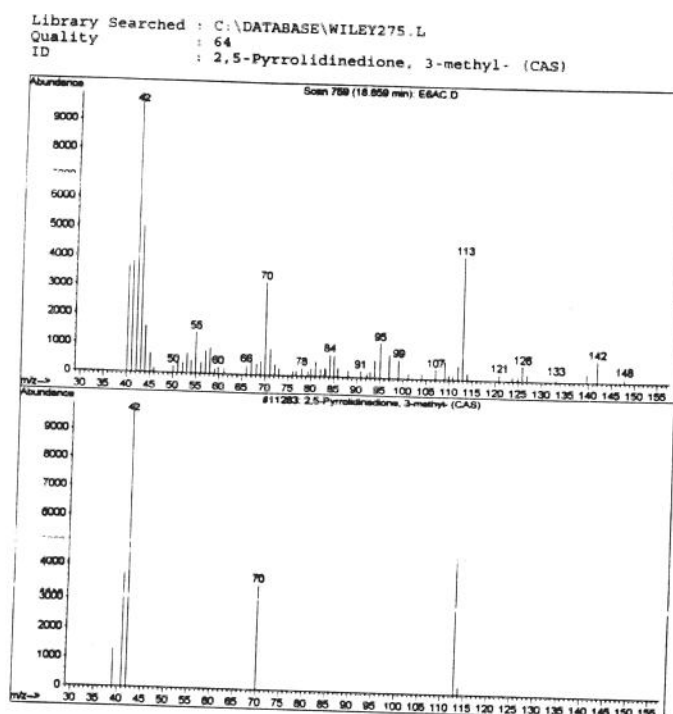


Figura 5B.19. 3-metil, 2,5-pirrolidinona

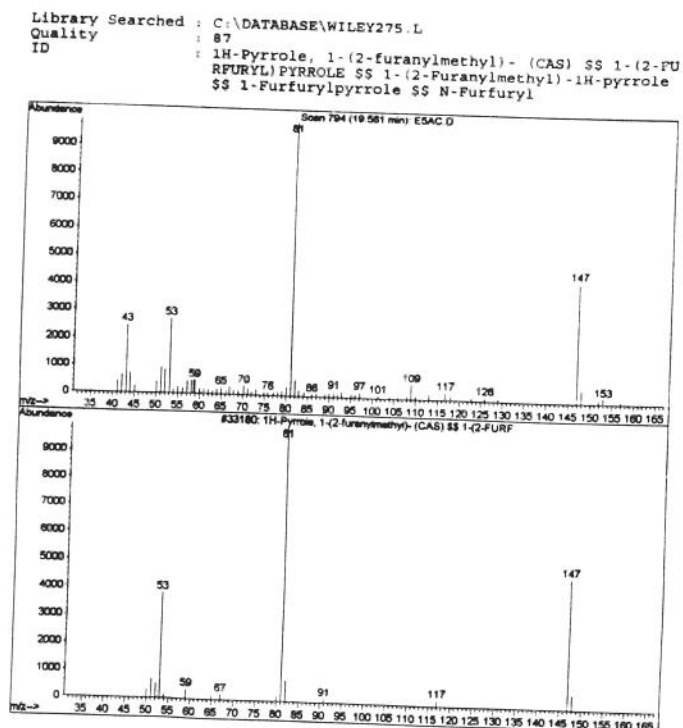


Figura 5B.20. 1 furfurilpirrol

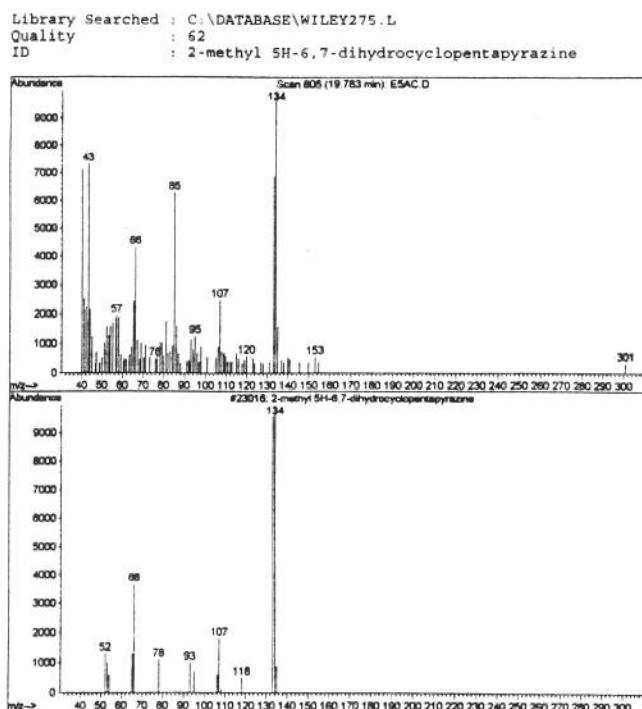


Figura 5B.21. 2-metil 5H-6, 7-dihidrociclopenta pirazina

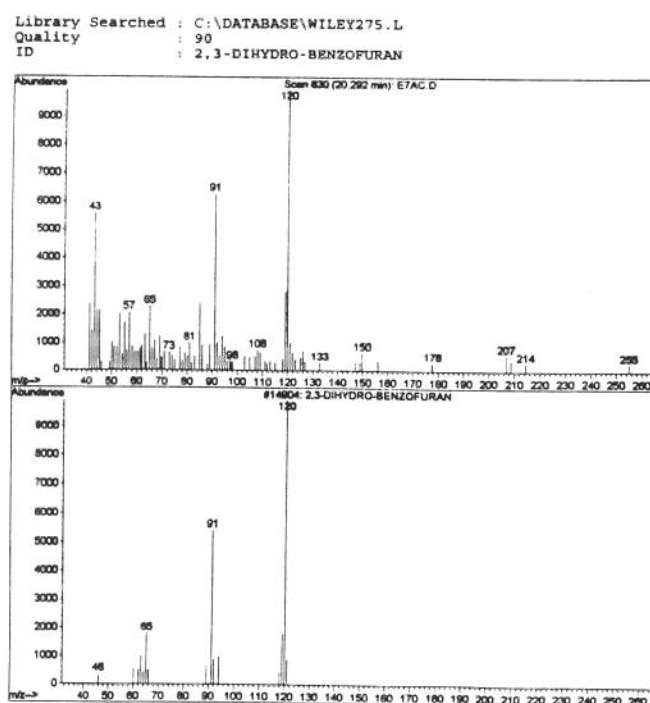


Figura 5B.22. 2, 3-dihidro-benzofurano

Quality : 81
 ID : 1H-Pyrrole-2,5-dione, 3-ethyl-4-methyl- (CAS) \$\$
 Methyllethylmaleimide \$\$ Ethylmethylmaleimide \$\$ 2
 -Ethyl-3-methylmaleimide \$\$ Maleim

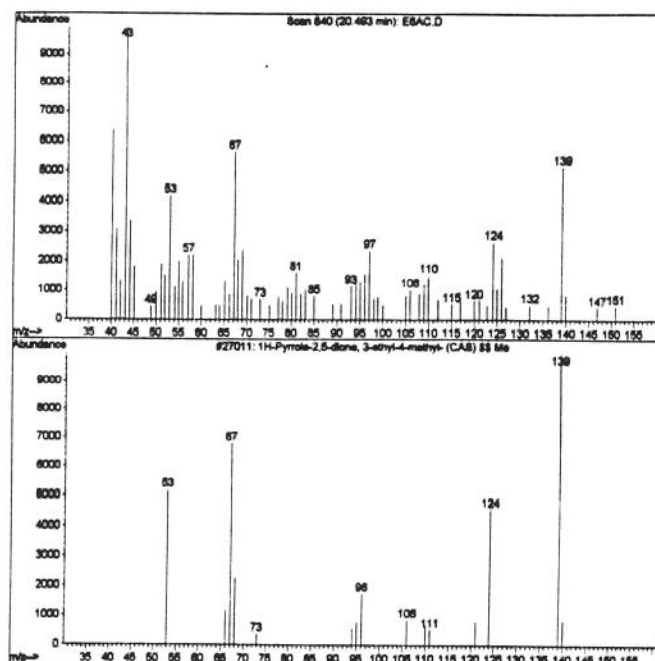


Figura 5B.23. 3 metil-4 metil, 1H-pirrole-2, 5-dinona

Quality : 76
 ID : 2H-Azepin-2-one, hexahidro- (CAS) \$\$ Caprolactam
 \$\$ 6-Caprolactam \$\$ 6-Hexanelactam \$\$ 2-Azacycloh
 eptanone \$\$ Aminocaproic lactam \$\$

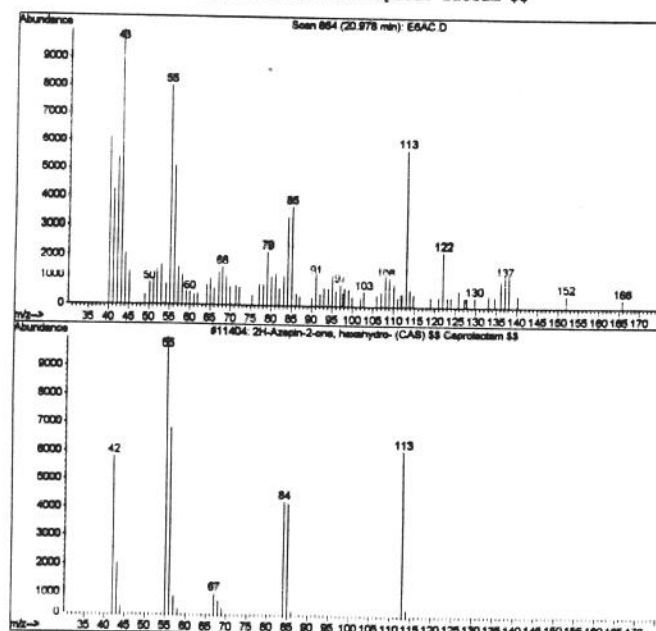


Figura 5B.24. 2H-azepin-2-ona, hexahidro

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 58
ID : 2-(2'-Furyl)-pyrazine

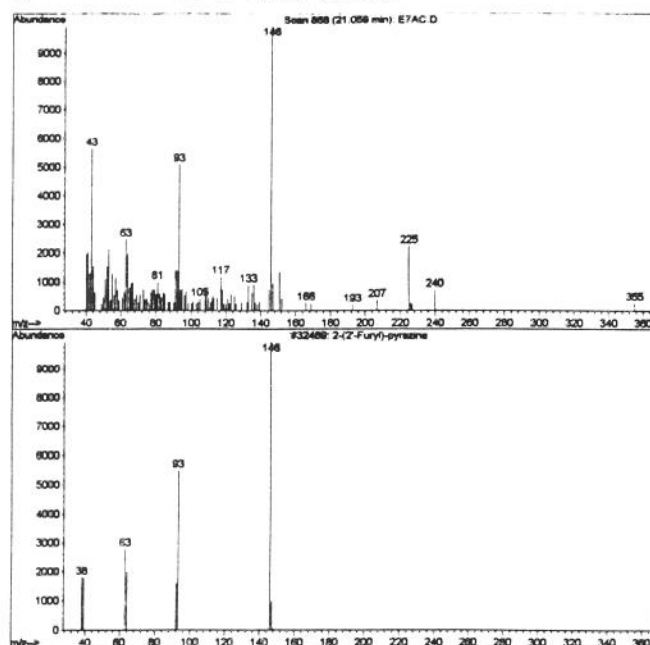


Figura 5B.25. 2-(2'-furyl)-pirazina

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 95
ID : Phenol, 4-ethyl-2-methoxy- (CAS) \$\$ p-Ethylguaiacol
ol \$\$ 4-Ethylguaiacol \$\$ 4-Ethyl-2-methoxyphenol
\$\$ 2-Methoxy-4-ethylphenol \$\$ 4-Hy

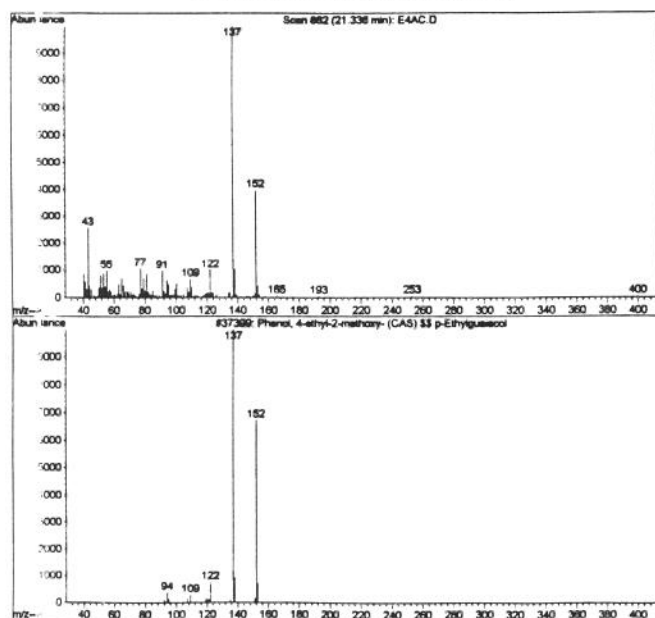


Figura 5B.26. 4-etilguaiacol

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 60
 ID : 1-PHENOXYPROPAN-2-OL \$\$ 2-Propanol, 1-phenoxy- \$\$
 Propylene phenoxetol \$\$ 2-Phenoxy-1-methylethano
 1 \$\$ 1-Phenoxy-2-propanol \$\$ Pheno

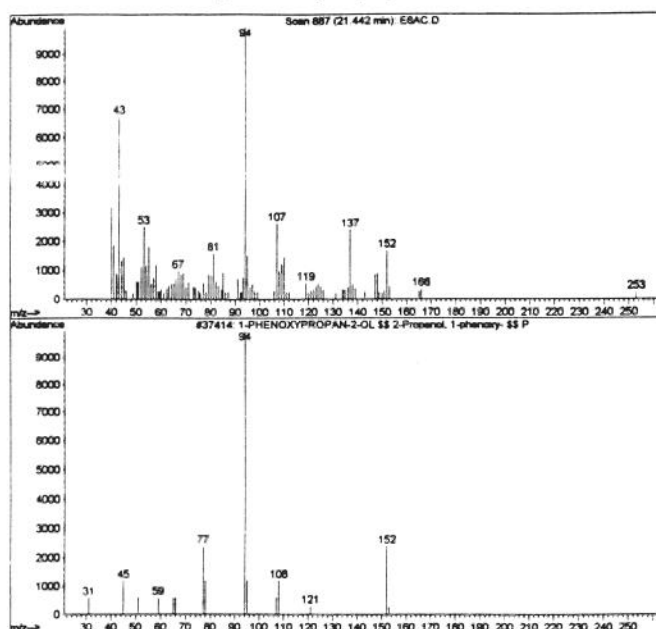


Figura 5B.27. 1 fenoxi-2-propanol

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 95
 ID : 1H-Indole (CAS) \$\$ Indole \$\$ Ketole \$\$ 1-Azainden
 e \$\$ 1-Benzazole \$\$ 2,3-Benzopyrrole \$\$ Benzopyrr
 ole \$\$ Indol

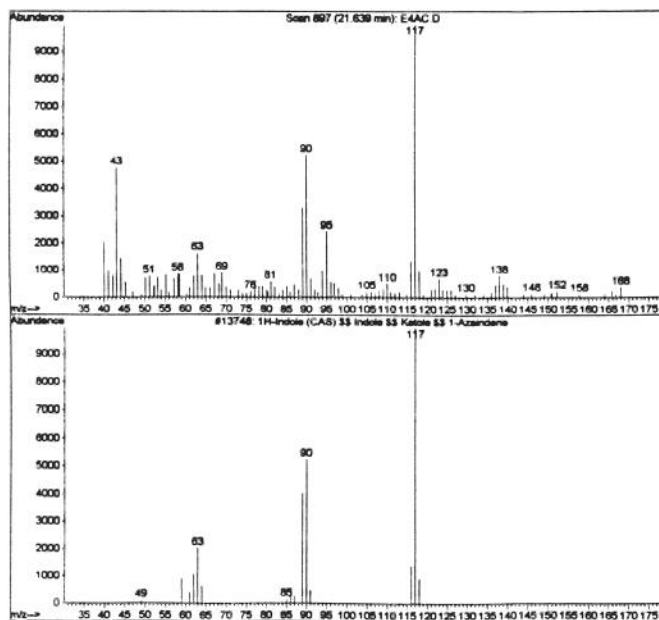


Figura 5B.28. 2, 3-benzopirrol

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 96
ID : 4-vinyl-2-methoxy-phenol

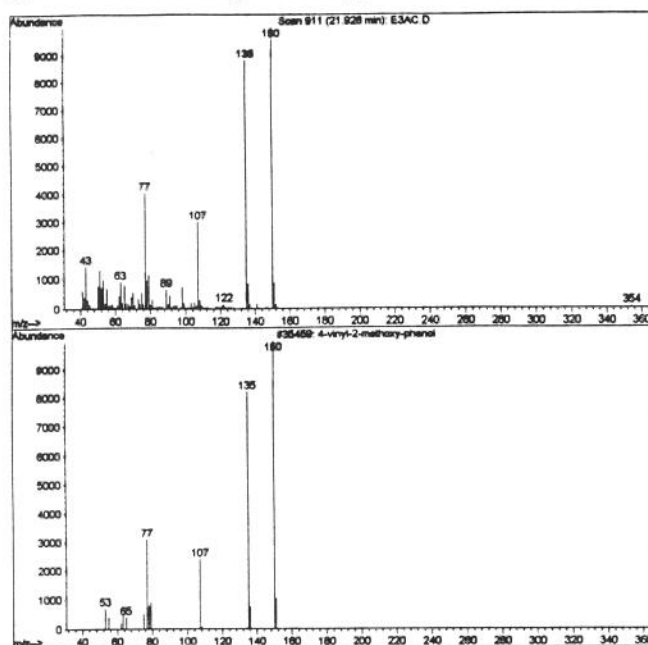


Figura 5B.29. 4-vinil-guaiacol

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 74
ID : 4H-1-Benzopyran-4-one, 2-methyl- (CAS) \$\$ 2-Methylchromone \$\$ Chromone, 2-methyl- \$\$ 2-Methyl-4-chromone \$\$ 2-Methylchromen-4-one \$\$

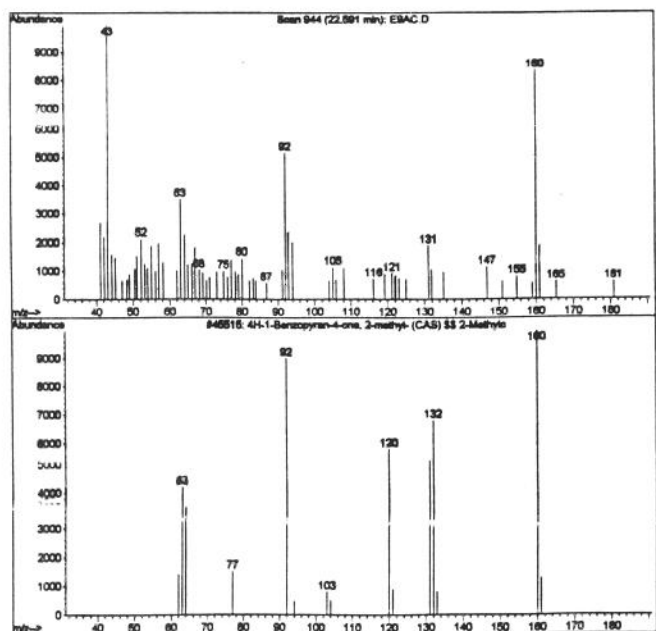


Figura 5B.30. 2 metil, 4H-1-benzopiran-4-ona

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 59
 ID : 1-Furfuryl-2-formyl pyrrole

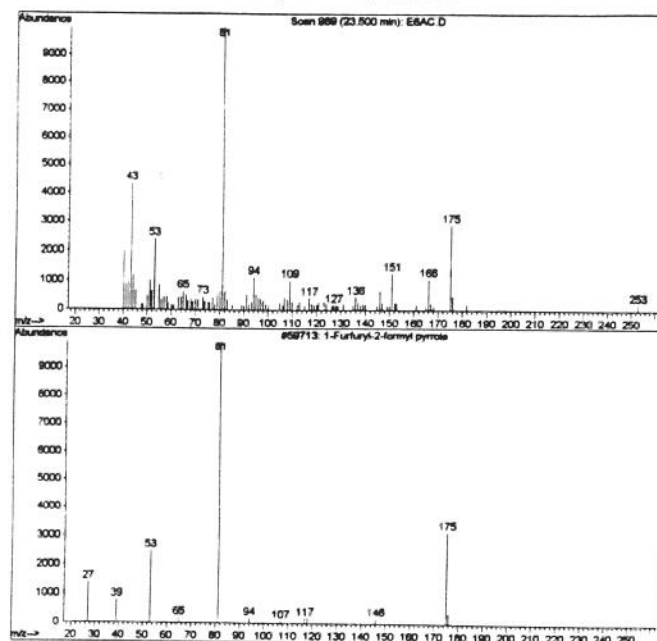


Figura 5B.31. 1-furfuryl-2-formil pirrol

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 97
 ID : Caffeine \$\$ 1H-Purine-2,6-dione, 3,7-dihydro-1,3,7-trimethyl- (CAS) \$\$ THEOPHYLLINE METHYL \$\$ Caffeine \$\$ Stim \$\$ Thein \$\$ Nodotz \$\$ T

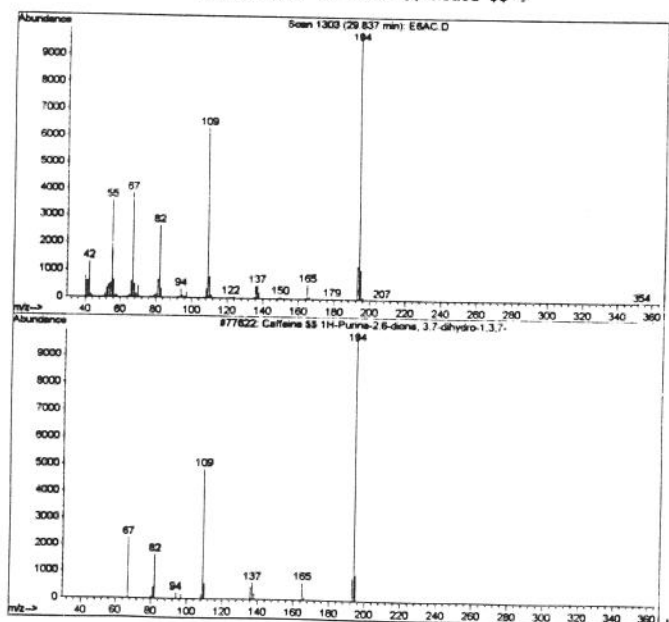


Figura 5B.32. cafeína

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 98
 ID : Hexadecanoic acid, methyl ester (CAS) \$\$ Methyl p
 almitate \$\$ Methyl hexadecanoate \$\$ Methyl n-hexa
 decanoate \$\$ Uniphat A60 \$\$ Methol

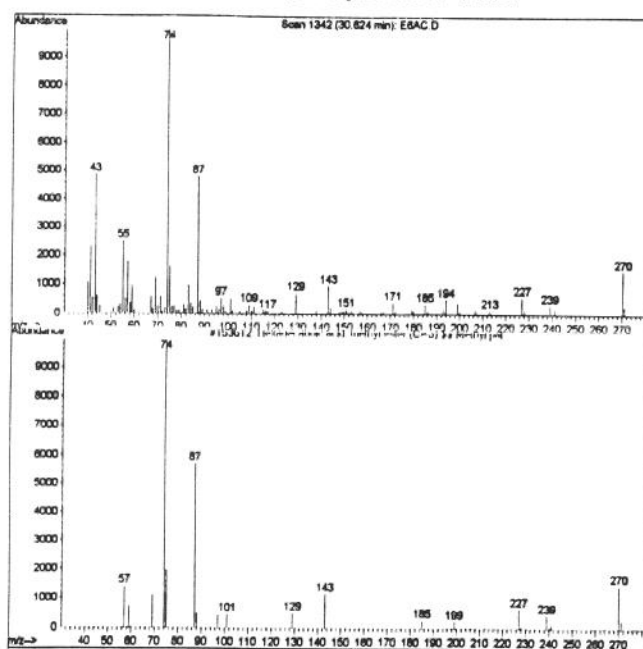


Figura 5B.33. ácido hexadecanóico, metil éster

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 99
 ID : Hexadecanoic acid (CAS) \$\$ Palmitic acid \$\$ Palmi
 tic acid \$\$ n-Hexadecoic acid \$\$ n-Hexadecanoic
 acid \$\$ Pentadecanecarboxylic aci

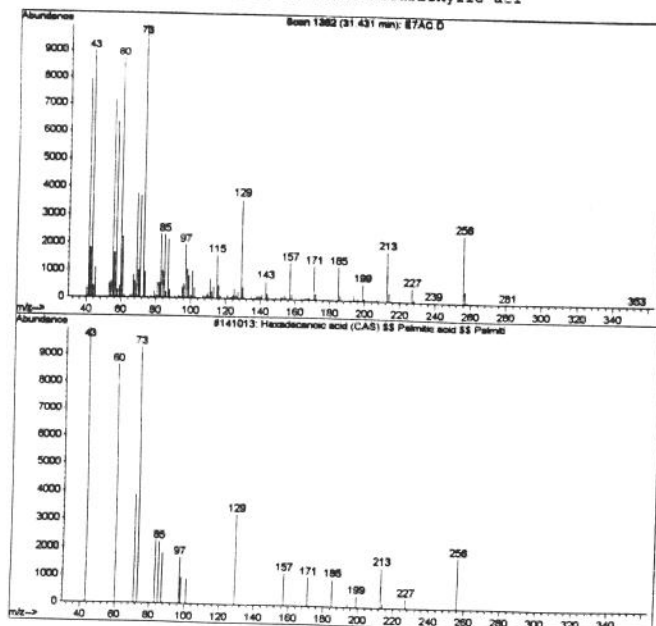


Figura 5B.34. ácido hexadecanóico (ácido palmítico)

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 98
 ID : Hexadecanoic acid, ethyl ester (CAS) \$\$ Ethyl palmitate \$\$ HEXADECANOIC ACID ETHYL ESTER \$\$ Palmitic acid ethyl ester \$\$ Palmitic ac

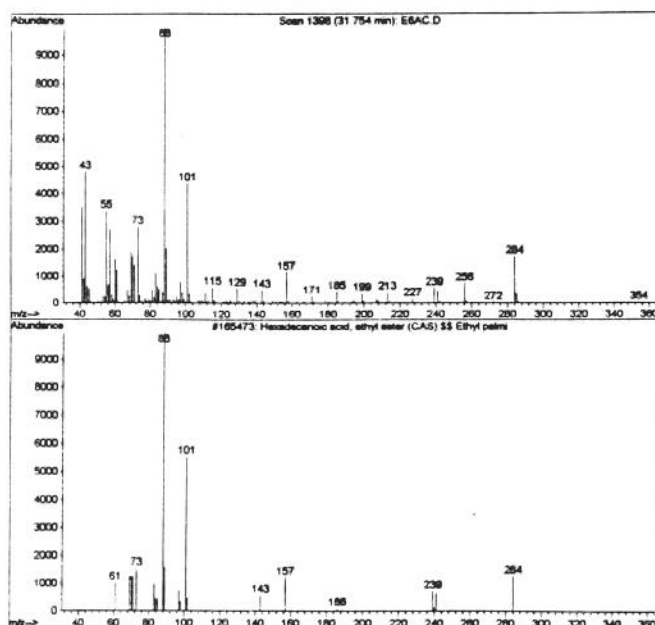


Figura 5B.35. ácido hexadecanóico, etil éster

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 99
 ID : 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester (CAS) \$\$ Methyl linoleate \$\$ METHYL CIS-9,CIS-12-OCTADECADIENOATE \$\$ Methyl octadecad

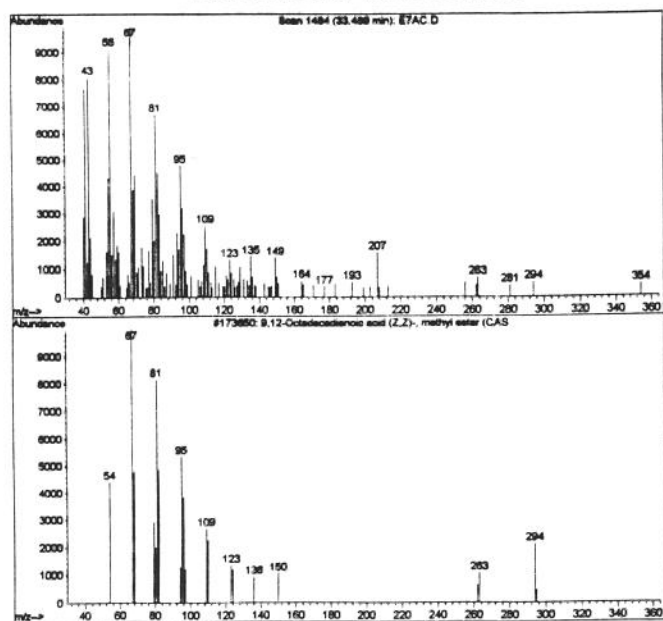


Figura 5B.36. ácido 9,12-octadecadienóico, metil éster

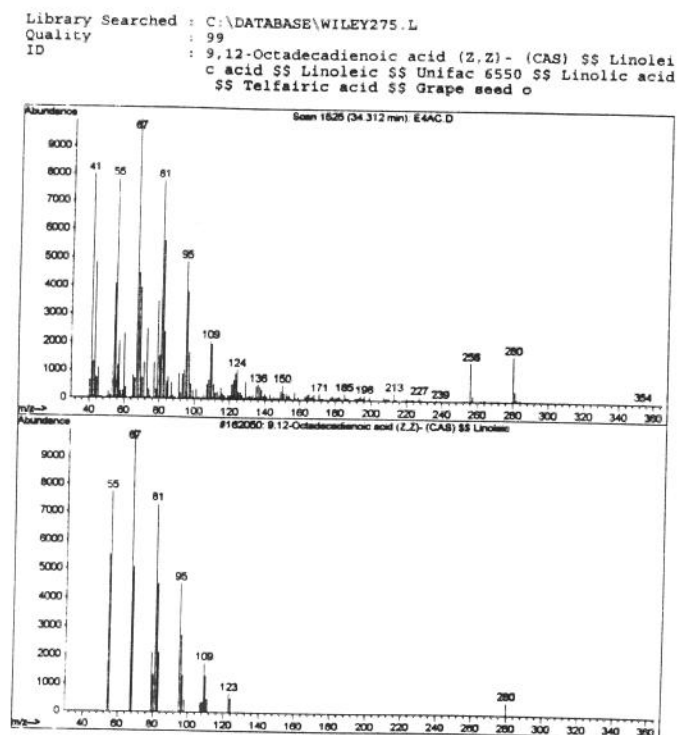


Figura 5B.37. ácido 9,12-octadecadienóico (ácido linoleico)

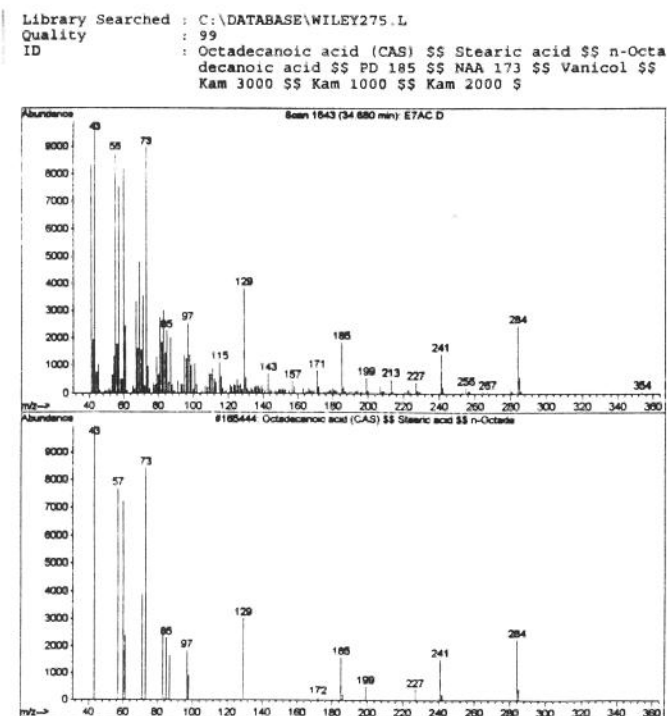


Figura 5B.38. ácido octadecanóico (ácido esteárico)

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 62
 ID : 1H-Benzimidazole, 5,6-dimethyl- (CAS) \$\$ 5,6-Dime
 thylbenzimidazole \$\$ Dimesol \$\$ Dimezol \$\$ Dime
 zol \$\$ Dimedazole \$\$ Benzimidazole

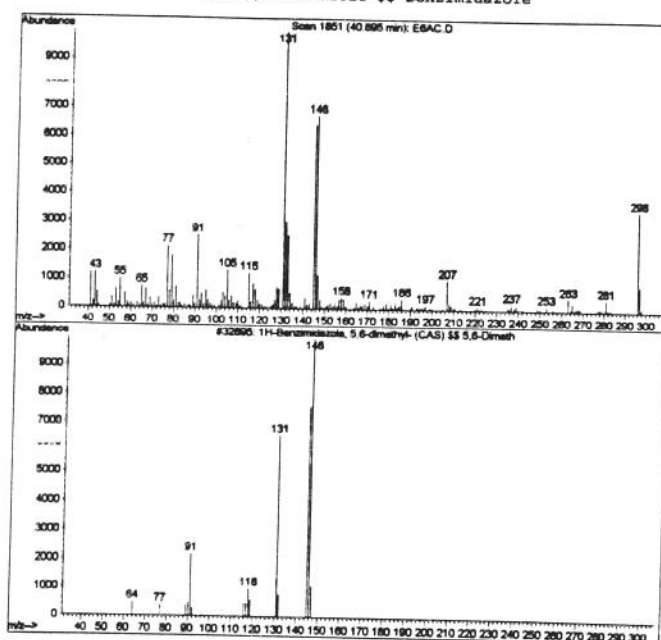


Figura 5B.39. 5, 6-dimetil, 1-H-benzimidazol

APÊNDICE 5C

Espectros de massas referentes aos compostos do óleo aromático de café torrado extraído com CO₂ supercrítico (Tabela 5.3.).

Figura 5C.1. piridina

Figura 5C.2. cis, trans, cis-1-isobutil-2, 5-dimetilciclohexano

Figura 5C.3. 3-dodecano

Figura 5C.4. butilbenzeno

Figura 5C.5. (1-metilpropil), benzeno

Figura 5C.6. metil, pirazina

Figura 5C.7. 1, 2 dietil, benzeno

Figura 5C.8. 1, 3 dietil, benzeno

Figura 5C.9. 1, 4 dietil, benzeno

Figura 5C.10. 2-etil-6 metil, pirazina

Figura 5C.11. 2-etil-5 metil, pirazina

Figura 5C.12. 1H-indene

Figura 5C.13. trimetil, pirazina

Figura 5C.14. 1-fenilciclopentanol-1

Figura 5C.15. 1-fenil-1-butano

Figura 5C.16. ácido acético

Figura 5C.17. 2-furfural

Figura 5C.18. 1, 3, 5-trimetil, benzeno

Figura 5C.19. 1-(acetiloxi), 2-propanona

Figura 5C.20. 2,5-dimetil-3(2H) furanona

Figura 5C.21. 1-(2-furanil) etanona

Figura 5C.22. furfuril formate

Figura 5C.23. 1, 2, 3, 4-tetrahidronaftaleno

Figura 5C.24. 2-furfuriltiol

Figura 5C.25. 2,3-pentanediona

- Figura 5C.26. furfuril acetato
- Figura 5C.27. 5 metil furfural
- Figura 5C.28. 2, 3-butanodiol
- Figura 5C.29. butirolactona
- Figura 5C.30. 1-metil-2-pirrolecarboxaldeido
- Figura 5C.31. ácido butírico
- Figura 5C.32. N-metil-2-acetilpirrol
- Figura 5C.33. 2-furanometanol
- Figura 5C.34. ácido isovalérico
- Figura 5C.35. etil, benzaldeido
- Figura 5C.36. pirazina
- Figura 5C.37. acetamida
- Figura 5C.38. 2-hidroxi-3metil, 2-ciclopent-1-ona
- Figura 5C.39. 3-etilacetofenona
- Figura 5C.40. 1-furfurilpirrol
- Figura 5C.41. 4-ethylacetofenona
- Figura 5C.42. Maltol
- Figura 5C.43. 1-(1H-pirrol-2-il)etanona
- Figura 5C.44. 3, 4-dietilfenol
- Figura 5C.45. 2-pirrolidinona
- Figura 5C.46. 1H-pirrol-2-carboxaldeido
- Figura 5C.47. 2, 5-dimetil-4-hidroxi-3(2H) furanona
- Figura 5C.48. ciclopentanol
- Figura 5C.49. 4-vinil-guaiacol

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 94
 ID : Pyridine (CAS) \$\$ Azine \$\$ CP 32 \$\$ Azabenzene \$\$
 Cobalt chloride (CoCl₂),compd. with pyridine \$\$
 Pyridine, compd. with cobalt chlor

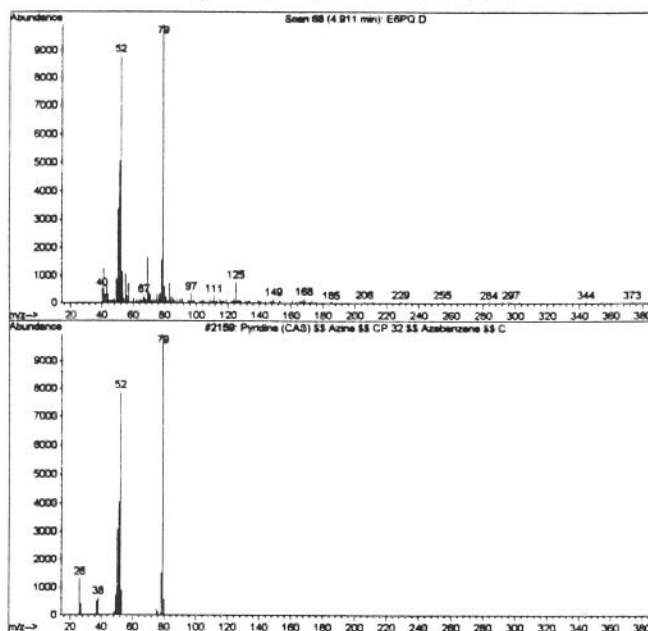


Figura 5C.1. piridina

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 68
 ID : cis,trans,cis-1-Isobutyl-2,5-dimethylcyclohexane

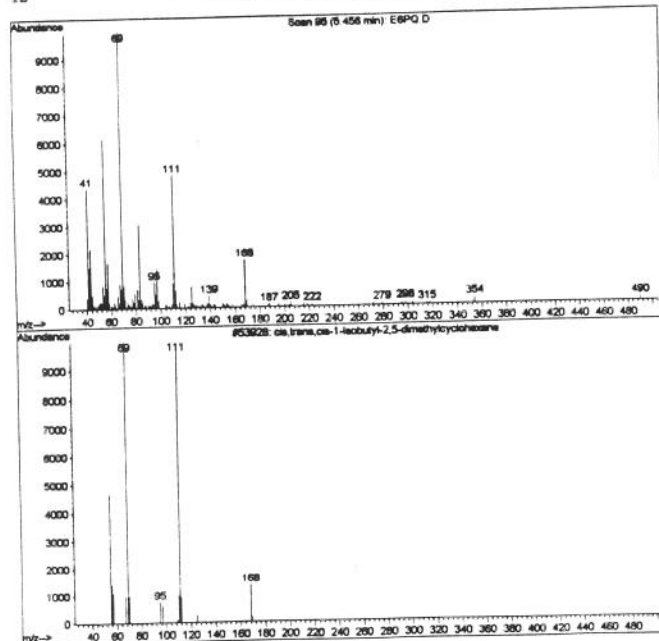


Figura 5C.2. cis, trans, cis-1-isobutil-2, 5-dimetilciclohexano

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 70
 ID : 3-Dodecene, (E)- (CAS) \$\$ trans-3-Dodecene

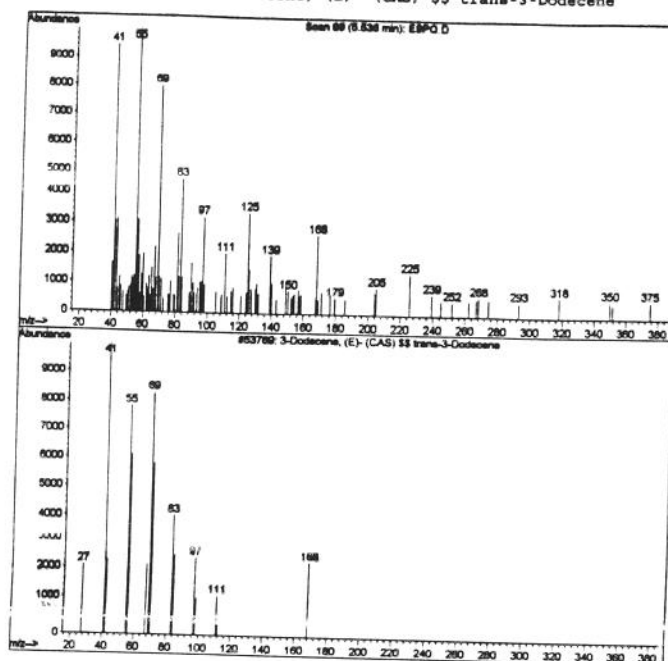


Figura 5C.3. 3-dodecano

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 80
 ID : Butylbenzene

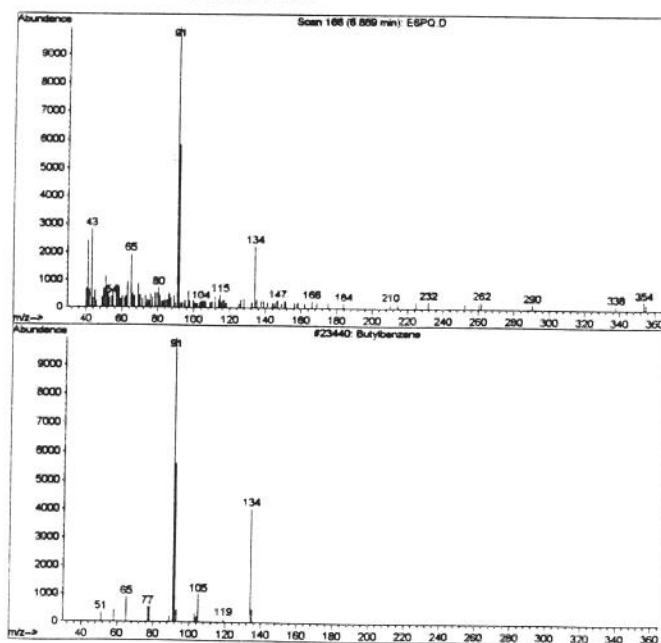


Figura 5C.4. butilbenzeno

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 70
 ID : Benzene, (1-methylpropyl)- (CAS) \$\$ sec-Butylbenzene \$\$ 2-Phenylbutane \$\$ Benzene, sec-butyl- \$\$ Secondary butylbenzene \$\$ (1-Methyl

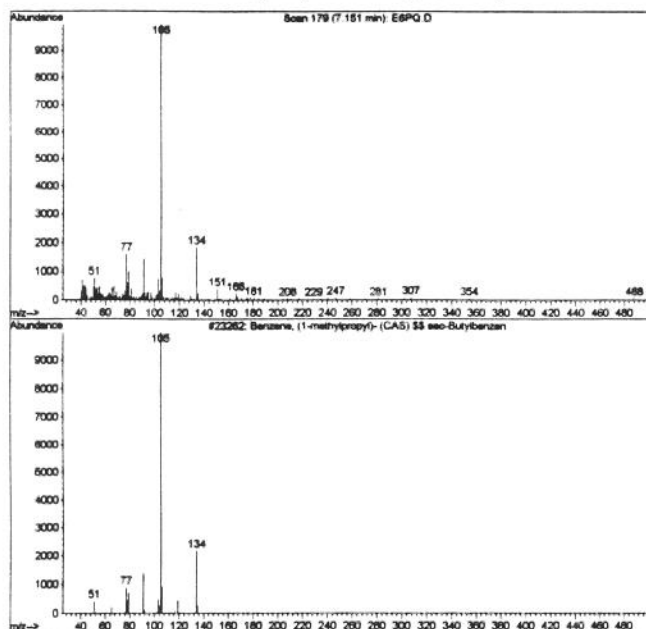


Figura 5C.5. (1-metilpropil), benzeno

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 91
 ID : Pyrazine, methyl- (CAS) \$\$ Methylpyrazine \$\$ METHYL-1,4-DIAZINE \$\$ 2-Methylpyrazine \$\$ Pyrazine, 2-methyl-

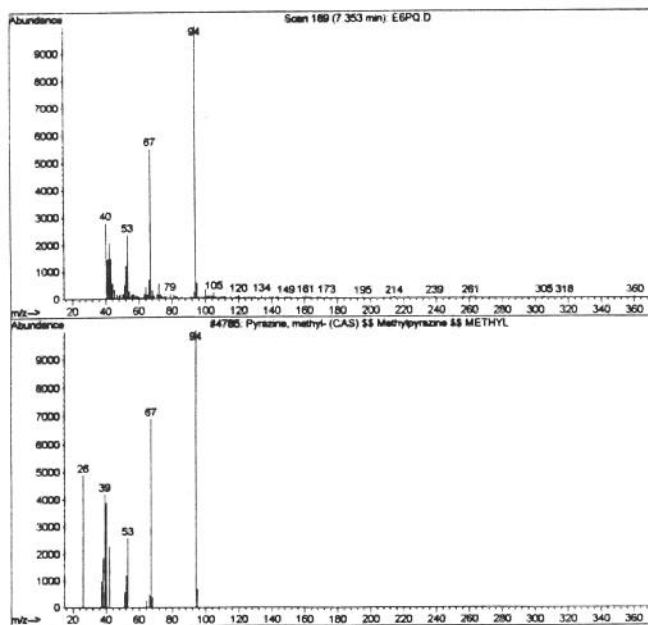


Figura 5C.6. metil, pirazina

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 97
 ID : Benzene, 1,2-diethyl- (CAS) \$\$ 1,2-Diethylbenzene
 \$\$ o-Diethylbenzene \$\$ Benzene, o-diethyl- \$\$ or
 tho-Diethylbenzene

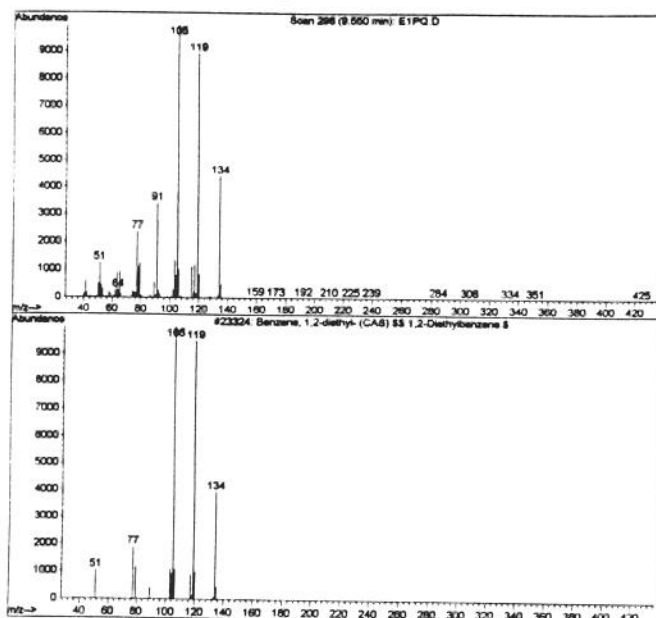


Figura 5C.7. 1, 2 dietil, benzeno

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 98
 ID : Benzene, 1,3-diethyl- (CAS) \$\$ m-Diethylbenzene \$
 \$ 1,3-Diethylbenzene \$\$ Benzene, m-diethyl- \$\$ me
 ta-Diethylbenzene \$\$ m-Ethylethylb

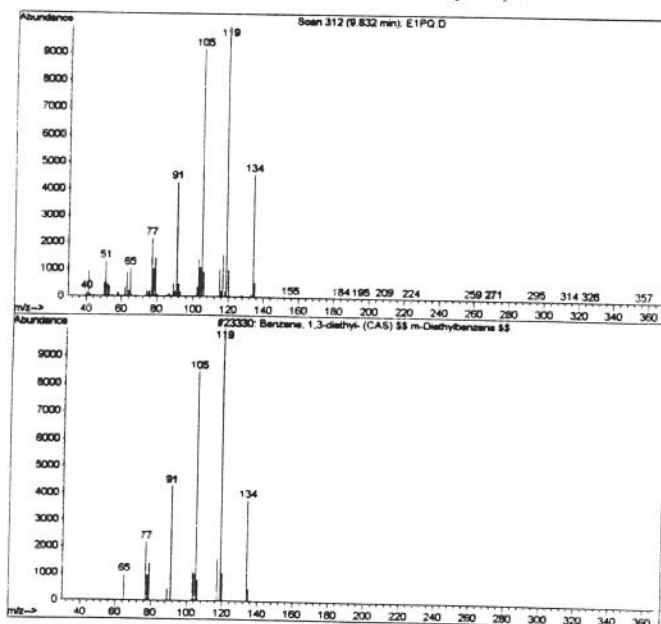


Figura 5C.8. 1, 3 dietil, benzeno

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 97
ID : o-Diethyl benzene \$\$ 1,2-Diethyl benzene

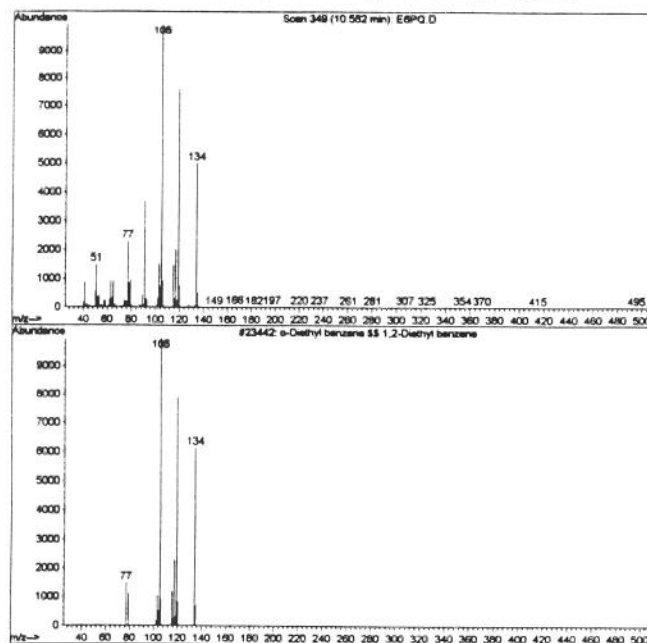


Figura 5C.9. 1, 4 dietil, benzeno

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 81
ID : 2-ETHYL-6-METHYLPYRAZINE

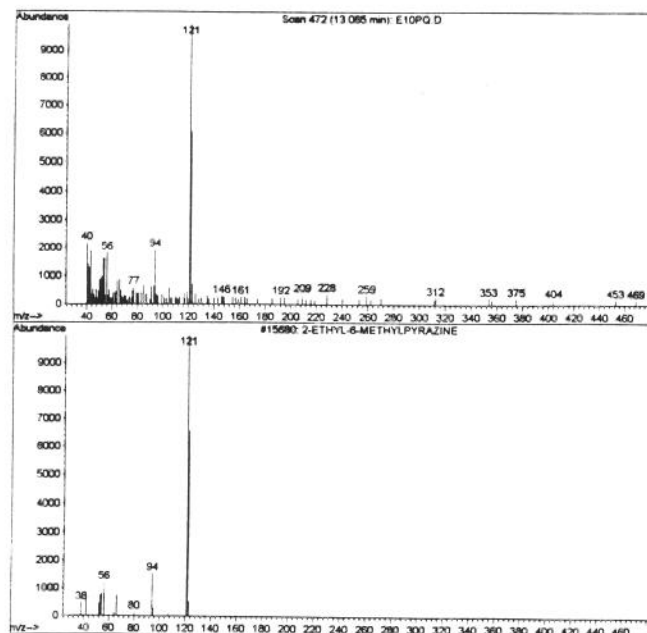


Figura 5C.10. 2-etil-6 metil, pirazina

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 74
 ID : Pyrazine, 2-ethyl-5-methyl- (CAS) 55 2-Methyl-5-ethylpyrazine 55 2-Ethyl-5-methylpyrazine

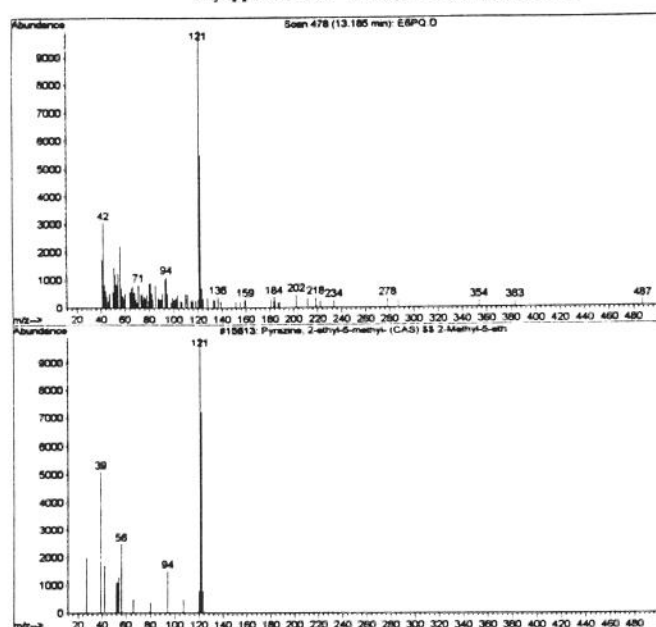


Figura 5C.11. 2-etil-5 metil, pirazina

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 64
 ID : 2,3-Dihydro-1-methylindene 55 1H-Indene, 2,3-dihydro-1-methyl- 55 Indan, methyl- 55 Methylindane 55 Methylindan

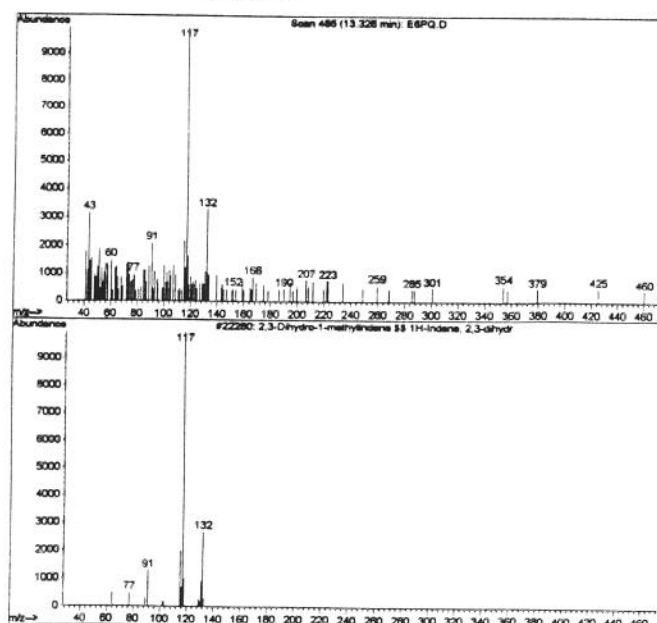


Figura 5C.12. 1H-indene

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 83
 ID : 2,3,5-trimethyl pyrazine SS 2,3,5 TRIMETHYL PYRAZ
 INE

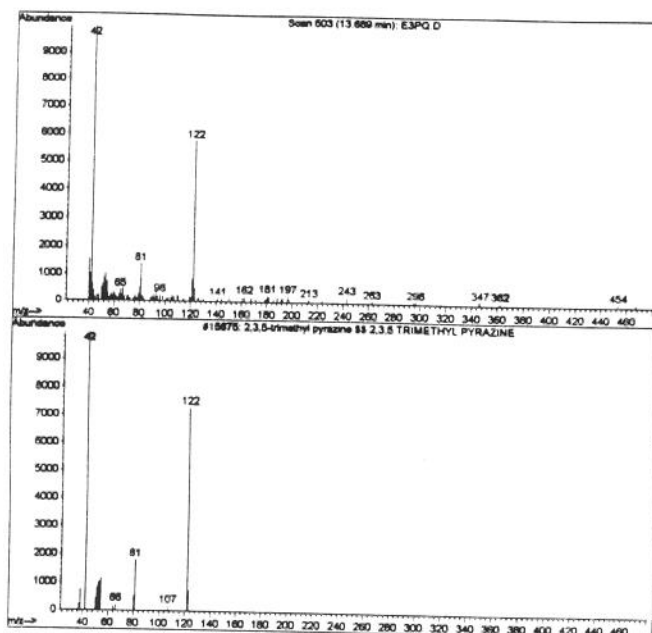


Figura 5C.13. trimetil, pirazina

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 70
 ID : 1-Phenylcyclopentanol-1 \$\$ Cyclopentanol, 1-phenyl
 1-

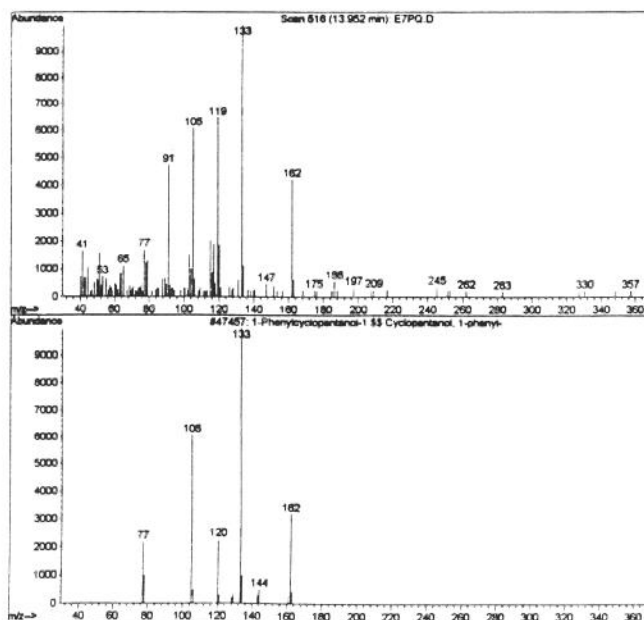


Figura 5C.14. 1-fenilciclopentanol-1

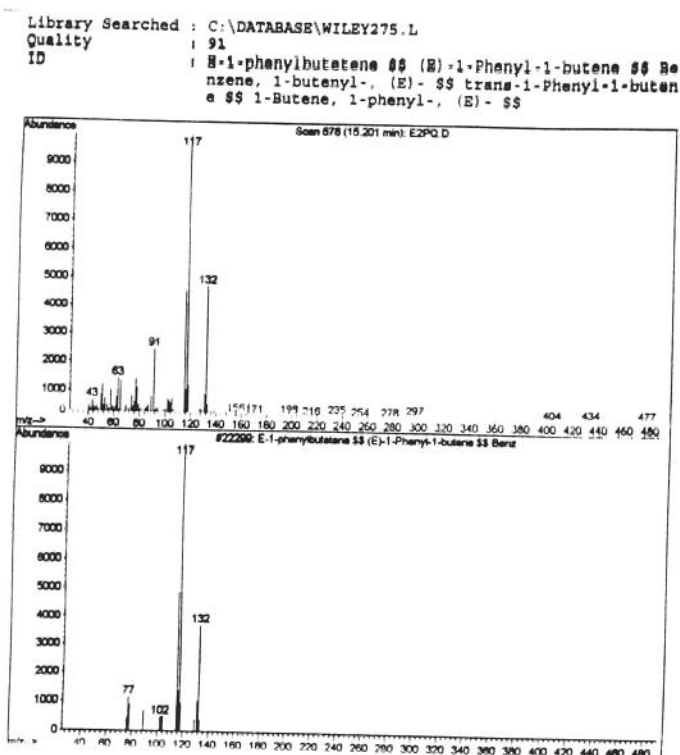


Figura 5C.15. 1-fenil-1-butano

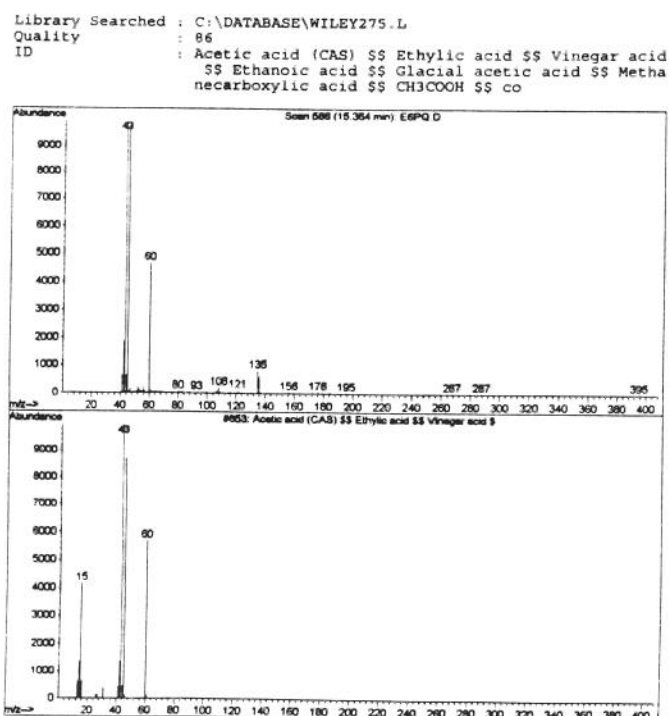


Figura 5C.16. ácido acético

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 87
 ID : 2-Purancarboxaldehide (CAS) \$\$ Furfural \$\$ 2-Furaldehide \$\$ Fural \$\$ Furole \$\$ Furale \$\$ Furfurole \$\$ 2-Purfural \$\$ Furaldehide \$\$ F

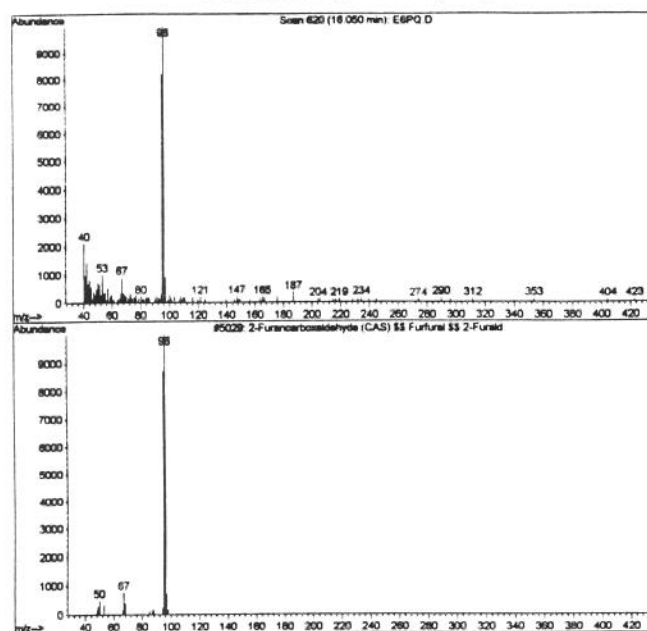


Figura 5C.17. 2-furfural

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 94
 ID : Benzene, 1,3,5-triethyl- (CAS) \$\$ 1,3,5-Triethylbenzene

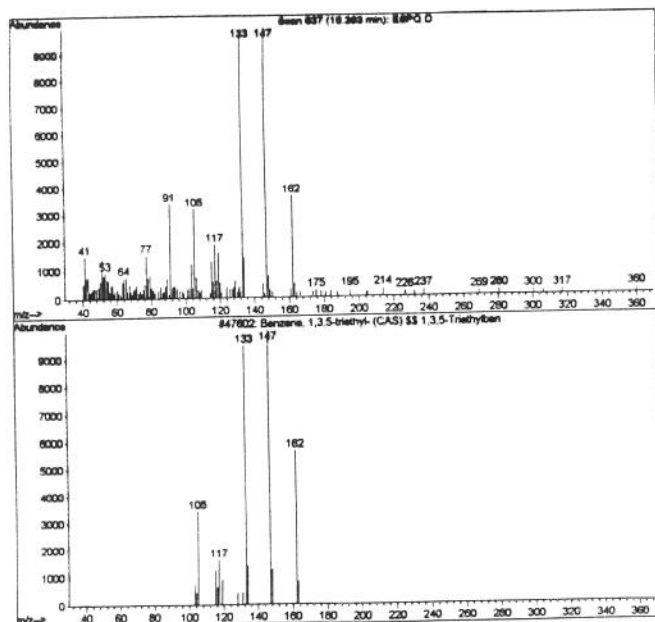


Figura 5C.18. 1, 3, 5-trimetil, benzeno

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 86
 ID : 2-Propanone, 1-(acetyloxy)- (CAS) \$S Acetol acetate \$S Acetoxyacetone \$S O-Acetylacetol \$S Acetoxypropanone \$S 1-Acetoxyacetone \$S A

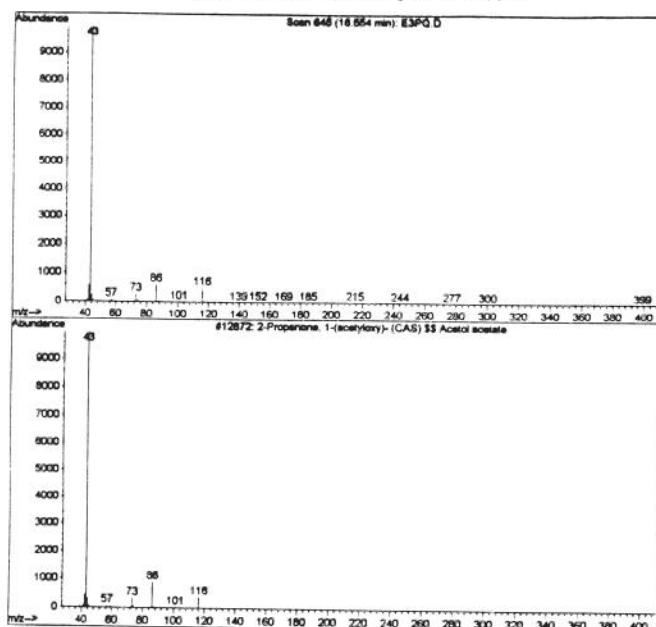


Figura 5C.19. 1-(acetiloxi), 2-propanona

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 46
 ID : FURANEOL \$S STRAWBERRY FURANONE \$S PINEAPPLE FURANONE \$S 2,5-DIMETHYL-3 (2H) FURANONE

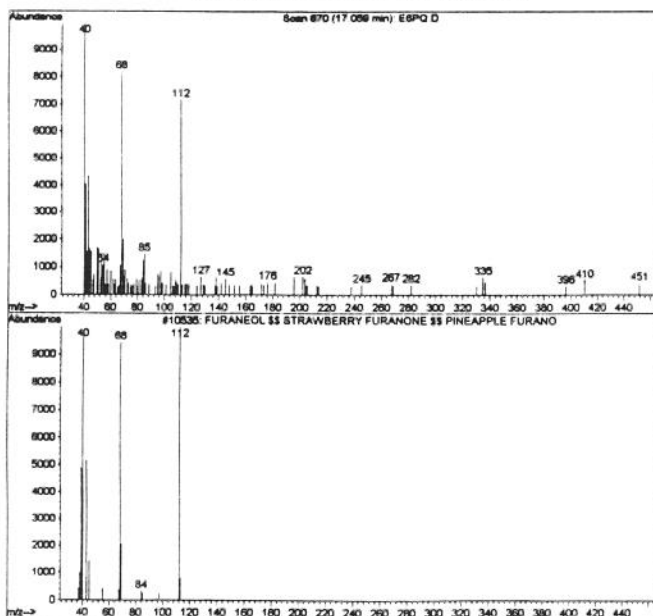


Figura 5C.20. 2,5-dimetil-3(2H) furanona

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 86
 ID : Ethanone, 1-(2-furanyl)- (CAS) \$\$ 2-Acetylfuran \$
 \$ 2-Furyl methyl ketone \$\$ Acetylfuran \$\$ Methyl
 2-furyl ketone \$\$ Ketone, 2-furyl

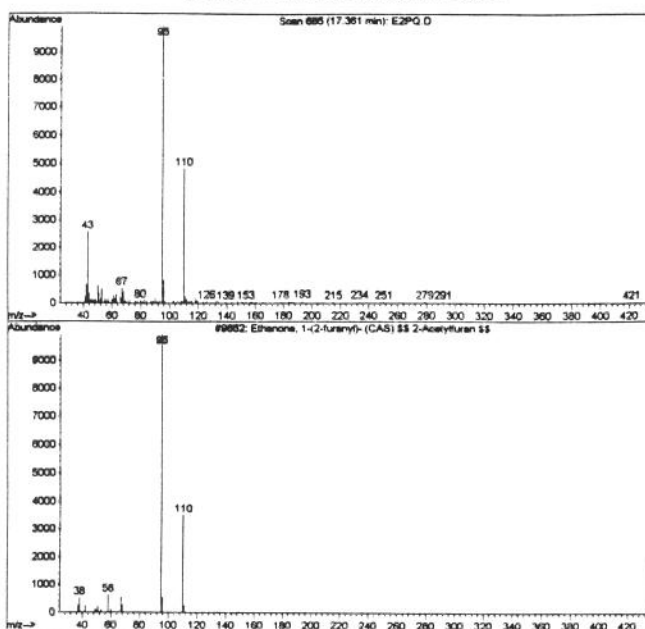


Figura 5C.21. 1-(2-furanil) etanona

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 91
 ID : furfuryl formate \$\$ 2-Furfuryl formate

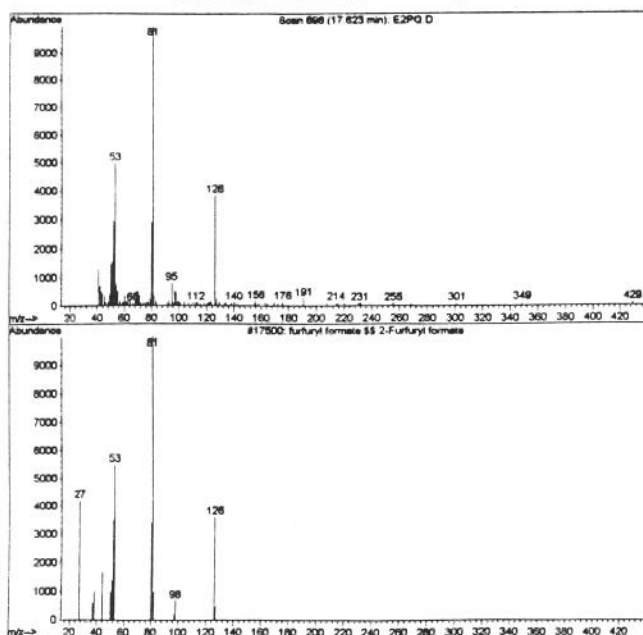


Figura 5C.22. furfuril formate

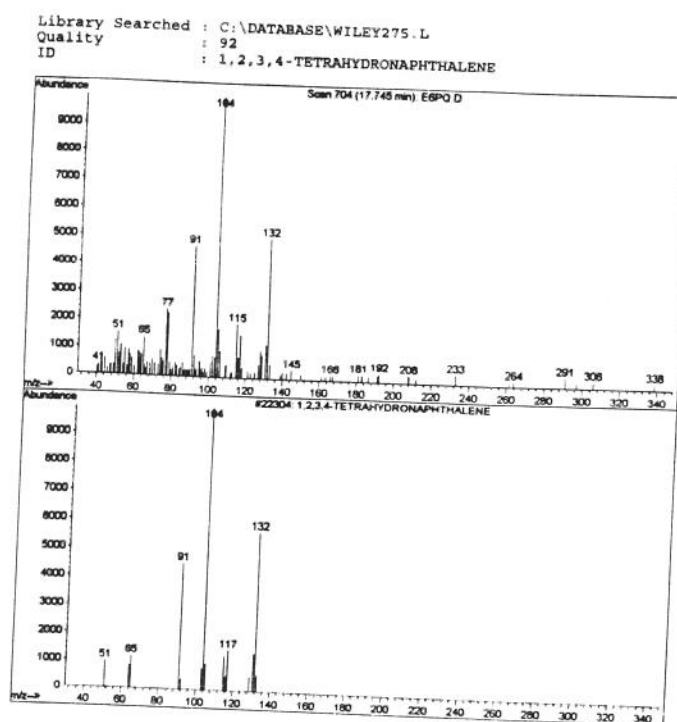


Figura 5C.23. 1, 2, 3, 4-tetrahidronaftaleno

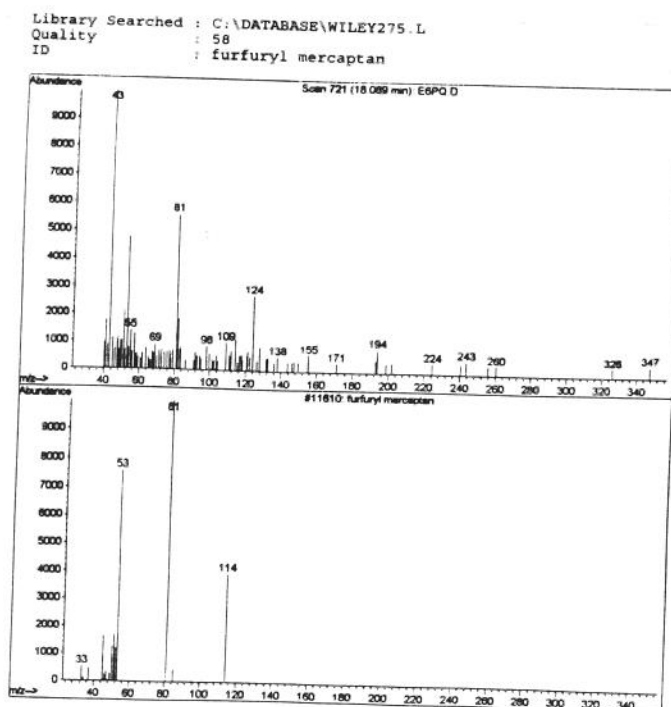


Figura 5C.24. 2-furfuriltiol

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 43
 ID : 2,3-Pentanedione (CAS) \$\$ 2,3-Pentadione \$\$ Acetylpropionyl \$\$ ACETYL PROPIONYL \$\$ CH3C(O)C(O)C2H5

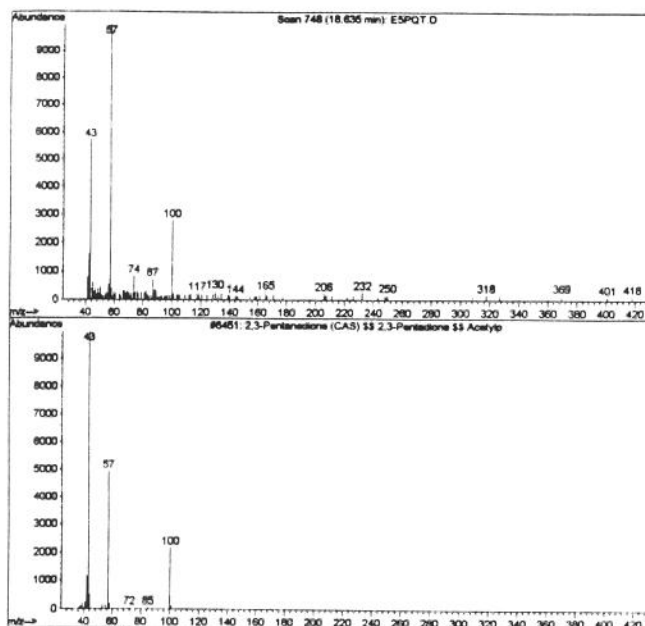


Figura 5C.25. 2,3-pentanediona

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 97
 ID : 2-Furanmethanol, acetate (CAS) \$\$ Furfuryl acetate
 e \$\$ 2-Acetoxyethylfuran \$\$ Furfuryl alcohol, acetate \$\$ Acetic acid furfurylester

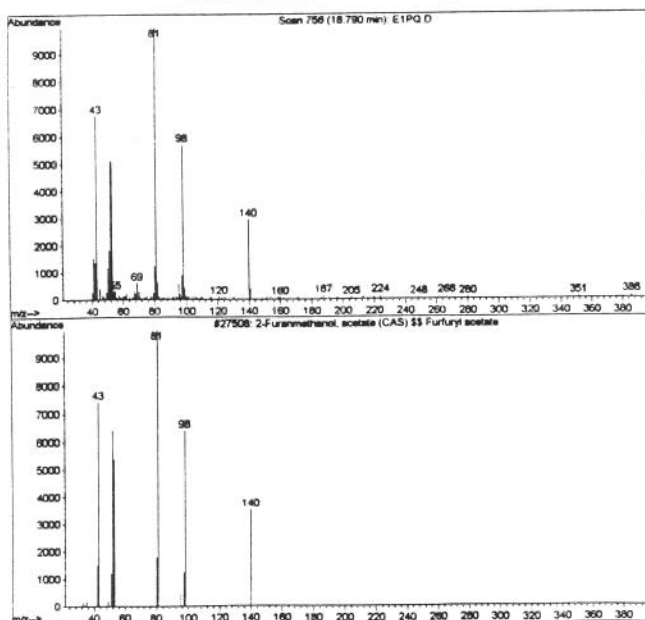


Figura 5C.26. furfuril acetato

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 94
ID : 5 METHYL FURFURAL

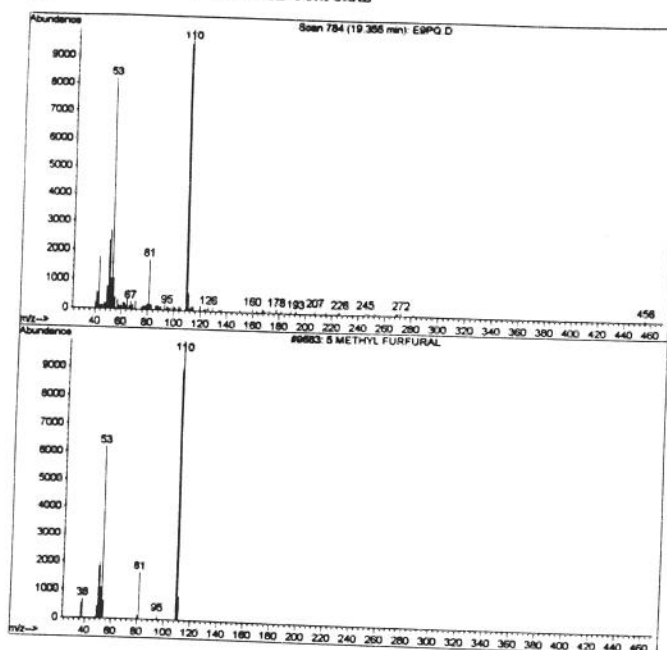


Figura 5C.27. 5 metil furfural

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 80
ID : 2,3-Butanediol (CAS) \$ \$ Butane-2,3-diol \$ \$ 2,3-BU
TANDIOL \$ \$ 2,3-Butylene glycol \$ \$ 2,3-Dihydroxybu
tane \$ \$ Dimethylethylene glycol \$ \$

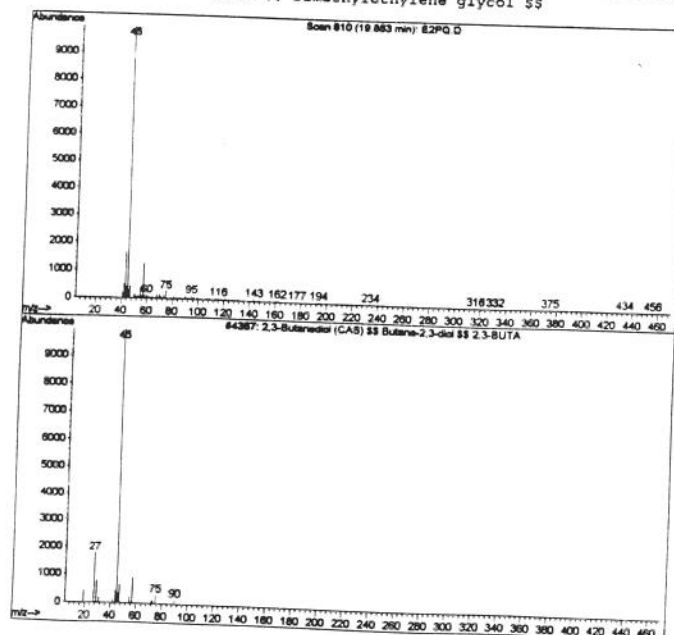


Figura 5C.28. 2, 3-butanodiol

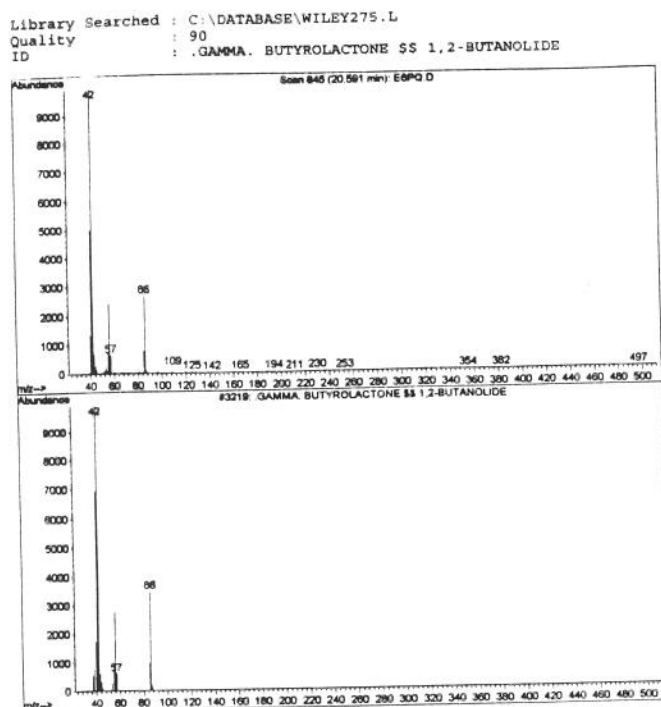


Figura 5C.29. butirolactona

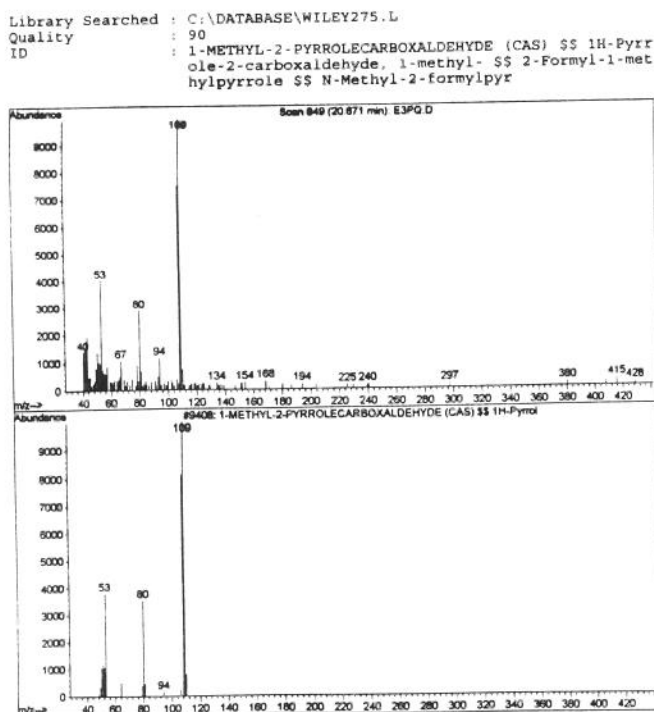


Figura 5C.30. 1-metil-2-pirrolecarboxaldeido

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 72
ID : BUTYRIC ACID

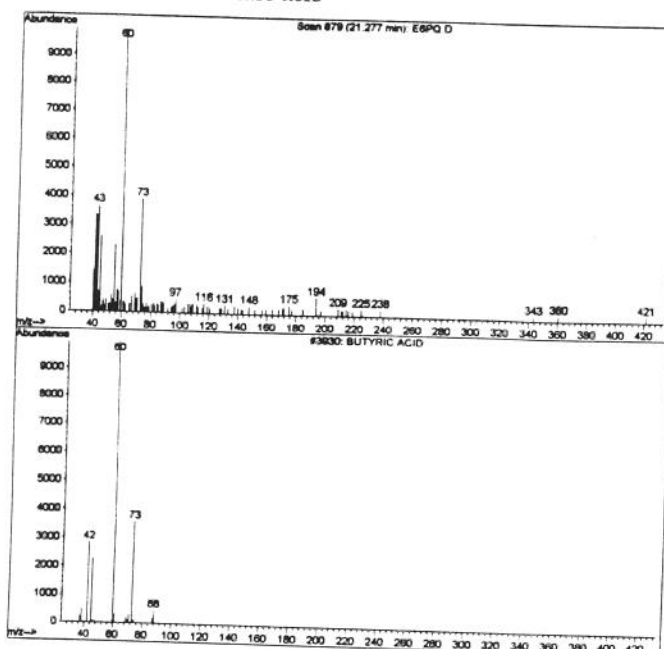


Figura 5C.31. ácido butírico

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 64
ID : Ethanone, 1-(1-methyl-1H-pyrrol-2-yl)- (CAS) \$S N
-methyl-2-acetylpyrrole \$S 1-(1-Methylpyrrol-2-yl)
ethanone \$S 2-Acetyl-1-methylpyrr

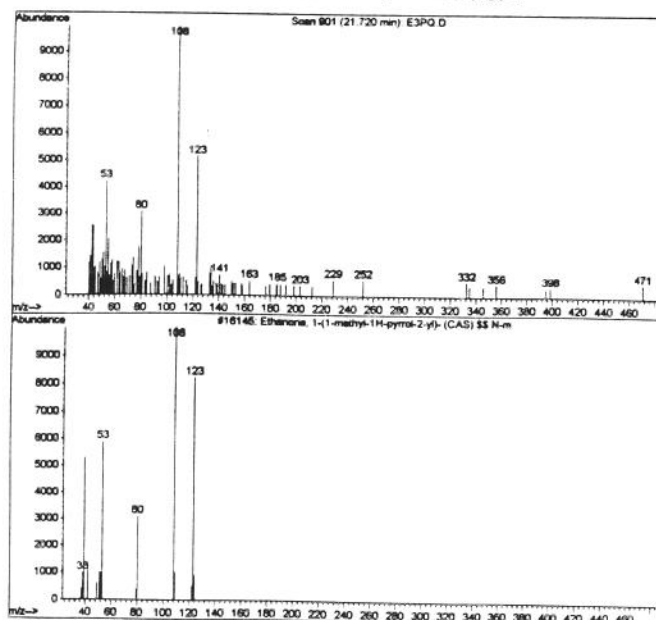


Figura 5C.32. N-metil-2-acetilpirrol

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 97
 ID : 2-Furanmethanol (CAS) \$\$ Furfuryl alcohol \$\$ Furfural alcohol \$\$ Furyl alcohol \$\$ 2-Furylmethanol \$\$ 2-Furancarbinol \$\$ 2-Furylcarbinol

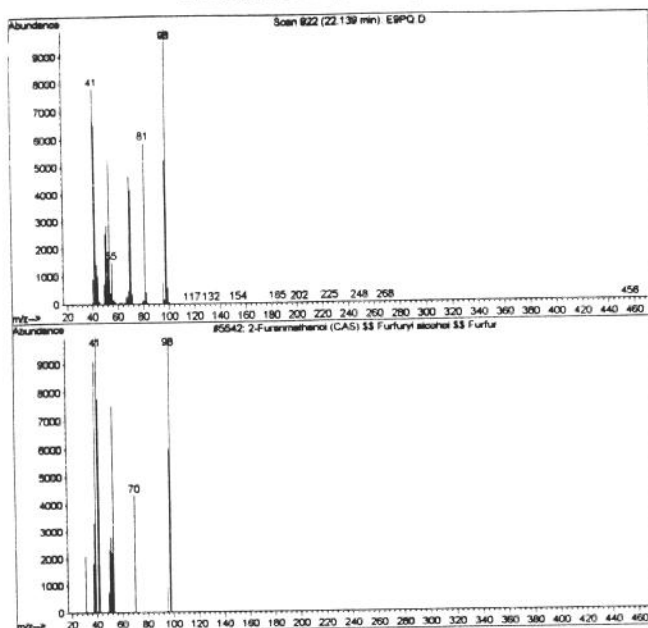


Figura 5C.33. 2-furanometanol

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 94
 ID : Butanoic acid, 3-methyl- (CAS) \$\$ Isovaleric acid \$\$ Delphinic acid \$\$ 3-Methylbutyrate \$\$ Isopentanoic acid \$\$ Isopropylacetic acid

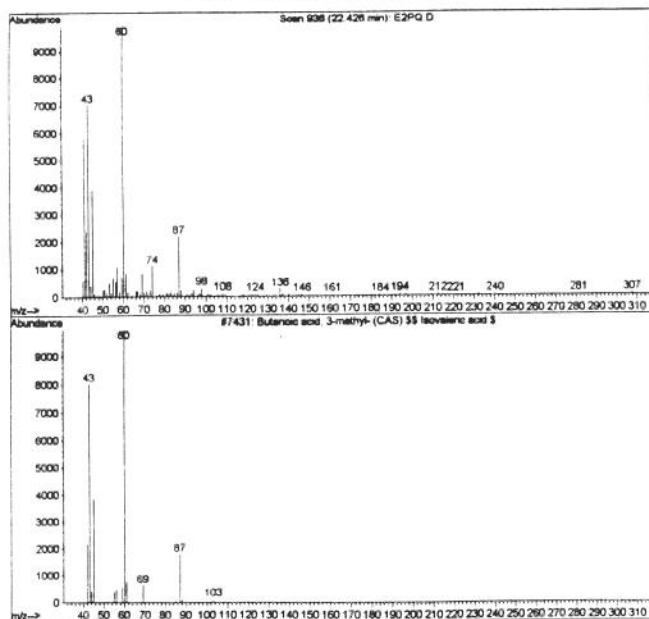


Figura 5C.34. ácido isovalérico

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 90
 ID : Benzaldehyde, ethyl- (CAS) \$\$ AR-ETHYLBENZALDEHYD
 E \$\$ P-ETHYLBENZALDEHYDE \$\$ Ethylbenzaldehyde

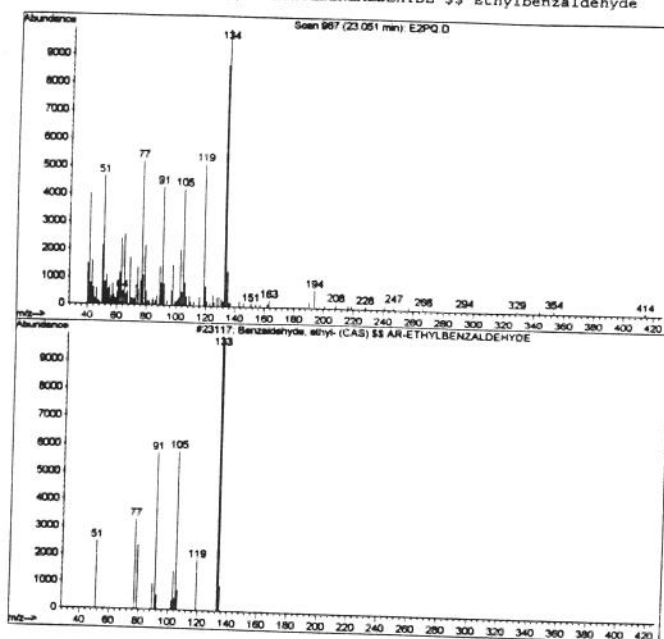


Figura 5C.35. etil, benzaldeido

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 80
 ID : Pyrazine (CAS) \$\$ Piazine \$\$ p-Diazine \$\$ Paradia
 zine \$\$ 1,4-Diazine \$\$ 1,4-Diazabenzene

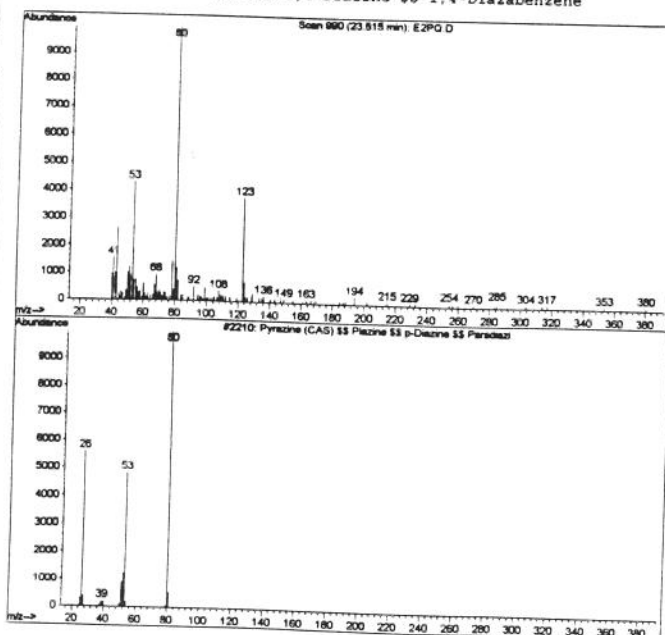


Figura 5C.36. pirazina

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 72
 ID : Acetamide (CAS) \$\$ Ethanamide \$\$ Acetic acid amid
 e \$\$ Methanecarboxamide \$\$ Acetimidic acid \$\$ ace
 tylamine \$\$ CH3CONH2 \$\$ NCI-C02108

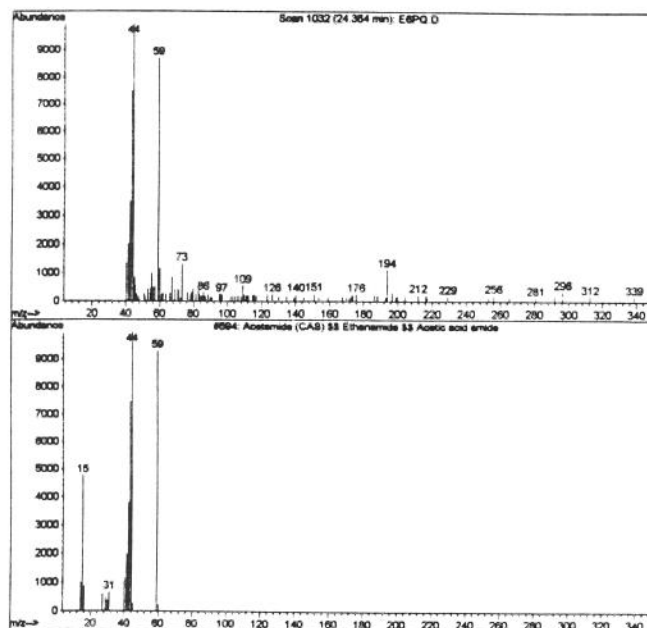


Figura 5C.37. acetamida

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 95
 ID : CORYLONE \$\$ 2-HYDROXY-3-METHYL-2-CYCLOPENTEN-1-ON
 E

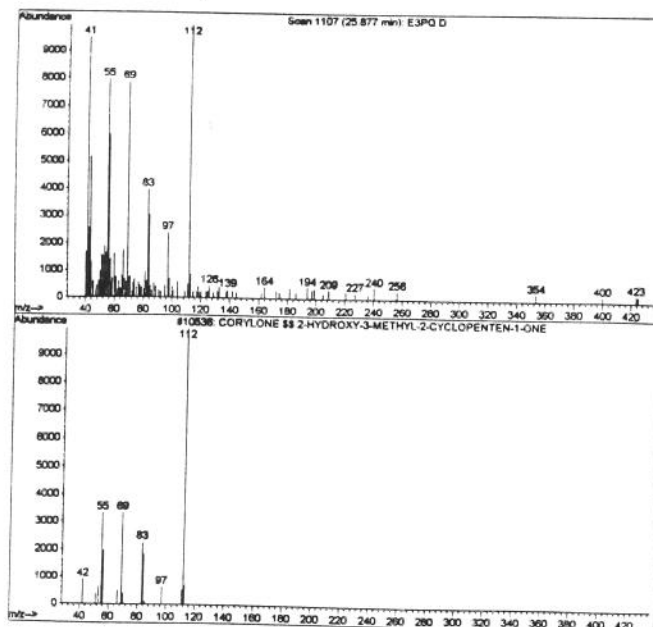


Figura 5C.38. 2-hidroxi-3metil, 2-ciclopent-1-ona

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 91
ID : 3-ETHYLACETOPHENONE

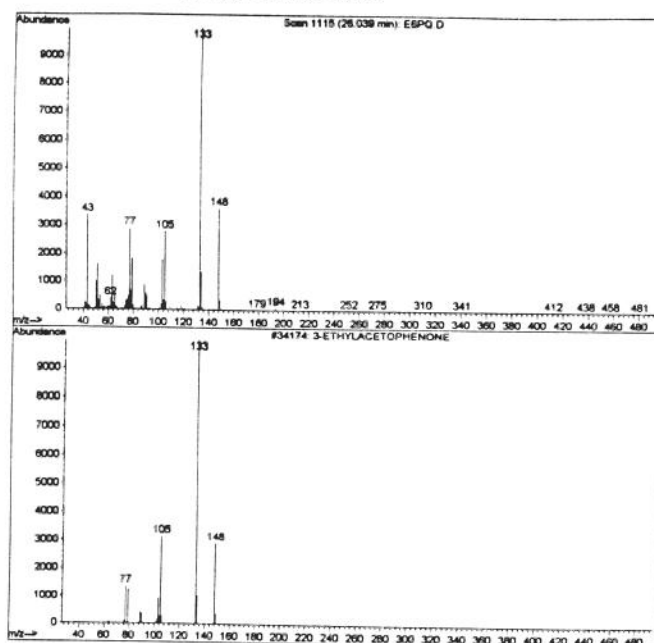


Figura 5C.39. 3-etilacetofenona

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 53
ID : 1H-Pyrrole, 1-(2-furanylmethyl)- (CAS) 55 1-(2-FURURYL)PYRROLE 55 1-(2-Furanylmethyl)-1H-pyrrole 55 1-Furfurylpyrrole 55 N-Furfuryl

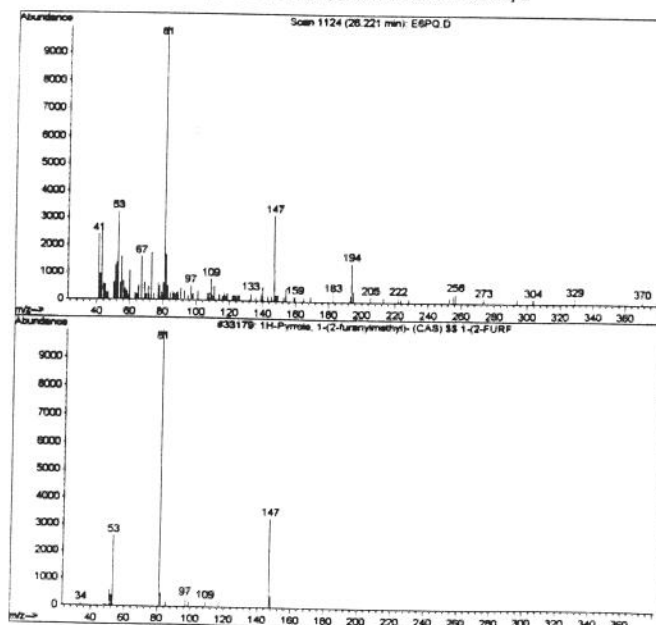


Figura 5C.40. 1-furfurilpirrol

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 94
ID : 4-ETHYLACETOPHENONE

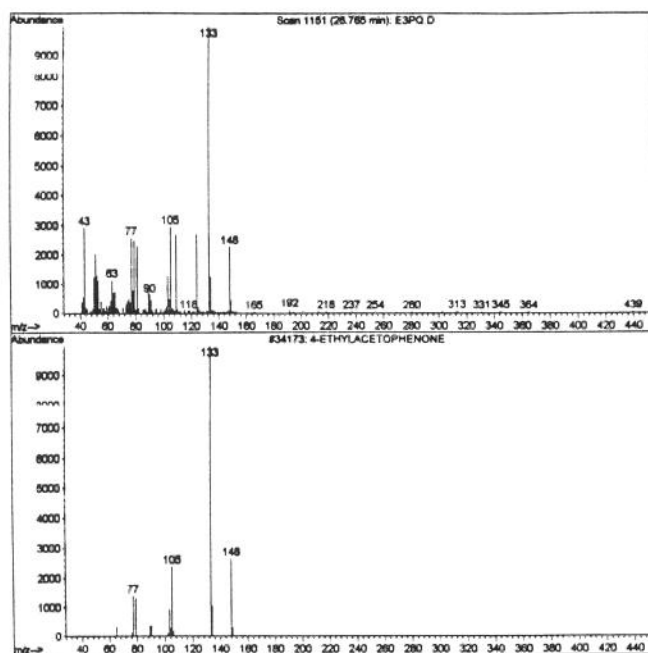


Figura 5C.41. 4-ethylacetofenona

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 93
ID : maltol

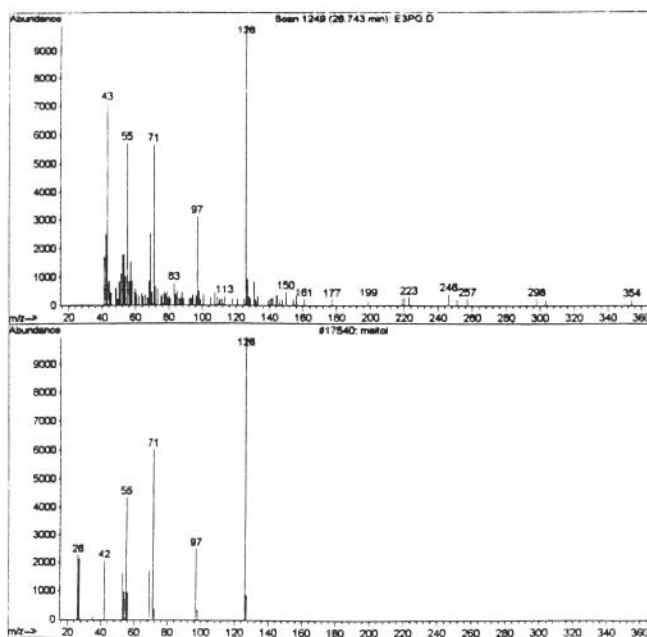


Figura 5C.42. Maltol

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 91
 ID : Ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)- (CAS) \$ 2-Acetylpyrrole \$ Methyl pyrrol-2-yl ketone \$ Ketone, methyl pyrrol-2-yl \$ Pyrrole-b-methyl

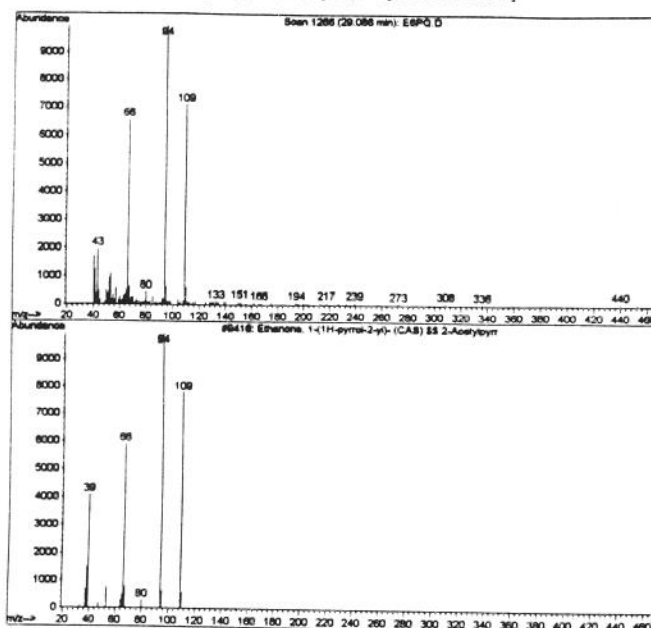


Figura 5C.43. 1-(1H-pirrol-2-il)etanona

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 70
 ID : 3,4-Diethylphenol \$ Phenol, 3,4-diethyl-

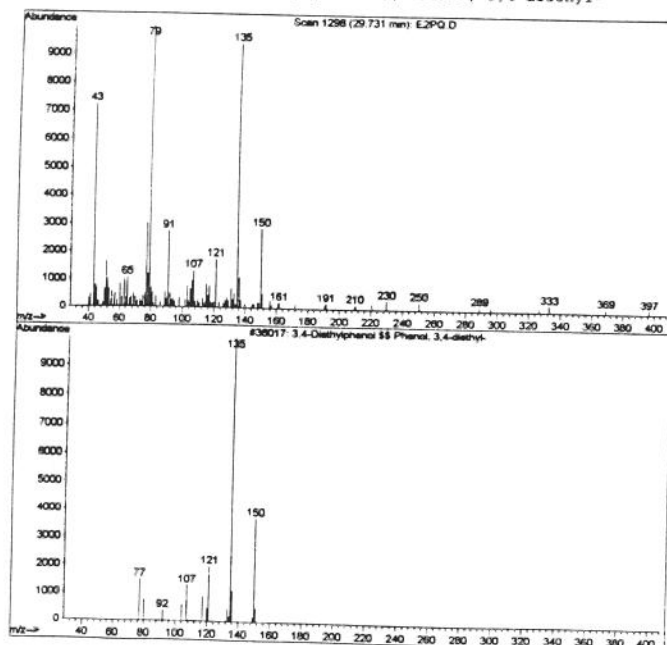


Figura 5C.44. 3, 4-dietilfenol

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 53
ID : 2-PYRROLIDINONE

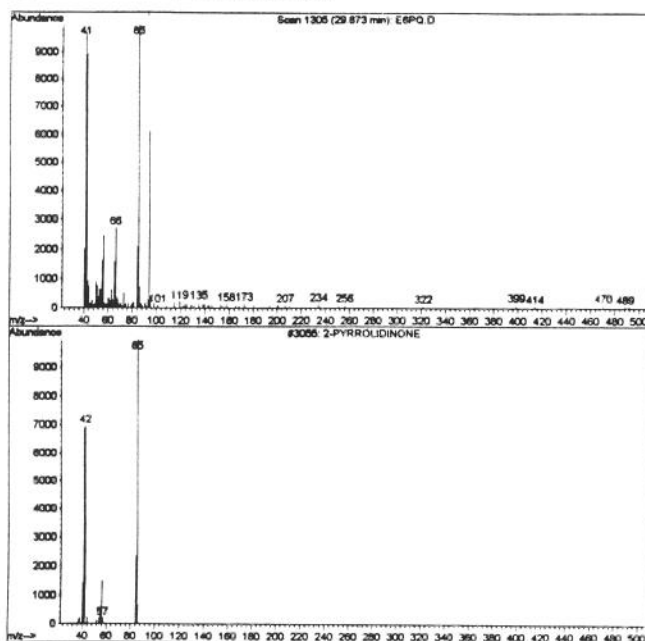


Figura 5C.45. 2-pirrolidinona

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 90
ID : 1H-Pyrrole-2-carboxaldehyde (CAS) \$ 2-Formylpyrrole \$ Pyrrole-2-aldehyde \$ Pyrrole-2-carboxaldehyde \$ 2-Pyrrolylcarboxaldehyde \$

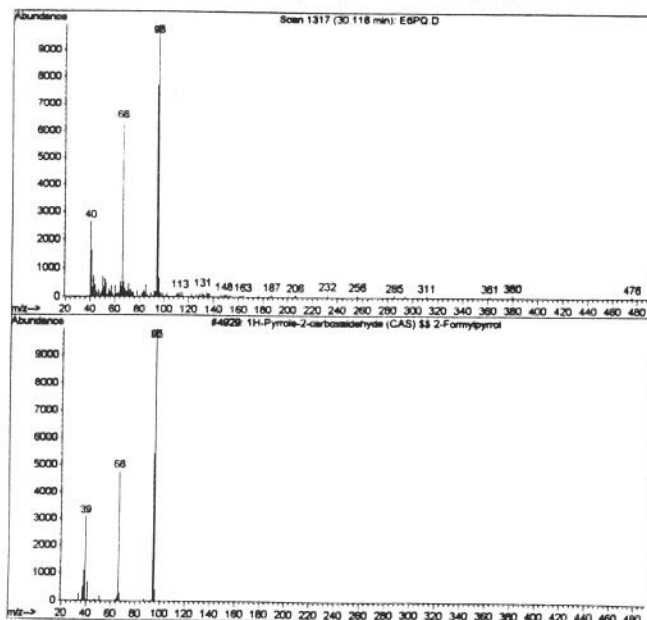


Figura 5C.46. 1H-pirrol-2-carboxaldeido

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 72
 ID : 2,5-DIMETHYL-4-HYDROXY-3(2H)-FURANONE \$\$ 3-FURANO
 NE, 2,3-DIHYDRO-4-HYDROXY-2,5-DIMETHYL- \$\$ Furane
 ol \$\$ 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)

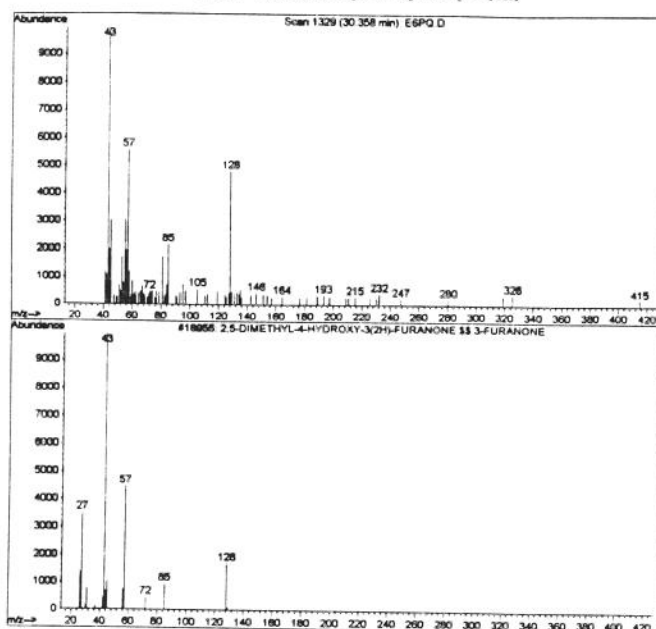


Figura 5C.47. 2, 5-dimetil-4-hidroxi-3(2H) furanona

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 47
 ID : Cyclopentanol (CAS) \$\$ Hydroxycyclopentane \$\$ Cyc
 lopentyl alcohol \$\$ UN 2244

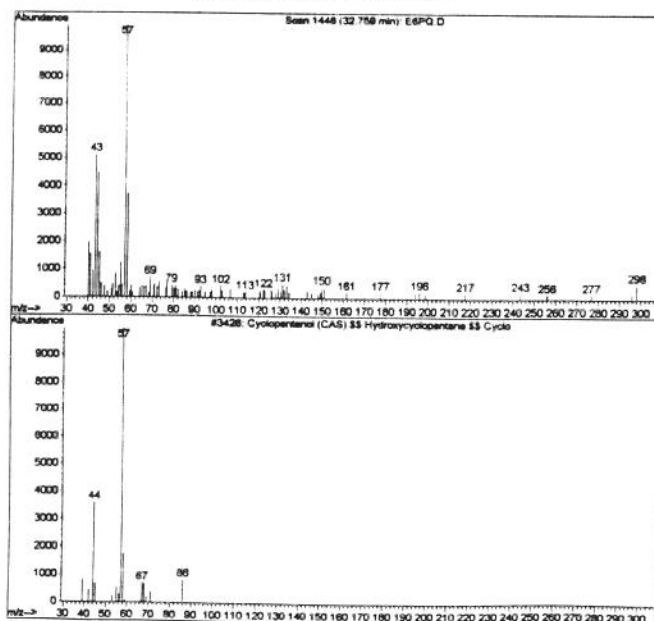


Figura 5C.48. ciclopentanol

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 93
 ID : 4-vinyl-2-methoxy-phenol

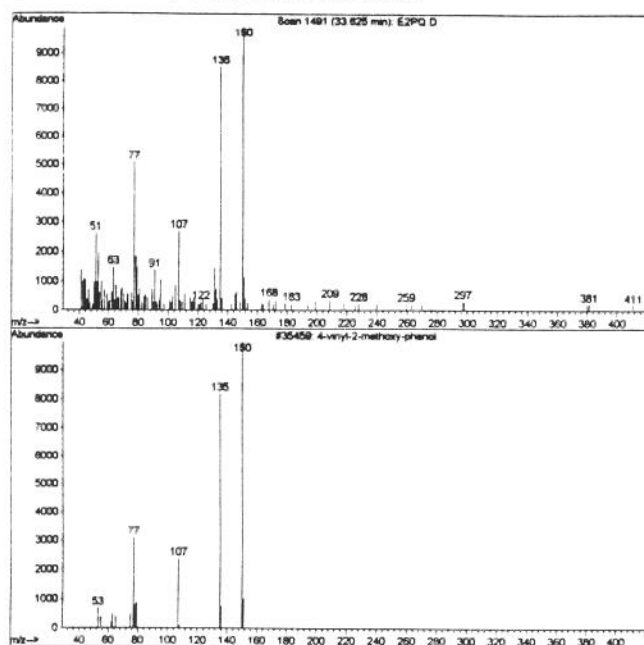


Figura 5C.49. 4-vinil-guaiacol

ANEXO 6A

Cálculo da Densidade

A densidade do CO₂ foi calculada pelo uso da equação propostas por HUANG et al. (1985) com auxílio de um programa computacional desenvolvido por Silva (1999) que mostra a alta precisão desta equação no cálculo da densidade na faixa de temperatura de 216 a 423 K e pressão até 310,3 MPa, com objetivo de uso em condições supercríticas.

A equação para o cálculo da densidade do CO₂ é mostrada a seguir.

$$Z = \frac{P}{\rho RT}$$

$$= 1 + b_2 \rho_r + b_3 \rho_r^2 + b_4 \rho_r^3 + b_5 \rho_r^4 + b_6 \rho_r^5 + b_7 \rho_r^2 \exp(-c_{21} \rho_r^2) +$$

$$b_8 \rho_r^4 \exp(-c_{21} \rho_r^2) + c_{22} \exp(-c_{27} (\Delta T)^2) +$$

$$c_{23} (\Delta \rho / \rho_r) \exp(-c_{25} (\Delta \rho)^2 - c_{27} (\Delta T)^2) +$$

$$c_{24} (\Delta \rho / \rho_r) \exp(-c_{26} (\Delta \rho)^2 - c_{27} (\Delta T)^2)$$

Onde as propriedades reduzidas são: $T_r = T/T_c$, $P_r = P/P_c$, $\rho_r = \rho/\rho_c$, $\Delta T = 1 - T_r$ e $\Delta \rho = 1 - 1/\rho_r$. As condições críticas do CO₂ são: $T_c = 304,19K$, $P_c = 7,36MPa$ e $\rho_c = 10,634kg\text{-mol}/m^3$. Os parâmetros b_2 , b_3 , ..., b_8 são funções da temperatura, mostrados a seguir.

$$b_2 = C_1 + \frac{C_2}{T_r} + \frac{C_3}{T_r^2} + \frac{C_4}{T_r^3} + \frac{C_5}{T_r^4} + \frac{C_6}{T_r^5}$$

$$b_3 = C_7 + \frac{C_8}{T_r} + \frac{C_9}{T_r^2}$$

$$b_4 = C_{10} + \frac{C_{11}}{T_r}$$

$$b_5 = C_{12} + \frac{C_{13}}{T_r}$$

$$b_6 = \frac{C_{14}}{T_r}$$

$$b_7 = \frac{C_{15}}{T_r^3} + \frac{C_{16}}{T_r^4} + \frac{C_{17}}{T_r^5}$$

$$b_8 = \frac{C_{18}}{T_r^3} + \frac{C_{19}}{T_r^4} + \frac{C_{20}}{T_r^5}$$

As constantes C_i , com $i = 1, 2, \dots, 27$ são mostradas na Tabela 6A1.

Tabela 6A.1. Constantes C_i para estimação da densidade do CO_2 .

i	C_i	i	C_i	i	C_i
1	0,376194	10	0,216124	19	-3,047110
2	0,118836	11	-0,583148	20	2,323160
3	-3,043790	12	$0,119747e^{-1}$	21	1,073790
4	2,274530	13	$0,537278e^{-1}$	22	$-0,599724e^{-4}$
5	-1,238630	14	$0,265216e^{-1}$	23	$0,885339e^{-4}$
6	0,250442	15	-2,794980	24	$0,316418e^{-2}$
7	-0,115350	16	5,623930	25	10,00
8	0,675104	17	-2,938310	26	50,00
9	0,198861	18	0,988759	27	80.000,00

APÊNDICE 6A

Espectros de massas referentes aos componentes do óleo aromático de café torrado escolhidos para representar a mistura multicomponentes.

Figura 6A.1. 2-metilpirazina

Figura 6A.2. álcool furfurílico

Figura 6A.3. 2, 5-dimetilpirazina

Figura 6A.4. γ -butirolactona

Figura 6A.5. acetato de furfurila

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 46
 ID : Pyrazine, methyl- (CAS) \$\$ Methylpyrazine \$\$ METH
 YL-1,4-DIAZINE \$\$ 2-Methylpyrazine \$\$ Pyrazine, 2
 -methyl-

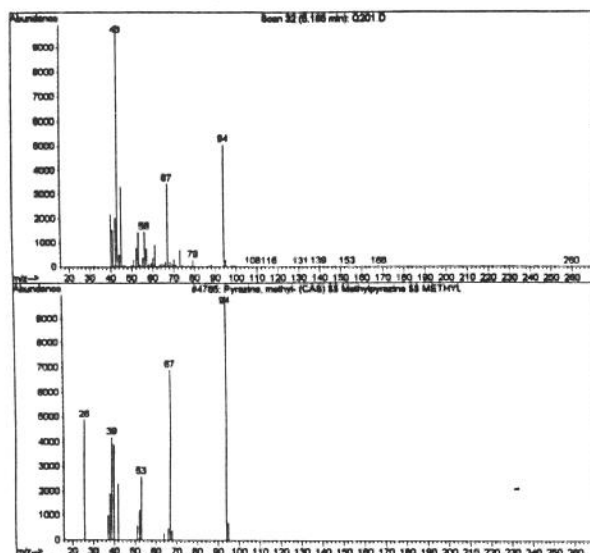


Figura 6A.1. 2-metilpirazina

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 93
 ID : 2-Furanmethanol (CAS) \$\$ Furfuryl alcohol \$\$ Furf
 uralcohol \$\$ Furyl alcohol \$\$ 2-Furylmethanol \$\$
 2-Furancarbinol \$\$ 2-Furylcarbinol

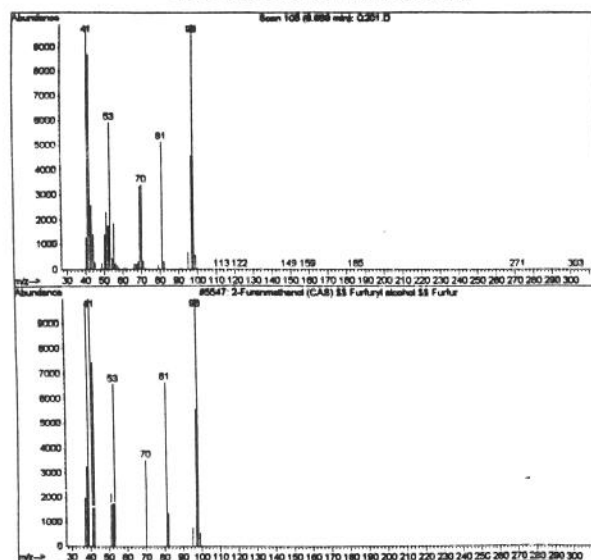


Figura 6A.2. álcool furfúrico

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 80
 ID : Pyrazine, 2,5-dimethyl- (CAS) 66 2,5-Dimethylpyra
 zine

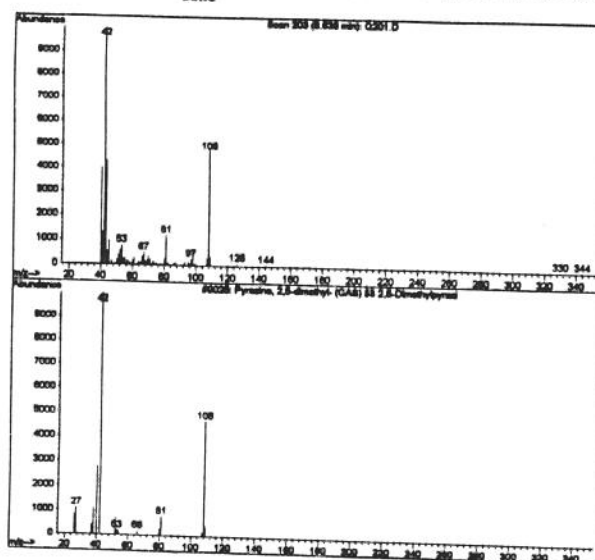


Figura 6A.3. 2,5-dimetilpirazina

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 80
 ID : GAMMA. BUTYROLACTONE 66 1,2-BUTANOLIDE

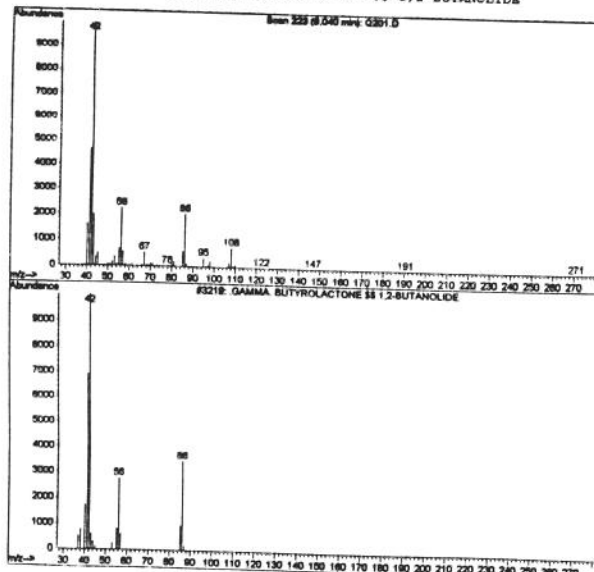
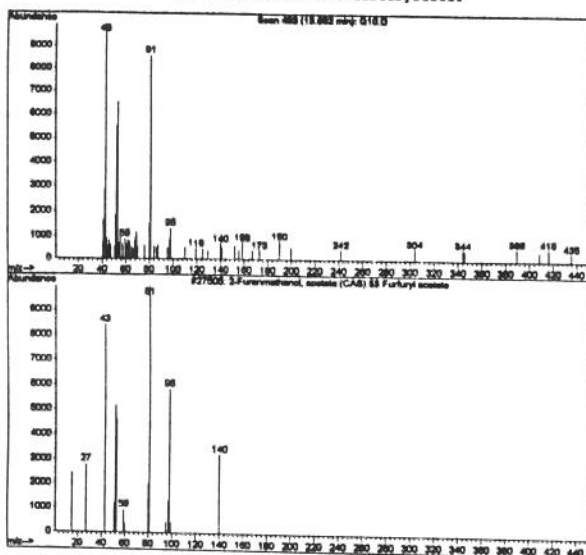


Figura 6A.4. γ -butirolactona

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
 Quality : 50
 ID : 2-Furanmethanol, acetate (CAS) 55 Furfuryl acetate
 e 55 2-Acetoxyethylfuran 55 Furfuryl alcohol, acetate 55 Acetic acid furfuryl ester



6A.5. acetato de furfurila

APÊNDICE 6B

Diagrama da Solubilidade em CO₂ supercrítico dos componentes escolhidos para representar a mistura multicomponentes.

Figura 6B.1. Diagrama da Solubilidade da 2-metilpirazina

Figura 6B.2. Diagrama da solubilidade do álcool furfurílico

Figura 6B.3. Diagrama da solubilidade da 2,5-dimetilpirazina

Figura 6B.4. Diagrama da solubilidade da γ -butirolactona

Figura 6B.5. Diagrama da solubilidade do acetato de furfurila

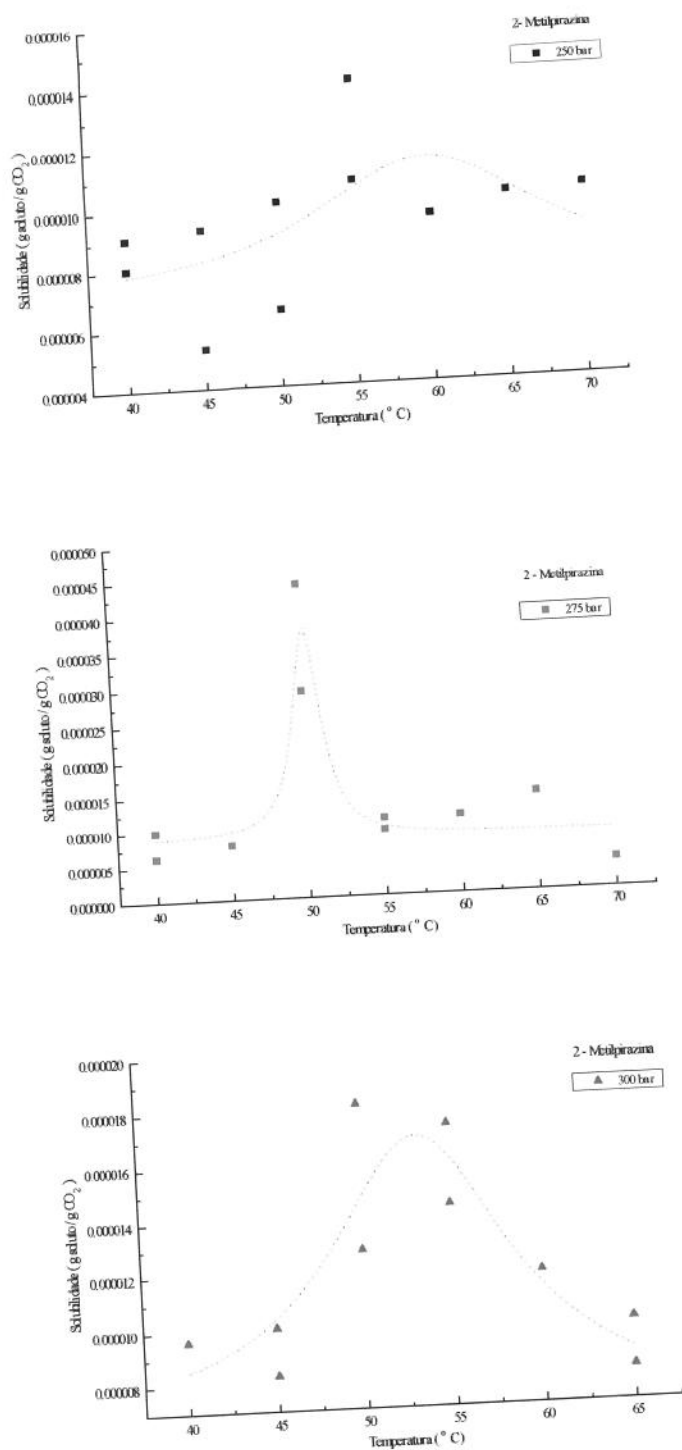


Figura 6B.1. Diagrama da solubilidade da 2-metilpirazina (Ajuste polinomial)

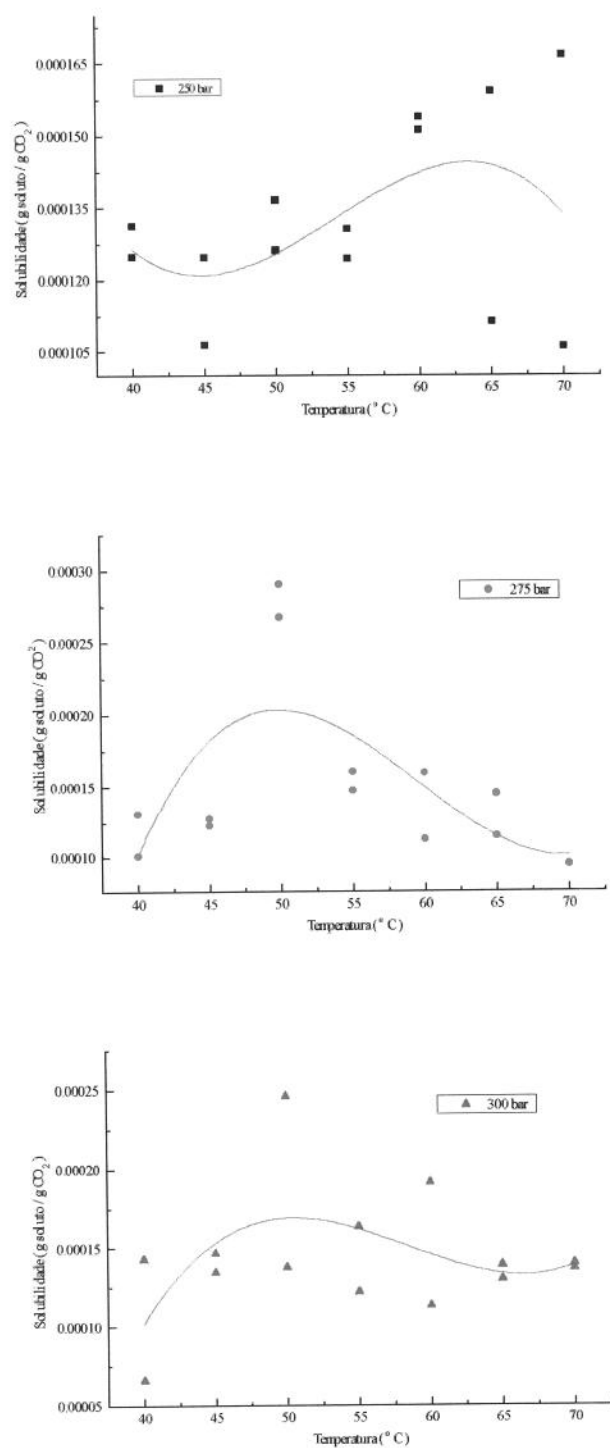


Figura 6B.2. Diagrama da solubilidade do álcool furfurílico (Ajuste polinomial)

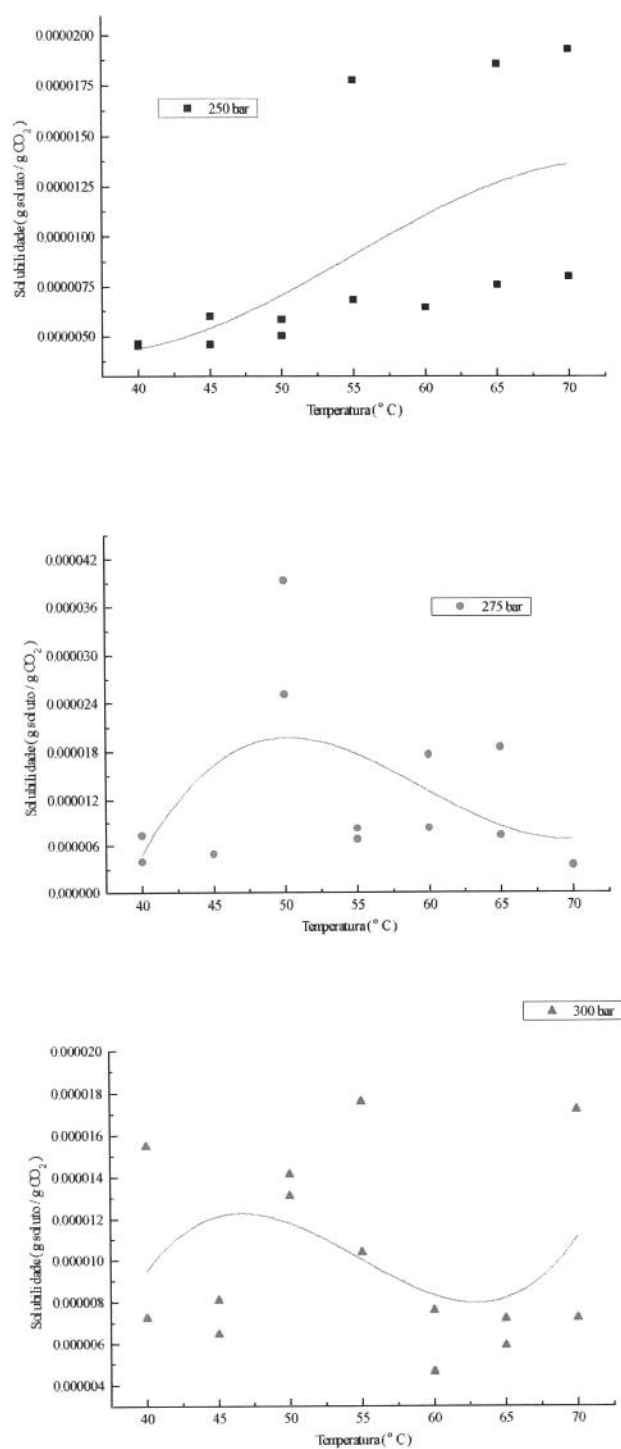


Figura 6B.3. Diagrama da solubilidade da 2,5-dimetilpirazina (Ajuste polinomial)

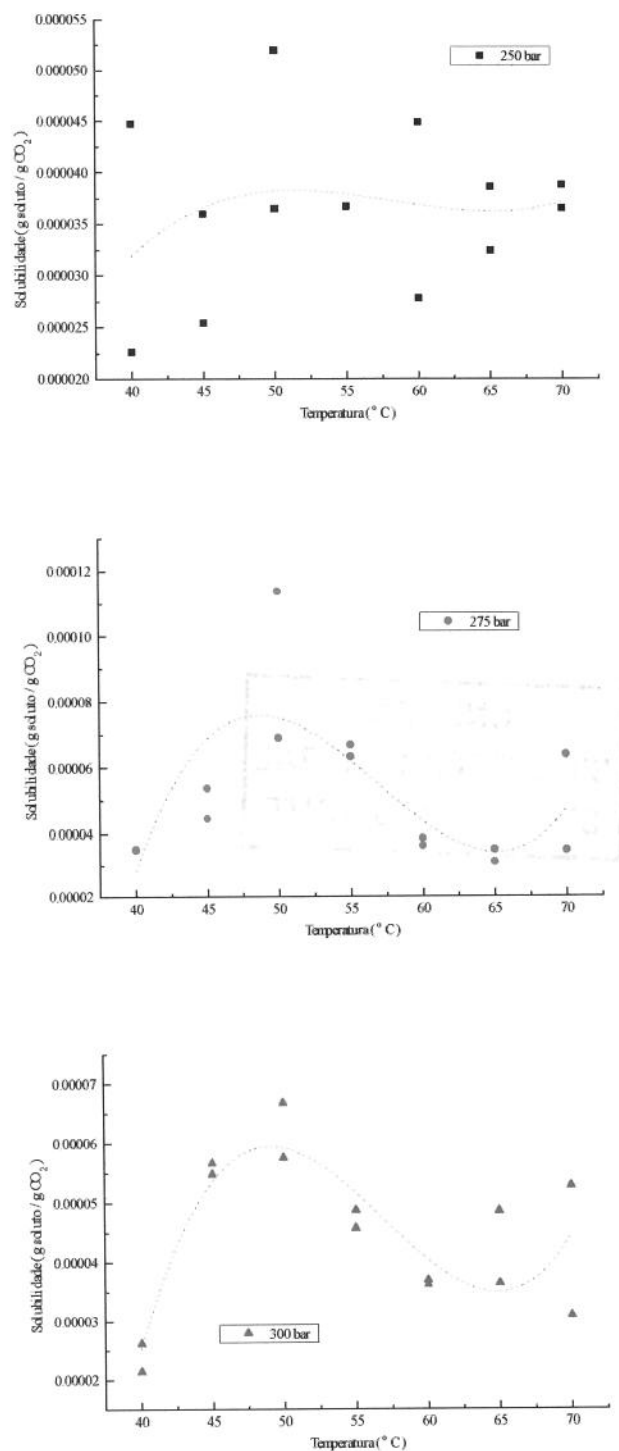


Figura 6B.4. Diagrama da solubilidade da γ -butirolactona (Ajuste polinomial)

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

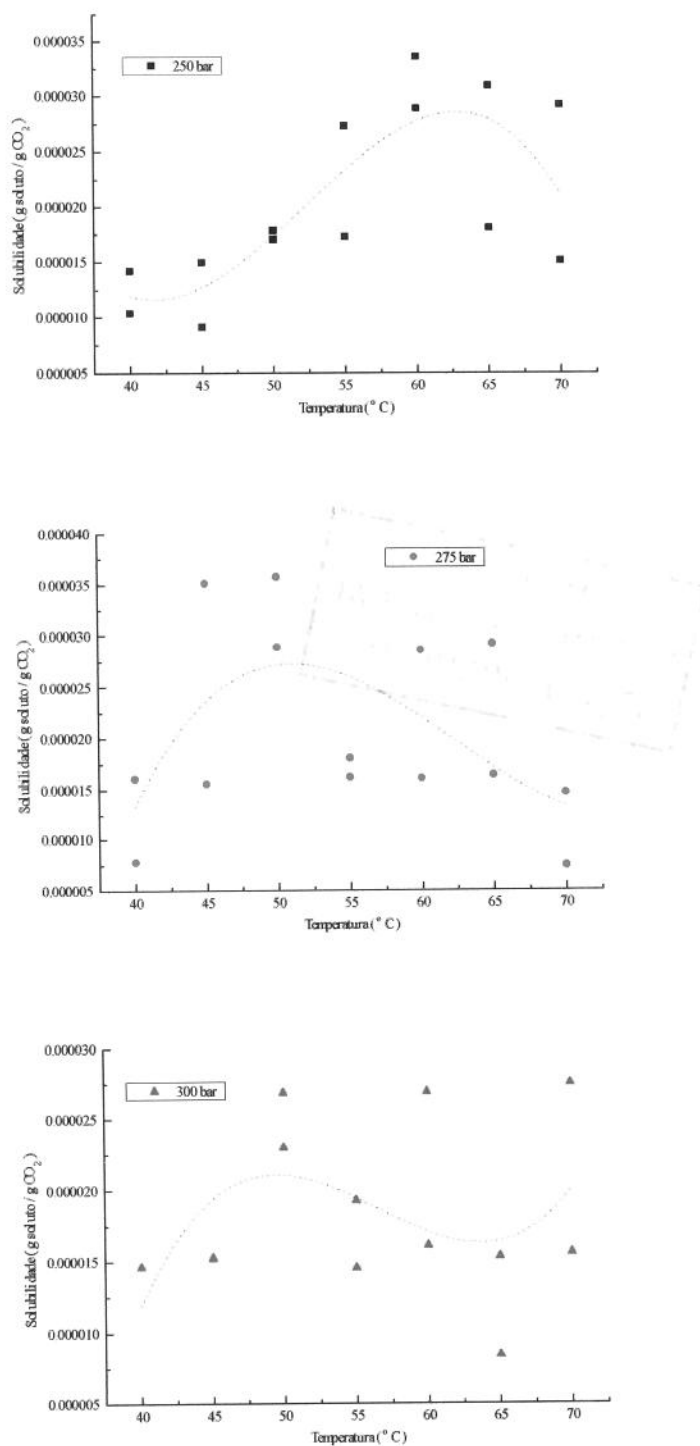


Figura 6B.5. Diagrama da solubilidade do acetato de furfurila (Ajuste polinomial)