

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

HEBER PELEG CORNELIO SANTIAGO

Medida da solubilidade de óleo de café verde (*Coffea arabica* L.) em dióxido de carbono supercrítico e modelagem termodinâmica

Pirassununga

2015

HEBER PELEG CORNELIO SANTIAGO

Medida da solubilidade de óleo de café verde (*Coffea arabica* L.) em dióxido de carbono supercrítico e modelagem termodinâmica

“ Versão corrigida ”

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências.

Área de Contratação: Ciências da Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Alessandra Lopes de Oliveira

Pirassununga

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Serviço de Biblioteca e Informação da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da
Universidade de São Paulo

C814m Cornelio-Santiago, Heber Peleg
Medida da solubilidade de óleo de café verde (*Coffea arábica* L.) em dióxido de carbono supercrítico e modelagem termodinâmica / Heber Peleg Cornelio Santiago. -- Pirassununga, 2015.
91 f.
Dissertação (Mestrado) -- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo. Departamento de Ciências Básicas.
Área de Concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos.
Orientadora: Profa. Dra. Alessandra Lopes de Oliveira.

1. Extração com fluido supercrítico
2. Café verde
3. Co₂
4. Propriedades físico-química
5. Triacilgliceróis
6. equilíbrio de fases. I. Título.

Este trabalho é dedicado a meu pai amado por sempre proteger-me, abençoar-me e não me desamparar na minha vida toda. A minha querida mãe Gloria Santiago Bustamante com todo meu amor e carinho pelo constante amor, conselhos sábios, pela ajuda moral e econômica para lograr meus objetivos. A meus irmãos (as) Judith, Christian e Katherin, pelo imenso amor, carinho, respeito e ajuda incondicional que todos os dias compartilham comigo. A minha namorada pela paciência, amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

A minha prezada orientadora Profa. Dra. Alessandra Lopes de Oliveira pela oportunidade de receber-me e incluir na família do LTAPPN, pelo carinho, conhecimentos compartilhados, constante orientação, pela paciência e compreensão na realização deste trabalho.

A todos os professores e funcionários da Faculdade de Zootecnia de Engenharia de Alimentos FZEA-USP que de alguma maneira contribuíram na minha formação acadêmica. Um agradecimento pessoal à Profa. Dra. Cintia Bernardo Gonçalves, que me ensinou o uso do programa Matlab para predizer triacilgliceróis.

Aos meus queridos amigos e colegas: Luciana, Nilson, Debora, Naila, Victor, Shakira, Franciele, Luisa, Pinguí, Walison, Julio, Santiago, José, Luís, Palmer, Beto, Che Gabriela, Kiupssi, Rocio, Gerardo, Roger obrigado pelos momentos de alegria, descontração e apoio.

Aos prezados técnicos *Fabinho, Keila, Marcelo e Carla* obrigada pelo apoio técnico prestado.

À PRONABEC por outorgar-me a bolsa de estudos.

RESUMO

Cornelio-Santiago, H. P. Medida da solubilidade de óleo de café verde (*Coffea arabica* L.) em dióxido de carbono supercrítico e modelagem termodinâmica. 2015. 91 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015.

O objetivo do presente estudo foi medir experimentalmente a solubilidade do óleo de café verde em dióxido de carbono supercrítico em condições preestabelecidas de pressão (P) e temperatura (T), e a partir dos dados experimentais estabelecer ajustes em modelos termodinâmicos que empregam a equação de estado (EDE) de Peng-Robinson com a regra de mistura clássica de van der Waals para predição do equilíbrio de fases. Foi obtido óleo a partir de grãos de café verde (*Coffea arabica*), cultivar (cv.) Catuaí Amarelo moído (d_m de 0,8409 mm) usando CO_2 supercrítico, nas condições de 40, 50, 60, 70, 80 °C e nas pressões de 300 e 350 bar. A solubilidade foi medida pelos métodos dinâmico e estático nas mesmas condições. Foi determinado o perfil de ácidos graxos por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) e, a partir destes resultados, a composição em triacilgliceróis (TAGs) foi estimada. Foram determinadas as propriedades físico-químicas dos TAGs pelo método de contribuição de grupos. Nas condições de P e T estudadas, os maiores rendimentos do óleo de grãos de café verde, 7,58% e 7,60%, foram obtidos nas condições de 70 °C e 300 bar e 80 °C e 350 bar, respectivamente. Normalmente o rendimento do óleo aumentou com o aumento da temperatura, com exceção das condições de 80 °C e 300 bar e 70 °C e 350 bar. O aumento do rendimento com a temperatura reflete nos dados experimentais da solubilidade (0,0099 a 0,026 g/g CO_2) que aumentou com a temperatura a 300 e 350 bar para o método estático e para o método dinâmico a 350 bar (0,0058 a 0,0065 g/g CO_2). Um comportamento distinto ocorreu com a medida de solubilidade pelo método dinâmico a 300 bar. Neste caso a solubilidade diminuiu com o aumento da temperatura. Para a maioria das condições de P e T estudadas, o comportamento da solubilidade foi semelhante em função destas variáveis, o mesmo para os métodos estático e dinâmico, no entanto com ordens de grandezas distintas. As condições de extração não influenciaram na composição dos ácidos graxos no óleo nem na predição dos TAGs presentes. Os TAGs apresentaram variações entre número de carbonos (C50 a C58). As propriedades físico-químicas dos seis principais TAGs presentes no óleo de grãos de café verde (PSL, PLL, PLP, PLO, PLA e POP), temperatura do ponto de ebulição normal (T_b), temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e fator acêntrico (ω) foram estimadas por métodos de contribuição de grupos. Estas variáveis são dados de entrada para a predição do equilíbrio de fases entre o óleo de grãos de café verde, representado

pela mistura dos seis TAGs em maior concentração neste óleo, e o CO₂ supercrítico. Os valores de T_b dos TAGs variaram de 821,52 a 844,50 K, os valores de T_c de 909,12 a 930,02 K, os valores de P_c de 5,0115 a 4,7221 bar e o ω de 1,5704 a 1,7452. Os dados de propriedades físicas e da solubilidade convertida em fração molar foram usados para prever os parâmetros de interação binária da regra de mistura clássica de van der Waals entre cada TAG e o CO₂ supercrítico, já que estes parâmetros também são dados de entrada para a modelagem termodinâmica que emprega a EDE de Peng-Robinson. No entanto, o programa não rodou, não sendo possível este cálculo, nem tão pouco a predição do equilíbrio de fases. Os dados experimentais da solubilidade do óleo de grãos de café verde em CO₂ supercrítico determinados pelos métodos estático e dinâmico indicou que aqueles determinados pelo método estático são mais precisos e confiáveis.

Palavra-Chave: Extração com fluido supercrítico, café verde, CO₂, propriedades físico-químicas, triacilgliceróis, equilíbrio de fases.

ABSTRACT

Cornelio-Santiago, H. P. Solubility of green coffee oil (*Coffea arabica* L.) in supercritical carbon dioxide and thermodynamic modeling. 2015. 91 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015.

The objective of this study was to experimentally measure the solubility of green coffee oil in supercritical carbon dioxide under predetermined pressure (P) and temperature (T) conditions and, from the experimental data, establish thermodynamic models that use the Peng-Robinson equation of state (EOS) and the classic mixing rule of van der Waals to predict phase equilibrium. The oil was obtained from ground green coffee beans (*Coffea Arabica* L.) cultivar (cv.) Yellow Catuaí (dm of 0.8409 mm) using supercritical CO₂ under temperatures of 40, 50, 60, 70 and 80 °C and pressures of 300 and 350 bar. The solubility was measured by dynamic and static methods under the same conditions. The fatty acid profile was determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) and, from these results, the composition of triacylglycerols (TAGs) was estimated. Physicochemical properties of TAGs were determined by the group contribution method. In the studied conditions of P and T, higher yields of green coffee beans oil, 7.58% and 7.60%, were obtained at 70 °C and 300 bar and 80 °C and 350 bar, respectively. Normally, the oil yield increased with increasing temperatures, except for the conditions of 80 °C and 300 bar and 70 °C and 350 bar. The increase of yield with temperature reflects in the experimental solubility data (from 0.0099 to 0.026 g/g CO₂), which, also increased with T at 300 and 350 bar for the static method and, for the dynamic method, at 350 bar (from 0.0058 to 0.0065 g/g CO₂). A different behavior occurred with the solubility measured by dynamic method at 300 bar. In this case, the solubility decreased with increasing temperature. For most of the P and T conditions studied, the solubility behavior was similar in function of these variables, the same for static and dynamic methods, but with different magnitude orders. The extraction conditions did not affect the composition of fatty acids in the oil and nor the TAGs prediction. The TAGs showed variations between carbon numbers (from C50 to C58). The physicochemical properties of the six major TAGs present in green coffee bean oil (PSL, PLL, PLP, PLO, PLA and POP), boiling temperature (T_b), critical temperature (T_c), critical pressure (P_c) and acentric factor (ω) were estimated by group contribution methods. These are input variables for the prediction for the phase equilibrium between the green coffee oil, represented by the mixture of the six TAGs in higher concentration in this oil, and supercritical CO₂. The T_b values of TAG ranged from 821.52 to 844.50 K, T_c values from 909.12 to 930.02 K, P_c values from 5.0115 to 4.7221 bar and ω from 1, 5704 to 1.7452. The

data of physical properties and solubility converted to mole fraction were used to predict the binary interaction parameters of the classic mixing rule of van der Waals between each TAG and supercritical CO₂, since these are also input parameters for the thermodynamic modeling that use Peng-Robinson EOS. However, the program did not run and this calculation was not possible, nor the prediction for the phase equilibrium. The experimental data on the solubility of the green coffee beans oil in supercritical CO₂ determined by static and dynamic methods indicated that those determined by the static method are more accurate and reliable.

Key words: Supercritical fluid extraction, green coffee, CO₂, physicochemical properties, triacylglycerols, phase equilibrium.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estado supercrítico para um componente puro.....	19
Figura 2. Comportamento da solubilidade de uma substância de baixa volatilidade (líquidos ou sólidos) num fluido subcrítico ($T < T_c$) ou um fluido supercrítico ($T > T_c$) como uma função da temperatura.	19
Figura 3. Identificação dos elementos num processo de extração com fluido supercrítico a partir de uma matriz vegetal.	20
Figura 4. Curva de extração global de uma matriz vegetal com fluido supercrítico	21
Figura 5. Grãos de café verde (<i>Coffea arabica</i> L.), cultivar (cv.), Catuaí Amarelo (A) e Café verde moído (B).....	34
Figura 6. Sistema de extração com CO ₂ supercrítico.....	37
Figura 7. Sistema de extração supercrítico Thar SFC.....	39
Figura 8. Reta tangente à curva de extração do óleo de grãos de café verde moído com CO ₂ supercrítico	40
Figura 9. Estrutura molecular dos triacilgliceróis (A) e triacilglicerol PLL - linoleioilpalmitoil linoleioilglicerol (B).....	46
Figura 10. Fluxograma descreve os passos do programa computacional ELV, para o cálculo do equilíbrio de fases.....	50
Figura 11. Cinéticas de extração supercrítica do óleo de grãos de café verde moído sob condição de temperatura e pressão constante, (A) 70°C e 200 bar (B) 70°C e 300 bar.....	53
Figura 12. Curva de extração do óleo de grãos de café verde moído com CO ₂ supercrítico A) à 300 bar e B) à 350 bar.....	56
Figura 13. Cinética de extração do óleo de grãos de café verde moído com CO ₂ supercrítico à 300 bar para 40 e 50°C (A) para 60 a 80°C (B).....	58
Figura 14. Cinética de extração do óleo de grãos de café verde moído com CO ₂ supercrítico à 300 e 350 bar para temperaturas de 40 °C (A), e 50°C (B).....	59
Figura 15. Cinética de extração do óleo de grãos de café verde moído com CO ₂ supercrítico à 300 e 350 bar para temperaturas de 60°C (A), e 70 °C (B) e 80 °C (C).	60
Figura 16. Solubilidade do óleo de grãos de café verde determinadas experimentalmente pelos métodos estático e dinâmico em função da temperatura à 300 bar.	65
Figura 17. Solubilidade do óleo de grãos de café verde determinadas experimentalmente pelos métodos estático e dinâmico em função da temperatura à 350 bar.	66
Figura A1. Cromatograma de ions totais (TIC) dos ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de café verde obtido por extração com CO ₂ supercrítico à 70 °C e 300 bar (ensaio 5)	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos grãos de café por tamanho de acordo com a dimensão dos orifícios circulares e oblongos das peneiras empregadas.....	33
Tabela 2. Planejamento experimental não aleatorizado para a determinação do rendimento global e a solubilidade do óleo de grãos de café verde em dióxido de carbono supercrítico	38
Tabela 3. Componentes do sistema estudado.....	48
Tabela 4. Porcentagem da umidade e matéria seca do café verde moído.....	51
Tabela 5. Quantidade de café verde moído retida em cada uma das peneiras.....	51
Tabela 6. Densidade aparente do café verde moído acondicionado no extrator de leito fixo	52
Tabela 7. Extrato obtido por extração a soxhlet de café verde moído.....	53
Tabela 8. Rendimento global calculado para as diferentes condições de extração com CO ₂ supercrítico do óleo dos grãos de café verde.....	55
Tabela 9. Solubilidade do óleo de grãos de café verde em CO ₂ supercrítico obtidas experimentalmente pelo método dinâmico	62
Tabela 10. Testes preliminares para determinação de tempo de equilíbrio estático	63
Tabela 11. Solubilidade do óleo dos grãos de café verde em CO ₂ supercrítico obtidas experimentalmente pelo método estático.....	63
Tabela 12. Solubilidade do óleo dos grãos de café verde em CO ₂ supercrítico obtidas experimentalmente	64
Tabela 13. Composição em ácidos graxos do óleo de café verde obtido por extração com CO ₂ supercrítico sob a condição de 40, 60, 70 e 80 °C à 300 e 350 bar.....	68
Tabela 14. Composição estimada dos principais TAGs presentes no óleo de grãos de café verde	69
Tabela 15. Dados de contribuição de grupos de Joback e Reid (1987)	71
Tabela 16. Dados de contribuição de grupos de Somayajulu (1989).....	72
Tabela 17. Dados de contribuição de grupos de Han e Peng (1993).....	73
Tabela 18. Propriedades físico-químicas dos principais triacilgliceróis do óleo de café verde	74
Tabela 19. Temperatura crítica (T _c), pressão (P _c) e fator acêntrico (ω) dos TAGs e CO ₂ utilizados para os cálculos na modelagem termodinâmica.....	74
Tabela 20. Proporção dos principais TAGs presentes no óleo de grãos de café verde	75
Tabela 21. Solubilidade e fração molar na fase leve (y _i) dos triacilgliceróis majoritários do óleo de grãos de café em equilíbrio com o CO ₂ supercrítico no método estático	77
Tabela 22. Solubilidade e fração molar na fase leve (y _i) dos triacilgliceróis majoritários do óleo de grãos de café em equilíbrio com o CO ₂ supercrítico no método dinâmico	78

Tabela A1. Composição em ácidos graxos do óleo de café verde obtido por extração com CO₂ supercrítico sob a condição de 70 °C e 300 bar (ensaio 5)..... 91

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1. Café	16
2.1.1. Óleo de café	16
2.2. Fluido supercrítico	18
2.2.1. Extração com fluido supercrítico	19
2.2.1.1 Taxa de transferência de massa	20
2.3. Extração de óleo de café com fluido supercrítico.....	22
2.4. Modelagem termodinâmica	23
2.4.1. Equilíbrio de fases para sistemas a alta pressão.....	24
2.4.2. Equações de estado tipo van de Waals e regra de mistura	25
2.4.3. Métodos experimentais de medida do equilíbrio de fases a altas pressões.....	30
2.4.3.1. Método estático analítico	30
2.4.3.2. Método dinâmico.....	30
3. OBJETIVOS	32
3.1. Objetivo geral	32
3.2. Objetivos específicos.....	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1. Matéria -prima	33
4.2. Caracterização da matéria -prima.....	34
4.2.1. Determinação de umidade	34
4.2.2. Granulometria	35
4.2.3. Determinação da densidade real.....	35
4.2.4. Cálculo da densidade aparente e da porosidade do leito fixo.....	36
4.3. Extração por soxhlet.....	36
4.4. Sistema experimental de extração com CO ₂ supercrítico	37
4.4.1. Rendimento global	38
4.4.2. Cálculo experimental da solubilidade pelo método dinâmico	39
4.4.3. Cálculo experimental da solubilidade pelo método estático	40
4.5. Caracterização do óleo de grãos de café verde.....	42

4.5.1. Determinação de perfil de ácidos graxos	42
4.5.2. Determinação dos triacilgliceróis	43
4.6. Estimativa das propriedades físico-químicas	44
4.6.1. Temperatura do ponto d ebulição normal	44
4.6.2. Propriedades críticas	45
4.6.3. Fator acêntrico	46
4.7. Modelagem termodinâmica	47
4.7.1. Cálculo de equilíbrio de fases	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1. Caracterização da matéria -prima.....	51
5.2. Granulometria, densidade e porosidade do leito fixo	51
5.3. Extração por soxhlet.....	52
5.4. Sistema experimental de extração com CO ₂ supercrítico	53
5.4.1. Rendimento global	54
5.4.2. Cálculo experimental da solubilidade pelo método dinâmico	61
5.4.3. Cálculo experimental da solubilidade pelo método estático	62
5.5. Caracterização do óleo de café verde	67
5.5.1. Determinação de perfil de ácidos graxos	67
5.5.2. Determinação dos principais triacilgliceróis	69
5.5.3. Propriedades físico-químicas dos triacilgliceróis	70
5.6. Modelagem termodinâmica	75
5.6.1. Ajuste de parâmetros de interação binaria	75
6. CONCLUSÕES	79
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
9. APÊNDICE	89

1. INTRODUÇÃO

Na última década, nas indústrias farmacêuticas e alimentícias os produtos naturais têm sido as principais fontes de extratos brutos e ingredientes ativos (HARVERY, 2008; MISHRA; TIWARIE, 2011). Os óleos de sementes têm sido os mais utilizados na formulação de produtos, devido às suas propriedades físicas, nutricionais e funcionais. Os lipídios podem agir como emolientes, emulsificantes, transportadores, modificadores de viscosidade, ligantes e lubrificantes, em muitos destes produtos (DURÁN, 2011).

O café, reconhecido pelo seu aroma e sabor característico, é um dos produtos mais consumidos no mundo inteiro. Aproximadamente 60 países com climas tropicais e subtropicais produzem extensivamente as duas principais espécies comerciais de café, *Coffea arabica* (arábica) e *Coffea canephora* (robusta), que é para alguns deles o principal produto de exportação agrícola. O baixo conteúdo de cafeína e o aroma fino do café arábica o tornam a espécie mais importante, que representa 65% da produção mundial (VEIRA, 2008; LASHERMES; ANDRE; ETIENNE, 2008; ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012). O Brasil é o maior produtor e exportador deste produto e constitui o segundo maior mercado consumidor, sendo responsável por 32% do mercado internacional (ABIC, 2015; ICO, 2015). Estes dados são um indicativo de que o café ainda é um produto agrícola de expressiva importância comercial para o Brasil. Entretanto, o excesso da oferta mundial, além da demanda e a qualidade dos grãos, tem reduzido seu valor nas últimas décadas, o que incentiva o desenvolvimento de produtos derivados de café com maior valor agregado com intuito de diminuir esta tendência.

Por isso, alguns pesquisadores têm estudado o óleo de café verde com o objetivo de extrair e/ou isolar seus principais compostos funcionais empregando dióxido de carbono supercrítico (OLIVEIRA et al., 2001; ARAUJO; SANDI, 2006; DE AZEVEDO et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2009; CHARTIER et al., 2013; DE OLIVEIRA et al., 2014). A fração de principal interesse deste tipo de matéria-prima com propriedades funcionais é a lipídica, focando assim investigar seu isolamento e/ou extração de forma mais rentável e econômica (SANTOS et al., 2012). O conhecimento de algumas propriedades como a solubilidade e os valores implícitos no equilíbrio líquido-vapor dos óleos, é considerado necessário e importante para a modelagem e simulação de processos que envolvem estes produtos, como também para a criação de processos de separação (GUO; ZHAO ; LU, 1998).

O objetivo deste trabalho foi medir experimentalmente a solubilidade do óleo de café verde (*Coffea arabica* L.) em dióxido de carbono supercrítico em condições preestabelecidas de pressão (P) e temperatura (T). A partir dos dados experimentais, buscou-se ajustes em modelos termodinâmicos que empregam a equação de estado (EDE) de Peng-Robinson com a regra de mistura clássica de van der Waals para predição do equilíbrio de fases.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Café

O café é um dos principais produtos de exportação agrícola em mais 60 países e é uma cultura de subsistência para mais de 100 milhões de pessoas no mundo inteiro (VEIRA, 2008). A produção mundial de café comercial baseia-se em apenas as duas principais espécies, *Coffea arabica* (arábica, 65%) e *Coffea canephora* (robusta, 35%) (VEIRA, 2008; LASHERMES; ANDRE; ETIENNE, 2008; ICO, 2015). O Brasil é o maior produtor e exportador (49 Milhões de sacas/ano) de café verde, respondendo por aproximadamente 32% da produção mundial e constitui o segundo maior mercado consumidor (20 Milhões de sacas/ano), sendo o café arábica (Cultivares, Mundo Novo, Bourbon e Catuaí vermelho e Amarelo) responsável por 78% da produção nacional. (ABIC, 2015; ICO, 2015).

2.1.1 Óleo de café verde

Nas plantas, a maioria dos triacilgliceróis são líquidos a temperatura ambiente e são conhecidos como óleos vegetais (JUNQUEIRA; CARNEIRO, 2012).

O óleo, um dos maiores constituintes do café verde, está localizado no endosperma dos grãos e representa entre 7 a 17% da massa seca, e apenas uma pequena quantidade da cera é localizada na camada externa do grão. O óleo é composto principalmente de triacilgliceróis (TAGs) com ácidos graxos em proporções semelhantes aos encontrados nos óleos vegetais comestíveis comuns, e também é composto por esteróis, tocoferóis, e diterpenos da família cauranos (cafestol e caveol), encontrando-se estes diterpenos em proporção de até 19% do total de óleo (CLIFFORD, 1985; WILSON et al., 1997; SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006; ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012). O cafestol é encontrado tanto no café arábica quanto no robusta, e o caveol aparece em concentrações mais elevadas no arábica, enquanto apenas vestígios são detectados no robusta (KURZROCK; SPEER, 2001b; RUBAYIZA; MEURENS, 2005). Estes diterpenos são de interesse devido aos seus efeitos fisiológicos conhecidos sobre a saúde humana, tais como anticarcinogênico e antioxidante (URGERT et al., 1995; KURZROCK; SPEER, 2001a; SPEER; KÖLLINGSPEER, 2006).

Os principais componentes do óleo de café verde arábica são os triacilgliceróis (75,2%), ésteres de álcoois diterpênicos e ácidos graxos (18,5%), diterpenos livres (0,4), ésteres de esteroides e ácidos graxos (3,2%), esteróis livres (2,2%), tocoferóis (0,04-0,06%), fosfatídios (0,1-0,5%), cafeína (\approx 0,3 %) (FOLSTAR, 1985; KÖLLING-SPEER, 1999). O teor da matéria insaponificável no óleo de café é relativamente alto (de 9,0 a 14,4%) comparado com outros óleos vegetais que, em média, apresentam valores abaixo de 1%. Os principais ácidos graxos que compõem os triacilgliceróis são: ácido linoléico (43,1%), ácido palmítico (31,1%), ácido oléico (9,6%), ácido esteárico (9%), ácido araquídico (3%), ácido linolênico (1,8%) e ácido beenico (0,7%) (FOLSTAR, 1985; MARTIN et al., 2001; OLIVEIRA et al., 2006; DE OLIVEIRA et al., 2014; ROMANO et al., 2014).

A composição dos principais TAGs do óleo de café verde (*Coffea arabica* L.) obtidos por extração soxhlet com hexano e quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detector de índice de refração, foi LLL (6,11 %), PLLn (2,10%), OLL (3,85%), PLL (24,51%), OLO (1,35%), PLO + SLLn (14,73%), PPL (21,98%), POP (4,8 1%) e SOS (0,85%) (GONZÁLEZ et al., 2001). Onde L é a sigla do ácido graxo Linoleico, P do ácido Palmítico, Ln do ácido Linolênico, O do ácido Oleico, A do ácido araquídico e S do ácido esteárico.

A seguinte composição de TAG também foi reportada por Jham, Muller e Cecon (2008), em óleo obtido por extração soxhlet com o mesmo solvente a partir de misturas aleatórias de grãos de café (Catuaí Vermelho, *Coffea arabica* L.) e quantificados por HLPC com detector de índice de refração, sendo eles: LLL (5.84%), SLLn (2.04%), OLL (5.12%), PLL (29.76%), SLL+POL (14.68%), PPL+OOL (22.59%), ALL (5.04%), PSL+POO (10.90%) e PSO (3.69%).

De Azevedo et al. (2008) também reportou a composição de TAG de óleo de grãos de café verde (*Coffea arabica* L.) prensado, obtidos por extração e fracionamento com dióxido de carbono supercrítico e quantificados por HPLC com detector de índice de refração, sendo LLL (7.76%), PLLn (2,35%), OLL (5,84%), PLL (32,74%), OLO (1,56%), SLL+POL (19.53%), PPL (26, 74%), OOO (0,27%), POP (0,65%), OOS (1,77%) e SOS (0,79%).

Os métodos comuns para a extração do óleo de café verde incluem extração por prensagem mecânica ou com solventes (OLIVEIRA et al., 2005; ESQUIVEL; JIMENEZ, 2012). Industrialmente e especificamente para café, a tecnologia de extração supercrítica tem sido empregada para a descafeinização e para a extração do óleo de café torrado como fonte de aroma (OLIVEIRA et al., 2001). A fração relativamente grande de diterpenos, embora prejudique a sua utilização como um óleo vegetal comestível, pode também por este

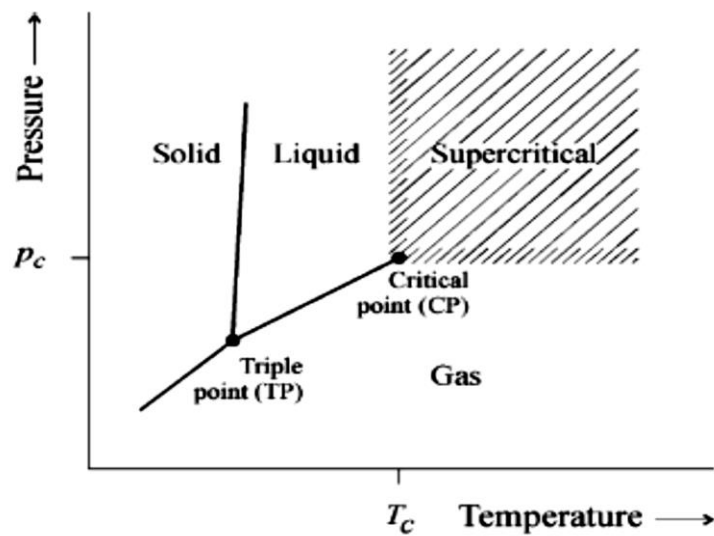
motivo, constituir alimentos funcionais ou medicamentos. O fracionamento por destilação molecular ou extração com CO₂ supercrítico são métodos potenciais para a obtenção do óleo de grãos de café verde para serem empregados com fins nutricionais, cosméticos e farmacêuticos (ESQUIVEL; JIMENEZ, 2012).

2.2. Fluido supercrítico

Fluidos supercríticos são solventes poderosos com propriedades únicas (BRENNECKE; ECKERT, 1989). Estes exibem propriedades físico-químicas entre um líquido e um gás (RIZVI et al., 1986) quando levados a pressão e temperatura acima do seu ponto crítico (Figuras 1 e 2) (BRUNNER, 2005). Embora a densidade de um fluido supercrítico seja semelhante à de um líquido e a sua viscosidade seja semelhante à de um gás, a sua difusividade é intermédia entre os dois estados. Assim, o estado de um fluido supercrítico tem sido definido como um estado no qual o líquido e gás são indistinguíveis uns dos outros, ou como um estado em que o fluido é compressível (ou seja, o comportamento semelhante a um gás), embora possuindo uma densidade semelhante de um líquido e, portanto, poder solvente semelhante (HERRERO; CIFUENTES; IBAÑEZ, 2006). Além disso, a propriedade que o torna particularmente atraente é a possibilidade da sua separação completa no final do processo, quando por exemplo, se trabalha com o CO₂ em estado supercrítico, este solvente ao final do processo, em condições de baixa pressão se torna gás e libera o extrato deixando-lhe livre de solvente (REVERCHON; ADAMI, 2006).

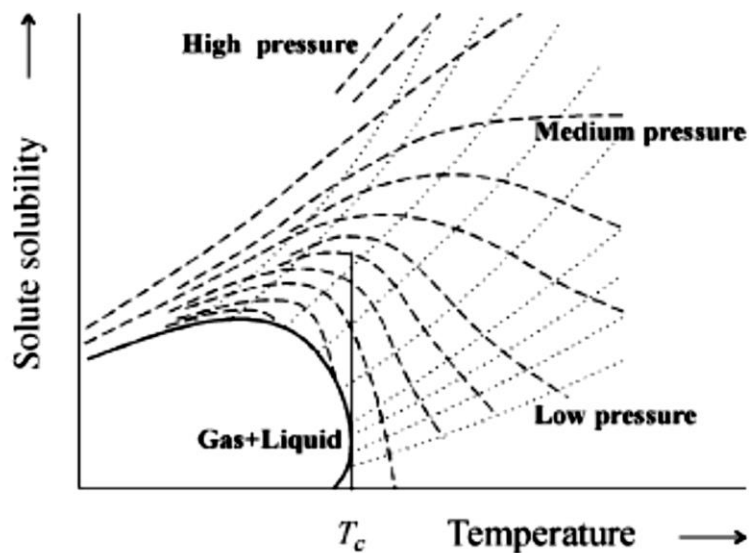
Quanto aos solventes, há uma vasta gama de compostos que podem ser usados como fluidos supercríticos. O dióxido de carbono (CO₂) é o mais amplamente utilizado por ser relativamente barato e possuir propriedades críticas (temperatura crítica 31,3 °C e pressão crítica 74 bar) simples de serem obtidas em aparelho industrial, e por ser um solvente não poluente e geralmente reconhecido como seguro para a saúde (GRAS) (REVERCHON; ADAMI, 2006).

Figura 1 - Estado supercrítico para um componente puro



Fonte: BRUNNER, 1994.

Figura 2 - Comportamento da solubilidade de uma substância de baixa volatilidade (líquidos ou sólidos) em um fluido subcrítico ($T < T_c$) ou um fluido supercrítico ($T > T_c$) como função da temperatura



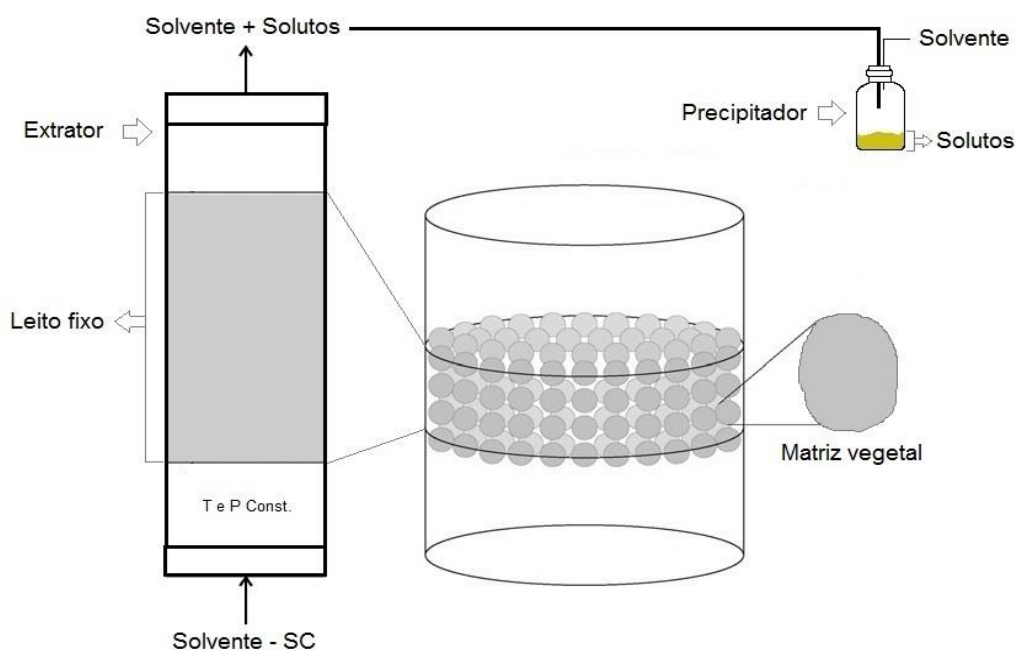
Fonte: BRUNNER, 1994.

2.2.1. Extração com fluido supercrítico

O processo de extração com fluido supercrítico (EFSC) ou extração supercrítica (ESC) a partir de uma matriz vegetal consiste em duas etapas, extração e separação do extrato

(Figura 3). Na extração, o solvente é alimentado no extrator e uniformemente distribuído na entrada do leito fixo por onde escoam dissolvendo os solutos extraíveis da matriz vegetal sob condições de temperatura e pressão constantes. Na separação, a mistura (solutos + solvente) deixa o extrator e passa pelo precipitador, onde finalmente os solutos são separados (BRUNNER, 2005). Durante a extração de componentes solúveis a partir de um produto natural, Brunner (1994) também observou que a matriz vegetal absorve o fluido supercrítico e outros solventes, os quais são adicionados para atuar sobre o processo de extração como modificadores de polaridade ou cossolventes. Como consequência, a estrutura celular dilata-se e a resistência ao transporte de solutos diminui. Em seguida os componentes solúveis são dissolvidos pelo fluido supercrítico. Os compostos dissolvidos são transportados para a superfície da matriz vegetal. Estes componentes, agora dissolvidos, formam a fase fluida e escoam para a saída do extrator. Algumas reações químicas podem ocorrer antes da solvatação.

Figura 3 - Identificação dos elementos em processo de EFSC a partir de uma matriz vegetal.



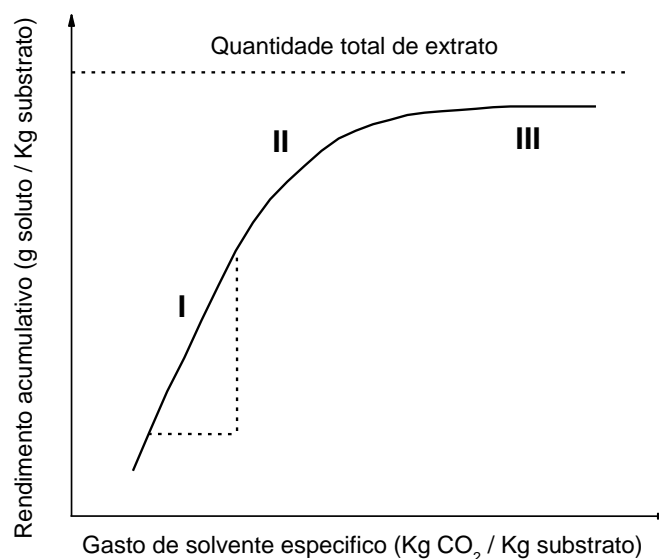
Fonte: Adaptado de Cabral (1993) e Del Valle e Urrego (2012).

2.2.1.1. Taxa de transferência de massa

A curva de extração global a partir de uma matriz vegetal com fluido supercrítico não é uma função linear do tempo. Em geral uma curva de extração global possui ou se divide em três zonas (Figura 4). Na zona I, chamada também de taxa de extração constante (*constant*

extraction rate – CER), a curva tem inclinação constante, a superfície externa da matriz vegetal é coberta por uma mistura de solutos facilmente acessíveis que podem ser extraídos ao mesmo tempo, A extração é limitada pela solubilidade dos solutos no dióxido de carbono supercrítico sob as condições do processo, e o que representa a denominada solubilidade "aparente" do extrato no dióxido de carbono supercrítico, onde o mecanismo dominante de transferência de massa é a convecção na fase do dióxido de carbono supercrítico. Na zona II ou taxa decrescente de extração (*Falling extraction rate - FER*), a inclinação da curva de extração global diminui continuamente porque não há solutos livres suficientes na superfície da matriz vegetal, existem restrições à transferência de massa no interior da matriz vegetal, e/ou existem restrições de equilíbrio para a liberação dos solutos a partir da matriz vegetal para a fase do dióxido de carbono supercrítico. Tanto a difusão dentro da matriz vegetal quanto a convecção na fase do dióxido de carbono supercrítico são importantes para a transferência de massa. E finalmente, na zona III, chamada de região difusional (*Diffusional region – DF*), a curva de extração global se aproxima a uma assíntota horizontal, onde a transferência de massa ocorre principalmente pela difusão na camada externa e no interior da matriz vegetal, sob a condição do processo. Em geral 50 a 90% do total do extrato é obtido na taxa constante de extração (CER) (MUKHOPADHYAY, 2000; FERREIRA; MEIRELES, 2002; QUISPE-CONDORI et al., 2005; MEZZOMO; MARTÍNEZ; FERREIRA, 2009; DEL VALLE; UREGO, 2012).

Figura 4. Curva de extração global de uma matriz vegetal com fluido supercrítico.



Fonte: adaptada de Del Valle e Urrego (2012) e De Melo, Silvestre e Silva (2014).

2.3. Extração de óleo de café com fluido supercrítico

Os processos de extração convencionais usados para obter óleos na indústria de alimentos têm muitas desvantagens, principalmente em relação às grandes quantidades de solvente tóxico utilizadas, à necessidade de uma operação específica para separar o extrato do solvente, e à presença de resíduos de solvente no produto final. Assim, muitas pesquisas foram realizadas a fim de desenvolver processos alternativos para extrair os lipídeos e superar os inconvenientes dos processos tradicionais. Neste âmbito, a extração com dióxido de carbono supercrítico apresenta grande potencial para ser aplicada na extração de óleos (MARTÍNEZ; AGUIAR, 2014). Este potencial é ainda maior quando se refere a alimentos funcionais, já que a demanda por produtos "naturais", obtidos através de tecnologias limpas e livres de solventes tóxicos tem aumentado progressivamente nos últimos anos (VERBEKE, 2005; MARTÍNEZ; AGUIAR, 2014).

De Oliveira et al. (2014) otimizaram o processo de EFSC para obter óleo de grãos café verde (*Coffea arabica* L., cultivar (cv.) Catuaí Amarelo) ricos nos diterpenos cafestol e caveol, utilizando um delineamento composto central rotacional. Os resultados mostraram que o maior teor de óleo foi obtido na condição de 90 °C e 300 bar. No estudo deste processo constatou-se que a pressão e temperatura, na faixa estudada, não influenciou a concentração dos diterpenos. No entanto, maiores concentrações de cafestol (50,2 g/kg) e caveol (63,8 g/kg) no óleo de café verde foram obtidas nas condições de 70 °C e 200 bar.

Albuquerque (2008) estudou a EFSC de matrizes vegetais oleaginosas determinado o rendimento global, a cinética de extração, a composição química e atividade antioxidante. O café verde (*Coffea arabica* L.) foi uma das matrizes vegetais utilizadas na forma de sementes trituradas, moídas e retidas em peneira de 16 mesh (diâmetro maior a 1 mm), 24 e 48 mesh (0,3 mm < diâmetro < 0,7 mm). Os extratos foram obtidos a 50 °C e 300 bar. Neste estudo as vazões de CO₂ foram de 12,36×10⁻⁵; 12,11×10⁻⁵ e 11,37×10⁻⁵ kg/s e a densidades aparentes específicas para as diferentes granulometrias foram de 612, 713 e 713 kg/m³ para as trituradas, moída 16 mesh e moída 24-48 mesh, respectivamente. Os resultados mostraram que os rendimentos globais em base seca foram 0,9 ± 0,2 %, 4 ± 2 % e 8 ± 1 %, para sementes quebradas, moídas de mesh 16 e moídas de 24-48 mesh, respectivamente. Isto mostrou que a granulometria das partículas teve influência no processo, já que rendimentos maiores foram obtidos quando partículas menores foram empregadas.

De Azevedo et al. (2008) estudaram o óleo de café verde (*Coffea arabica* L.) obtido por prensagem mecânica. No qual avaliaram os efeitos da pressão e temperatura no

processo de fracionamento deste óleo com CO₂ supercrítico. Os dados experimentais de solubilidade foram correlacionados com a equação de Chrastil (Chrastil, 1982). As extrações foram realizadas utilizando temperaturas (50 a 70 °C), pressões (152 a 352 bar), uma vazão padrão de CO₂ (1,8 g/min), e um aparelho de extração semi-contínuo. Os resultados mostraram que a composição de triacilgliceróis permaneceu quase inalterada em todas as frações, cafeína e vestígios de ácido clorogênico foram detectados nas primeiras frações, enquanto as ceras permaneceram no extrator. Os resultados também indicaram que um aumento na temperatura resulta num comportamento retrógrado (um diminuição pronunciada da solubilidade a medida que a temperatura aumenta) sobre a faixa de pressão de 152 a 317 bar. Para pressões maiores que 300 bar o comportamento da solubilidade de óleo de café foi aparentemente independente da temperatura, e uma boa correlação entre os dados de solubilidade de óleo de café verde foi obtida com a equação de Chrastil. A inexistência de alterações significativas na composição de triacilgliceróis no óleo coletado no processo de extração supercrítica indica que este processo foi ineficiente para fracionar os triacilgliceróis. Esta ineficiência pode ser atribuída à distribuição dos triacilgliceróis de semelhante peso molecular. TAGs de mesmo peso molecular têm aproximadamente a mesma volatilidade. Assim, é esperado que os TAGs contidos no óleo de café verde tenham a mesma solubilidade em CO₂ supercrítico.

Araújo e Sandi (2006) encontraram os níveis máximos e mínimos de diterpenos no óleo de grãos de café verde e torrado em temperaturas que variaram de 60 a 90 °C, pressões de 235 a 380 bar, teor de umidade de 9,98% no café verde e 2,4% no café torrado, diferentes granulometrias, com diâmetros de 0,297 a 0,35 mm; de 0,35 a 0,42 mm e 0,42 a 0,50 mm e vazão de CO₂ constante de 1,5 mL/min. Neste estudo, constataram que existe uma correlação inversa entre a quantidade de óleo extraído e os níveis de concentração de diterpenos. Maiores concentrações de cafestol e caveol foram encontradas no óleo extraído a partir de grãos de café verdes, a 70 °C e 253 bar (453,3 mg/100 g), que foi 48 % inferior à do óleo extraído com hexano por Soxhlet, enquanto no óleo extraído de grãos de café torrados a 70 °C e 371 bar, a redução de diterpenos foi de 71,2 %.

2.4. Modelagem termodinâmica

Dados experimentais de solubilidade de componentes em dióxido de carbono supercrítico podem ser submetidos à modelagem termodinâmica, que considera o equilíbrio de fases a altas pressões. Modelos de equações cúbicas de estado podem ser usados para

descrever o comportamento da solubilidade dos componentes puros e prever o comportamento de solubilidade de misturas multicomponentes (OLIVEIRA, 2007).

2.4.1. Equilíbrio de fases para sistemas a alta pressão

Dados de equilíbrio de fases são necessários para a interpretação de um processo prático de separação. Desta forma, existe na literatura científica uma série de medições experimentais de solubilidade e, conseqüentemente, a composição das fases em equilíbrio (GUO; ZHAO; LU, 1998).

Do ponto de vista termodinâmico, o equilíbrio de fases envolve situações na qual não ocorrem modificações macroscópicas no sistema em relação ao tempo. Para que uma mistura de “n” componentes nas fases $\alpha, \beta, \dots, \delta$, esteja em equilíbrio deverá ocorrer equilíbrio térmico, mecânico e de potencial químico entre as fases.

Na igualdade de potencial químico, o potencial químico de cada componente (i) deve possuir o mesmo valor em todas as fases do sistema ($\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\delta$) em equilíbrio térmico ($T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\delta$) e equilíbrio mecânico ($P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\delta$).

Onde: $i = 1, 2, \dots, n$ (componentes na mistura).

μ_i = potencial químico do componente “i”.

O equilíbrio de fases pode também ser expresso em termos da igualdade de fugacidade do componente (i) em todas as fases do sistema, como:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\delta$$

Em uma mistura com 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:

$$\ln \phi_i = \ln \left(\frac{f_i}{x_i P} \right) = \frac{1}{RT} \int (V_i - V_d) \partial P \quad [1]$$

Onde: ϕ_i é o coeficiente de fugacidade do componente i na mistura, x_i é a fração molar do componente i na mistura, V_i é o volume parcial molar do componente i na mistura e $V_d = RT/P$ é o volume molar do gás ideal.

O volume parcial molar (V_i) para uma mistura multicomponente com volume molar V_m pode ser escrito como (SZARAWARA; GAWDZIK, 1989):

$$V_i = \left(\frac{\partial V_m}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = V_m + \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_i} \right)_{T,P,x_{j \neq i}} - \sum_{j=1}^k x_j \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_{i \neq j}} \quad [2]$$

Onde:

$$V_m = \sum_{i=1}^k x_i V_i = f(T,P, x_1, \dots, x_k) \quad [3]$$

Para estimar o valor de V_i uma equação de estado pode ser empregada, e com isso calcula-se o valor do coeficiente de fugacidade (ϕ_i).

2.4.2. Equações de estado tipo van der Waals e regra de mistura

Equações de estado têm assumido um papel crescente no estudo dos estados de equilíbrio de fluidos e misturas de fluidos. Originalmente foram utilizadas principalmente para componentes puros, e posteriormente, têm se desenvolvido modificações para o cálculo do equilíbrio de fases líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-fluido supercrítico em misturas de diversos componentes não polares e polares (WEI; SADUS, 2000). Equações de estado são úteis e amplamente utilizadas para cálculos do equilíbrio líquido-vapor (ELV) para misturas de componentes não-polares e ligeiramente polares.

A modelagem termodinâmica que emprega EDE no estudo do equilíbrio de fases afirma que o comportamento P-V-T dos gases ideais pode ser dado com bastante precisão pela seguinte relação (Equação [4]).

$$PV = RT \quad [4]$$

Onde: V é volume molar.

O uso desta equação propicia uma boa aproximação para o estudo do comportamento de gases a baixas densidades. No entanto, para gases com densidades elevadas esta relação (Equação [4]) não é suficiente para o estudo do equilíbrio de fases. O afastamento do comportamento ideal dos gases densos pode ser estudado pelo fator de compressibilidade (Z) (Equação [5]).

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad [5]$$

Onde $Z = 1$ para gases ideais.

Considerando 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. O desvio de Z em relação à unidade indica que há forças de interação intermoleculares, e que elas devem ser consideradas.

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 EDE capaz de descrever qualitativamente o comportamento de gases e de líquidos foi proposta por van der Waals, em 1873 (Equação [6]).

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad [6]$$

Onde o parâmetro “a” relaciona-se com a força de atração intermolecular e o parâmetro “b” com o volume das moléculas. Os parâmetros “a” e “b” da equação [6] foram originalmente admitidos como independentes da temperatura e relacionados às propriedades críticas (Equações [7] e [8]).

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad [7]$$

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

Sendo obtidos a partir dos critérios de estabilidade no ponto crítico (Equação [9]).

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{P_c, T_c} = \left. \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right|_{P_c, T_c} = 0 \quad [9]$$

Redlich e Kwong (1949) propuseram a primeira equação de estado cúbica com alta aceitabilidade como ferramenta para os cálculos de fugacidade de fluidos não polares e para satisfazer as condições de contorno nos limites de alta e baixa densidade (Equações [10], [11] e [12])

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{T^{1/2}V(V-b)} \quad [10]$$

Onde:

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{P_c} \quad [11]$$

$$b = 0,0867 \frac{RT_c}{P_c} \quad [12]$$

$$Z_c = 1/3$$

O sucesso da equação Redlich-Kwong (RK) foi o ímpeto para muitas outras melhorias empíricas. Entretanto, a primeira fórmula que expressa a dependência do parâmetro “a” com a temperatura (Equação [13]), que obteve maior divulgação foi a simplificação proposta por Soave (1972).

$$\alpha^2 = 1 + K_m \left(1 - T_R^2 \right) \quad [13]$$

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

Soave (1972) fez com que a equação de estado 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 Soave-Redlich e Kwong (S-RK) com dois parâmetros foi definida como (Equação [14]):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad [14]$$

Onde:

$$a = 0,4274 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad [15]$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad [16]$$

$$a(T) = a(T_c)\alpha(T_R, \omega) \quad [17]$$

$$Z_c = 1/3$$

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

Peng e Robison (1976) compararam valores de Z_c experimentais com o valor de 1/3 das demais EDEs tipo van der Waals e observaram que o fator de compressibilidade destas equações era superestimado. Desta forma, modificaram o termo de atração, propondo a EDE Peng-Robison (P-R) com $Z_c = 0,307$ na forma (Equação [18]).

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad [18]$$

onde:

$$a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad [19]$$

$$b = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad [20]$$

$$\alpha^2 = 1 + K_m \left(1 - T_R^2 \right) \quad [21]$$

$$K_m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad [22]$$

$$Z_c = 0,307$$

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

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad [23]$$

onde:

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad [24]$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad [25]$$

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad [26]$$

A EDE P-R tem sido bastante utilizada para prever o equilíbrio líquido-vapor de misturas de componentes apolares.

O método mais amplamente usado para estender o uso das EDEs 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 (Equações 27, 28, 29 e 30).

$$a_m = \sum_i \sum_j a_{ij} x_i x_j \quad [27]$$

$$b_m = \sum_i \sum_j b_{ij} x_i x_j \quad [28]$$

onde:

$$a_{ij} = (1 - K_{a_{ij}}) (a_i a_j)^{\frac{1}{2}} \quad [29]$$

$$b_{ij} = (1 - K_{b_{ij}}) \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) \quad [30]$$

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.

Han, Lin e Chao (1988) examinaram o comportamento de sete equações de estado com regra de mistura clássica ao longo de uma ampla gama de temperaturas, pressões, e variedades moleculares para a predição de dados de equilíbrio líquido-vapor em cinco sistemas (misturas simétricas, misturas com hidrogênio, com metano, com dióxido de carbono e com nitrogênio). Das sete equações, cinco foram cúbicas (SOAVE, 1972; PENG; ROBINSON, 1976; KUBIC, 1982; HEYEN, 1983 e CCOR de KIM et al., 1986) e as duas restantes foram mais complexas (HCBKS de COX et al., 1971; STARLING; HAN, 1972 e COR de CHIEN et al., 1983). Os resultados mostraram que várias equações cúbicas, tais como Soave e Peng-Robinson, foram eficazes, e em muitos casos melhores do que as equações mais complexas.

A equação de Peng-Robinson é amplamente utilizada no estudo do equilíbrio de fases de processos industriais. A vantagem desta equação é que pode facilmente representar com precisão a relação entre temperatura, pressão e composição da fase em sistemas binários e multicomponentes (WEI; SADUS, 2000).

2.4.3. Métodos experimentais de medida do equilíbrio de fases a altas pressões

Os métodos experimentais para determinação de equilíbrio de fases para sistemas à altas pressões são classificadas em estático analítico ou sintético e dinâmico. No método estático, a matriz sólida é colocada dentro de um volume fechado e as condições de equilíbrio são obtidas. Estabelece-se um período para que o solvente fique em contato com o soluto e faz-se a medida da solubilidade. No método dinâmico, o solvente escoar pela matriz sólida e o soluto é coletado continuamente. O estudo do equilíbrio de fases dinâmico requer longos períodos de extração (BRUNNER, 1994; REVERCHON, 1997).

2.4.3.1. Método estático analítico

Este método é mais apropriado para sistemas com compostos pouco voláteis e com mais de dois componentes, e para a determinação da solubilidade de compostos de volatilidade muito baixa em fluidos comprimidos.

O procedimento de amostragem é uma operação crítica no método estático. Deste modo, a retirada das amostras deve ser feita de tal forma a não provocar perturbações expressivas no estado de equilíbrio. Para o método estático, erros na determinação experimental das concentrações no equilíbrio são comuns e podem ocorrer por separação insuficiente das fases dentro da célula e mudanças de composição durante o procedimento da amostragem (BRUNNER, 1994).

O equilíbrio de fases para extração supercrítica entre componentes de volatilidades diferentes e em temperaturas relativamente baixas favorecem o método estático, uma vez que a composição das fases é determinada diretamente pela amostragem e a dependência da concentração em relação à pressão é relativamente pequena. A principal vantagem do método estático é que, por amostragem, é possível determinar dados de equilíbrio de sistemas contendo um número ilimitado de componentes (BRUNNER, 2004).

2.4.3.2. Método dinâmico

Este método pode ser utilizado para determinar baixas concentrações na fase supercrítica, desde que o soluto possa ser acumulado depois da célula de equilíbrio para que possam ser determinadas, por exemplo, pesadas. Dados de equilíbrio podem ser

obtidos rapidamente, mas o estabelecimento do equilíbrio deve ser cuidadosamente observado durante os experimentos já que o fluxo do solvente é contínuo e as propriedades que definem o equilíbrio devem ser mantidas. O método dinâmico é melhor aplicado para sistemas binários, uma vez que, para sistemas multicomponentes, a composição da fase condensada muda com o tempo. Se aplicado para sistemas multicomponentes, a variação da composição na fase líquida deve ser levada em consideração (BRUNNER, 1994).

Os equipamentos experimentais utilizados neste método são, geralmente, constituídos de saturador ou célula de equilíbrio, contendo o soluto na fase estacionária. No caso dos produtos naturais, usa-se como saturador uma coluna recheada, ou seja, um extrator de leito fixo, no qual o leito é formado por o próprio produto natural contendo o soluto a ser extraído e uma das fases do sistema se desloca em relação a outra fase. Geralmente, o solvente é bombeado para dentro da célula extratora de modo a solubilizar o extrato que está presente na matriz sólida, sem reagir com esta e a transportar a mistura líquida para fora da célula. O tempo de residência do fluido na célula extratora deve ser devidamente ajustado, de modo que, ao sair da célula, se tenha uma solução saturada, ou seja, na qual a fase líquida esteja em equilíbrio como a fase estacionária. O eluente deixa o extrator, passando por uma válvula de expansão, na qual é despressurizado à pressão ambiente. Assim provoca a precipitação do soluto que é recolhido em coletores. Determina-se o perfil de concentrações da fase líquida na saída do extrator. Geralmente por métodos gravimétricos, para quantificar o soluto que posteriormente é analisado por métodos analíticos próprios para cada extrato. O solvente ou fluido que sofreu a expansão encontra-se na forma de gás e é quantificado em aparelhos como rotâmetros, medidores de vazão de gás ou totalizadores. Neste método, a composição de equilíbrio nas fases pesada ou sólida não pode ser medida, o que dificulta sua modelagem através de equações de estado pela falta dos dados experimentais da fase sólida. Outra limitação é a impossibilidade de se determinar quais e quantas fases coexistem no extrator e se definir o equilíbrio termodinâmico deste sistema. Para o projeto de sistemas tão complexos como os que usam produtos naturais, a definição do equilíbrio termodinâmico é ainda mais difícil. Pois existe a influência do soluto, nas fases sólida e líquida. Neste caso é comum o emprego de sistemas-modelos, como aqueles descritos por Sovová (1994); Reverchon et al. (2000); Reverchon e Marrone (2001) e Wu e Hou (2001). Nestes modelos usam-se informações que descrevem a transferência de massa de uma fase para a outra, de modo a ajustar os dados experimentais da melhor forma possível, usando as equações de balanço de massas envolvidas (RODRIGUES, 2001).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste projeto foi medir experimentalmente a solubilidade do óleo de café verde (*Coffea arabica* L.) em dióxido de carbono supercrítico em condições preestabelecidas de pressão (P) e temperatura (T). E, a partir dos dados experimentais, estabelecer ajustes em modelos termodinâmicos que empregam a EDE de Peng-Robinson com a regra de mistura clássica de van der Waals para predição do equilíbrio de fases.

3.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos desta pesquisa foram constituídos das seguintes etapas:

- Caracterização físico-química da matéria-prima;
- Determinação do rendimento global da extração de óleo de café verde obtido via EFSC em função da temperatura;
- Determinação da solubilidade de óleo de café verde em CO₂ supercrítico pelo método estático e dinâmico;
- Determinação do perfil de ácidos graxos e predição do perfil de triacilgliceróis na composição do óleo.
- Estimativa das propriedades físico-químicas dos principais TAGs presentes no óleo;
- Modelagem termodinâmica para a predição da solubilidade de misturas binárias (CO₂ - TAG) e multicomponentes (CO₂ - TAGs).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Matéria-prima

Os grãos de café verde (*Coffea arabica*), cultivar (cv.), Catuaí Amarelo, foram obtidos na região de Jaú, Torrinha e Dois Córregos, São Paulo/Brasil (22°25'34"S e 48°10'09"W, 802 metros acima do nível do mar e uma temperatura média de 22 °C). Estes grãos, com aspecto verde uniforme, foram classificados pelos próprios produtores. O laudo de classificação apresentado indicou a granulometria em porcentagem de grãos chato graúdo (grãos retidos nas peneiras com orifícios circulares de 18/64 e 17/64 avos de polegada, chamados também de peneiras 18 e 17), grãos chato médio (grãos retidos nas peneiras com orifícios circulares de 16/64 e 15/64 avos de polegada, chamados também de peneiras 16 e 15), grãos chato miúdo (grãos retido na peneira com orifícios circulares de 14/64 avos de polegada, chamado também de peneira 14), moca graúdo (grãos retidos nas peneiras com orifícios oblongos 13/64 x ¾, 12/64 x ¾ e 11/64 x ¾ de polegada, chamados também de peneiras 13, 12 e 11), moca médio (grãos retido na peneira com orifícios oblongos 10/64 x ¾ de polegada, chamado também de peneira 10) e moca miúdo (grãos retido na peneira com orifícios oblongos 9/64 x ¾ de polegada, chamado também de peneira 9) conforme recomendações de Brasil (2003), os quais são apresentados na Tabela 1. Ainda nessa classificação, os grãos de café verde apresentaram teor de umidade (TU) de 11,4% e tipo de café 6/7: grãos com 132 defeitos classificados de acordo com o percentual de defeitos intrínsecos (grãos preto, ardidos, verdes, quebrados, brocados, mal granados e conchas) e extrínsecos (coco, marinho, casca grande).

Tabela 1. Classificação dos grãos de café por tamanho de acordo com a dimensão dos orifícios circulares e oblongos das peneiras empregadas.

Peneira	Orifício		Porcentagem de grãos	
	(Polegada)	(mm)		
18	18/64*	7,1438	Chato graúdo	6%
17	17/64*	6.7469	Chato graúdo	16%
16	16/64*	6.3500	Chato médio	28%
15	15/64*	5.9531	Chato médio	22%
14	14/64*	5.5563	Chato miúdo	13%
13	13/64 x ¾**	5.1594	Moca graúdo	0%
Fundo plano		-	-	15%

Dados fornecidos pelos produtores.

* Indica o diâmetro do orifício.

**Indica a largura e o comprimento do orifício, respectivamente.

Os grãos de café verde (Figura 5A) foram secos ao sol pelos produtores. No entanto, visando manter a umidade uniforme das amostras, antes de serem submetidos aos experimentos de extração supercrítica e medida de solubilidade em CO₂ supercrítico, foram novamente secos em estufa de secagem com circulação/renovação de ar (MARCONI MA035/5, Piracicaba, BR) a 50 °C durante 48 horas. Estes grãos foram moídos (Figura 5B) em moinho de facas (MARCONI, Piracicaba, BR) e, foram armazenados à -20 °C em congelador *frost free* (BVR28GBBNA BRASTEMP, Santa Catarina, BR) até serem acondicionados no extrator cilíndrico para os experimentos.

Figura 5. Grãos de café verde (*Coffea arabica*), cultivar (cv.), Catuaí Amarelo (A) e Café verde moído (B)



(A)



(B)

4.2. Caracterização da matéria-prima

4.2.1. Determinação da umidade

O teor de umidade dos grãos foi determinado pelo método (ISO 6673, 1983), que consiste na perda de massa por secagem em estufa. Pesou-se 5 g de café verde moído em um cadinho de porcelana previamente tarado em balança analítica (SHIMADZU AUY220, Tokyo, JP). Utilizou-se uma estufa (FANEM, São Paulo, BR) regulada a 105 °C, na qual a amostra foi submetida ao processo de secagem durante 16 h, e depois foi esfriada num dessecador e pesada numa balança analítica (SHIMADZU AUY220, Tokyo, JP). O teor de umidade foi calculado utilizando a Equação [31].

$$\% \text{ Umidade} = 100 - \left[\frac{m_i - c}{m_i - c} \times 100 \right] \quad [31]$$

Onde: m_i : massa total antes do início da secagem (café verde moído mais cadinho de porcelana); m_f : massa total após as 16 h de secagem (café verde moído mais cadinho de porcelana); c : massa do cadinho de porcelana.

4.2.2. Granulometria

O diâmetro médio das partículas do café verde moído foi determinado pelo método (ASAE S319.3, 1997), empregando um jogo de sete peneiras da série padrão Tyler de tamanho 10 a 65 mesh e um agitador de peneiras tipo magnético (Bertel, Caieiras, BR), que ajudou a promover a suficiente distribuição granulométrica das partículas. A massa retida em cada peneira foi pesada em balança semi-analítica (AS 5500 Marte, São Paulo, BR) e o diâmetro médio das partículas foi calculado pela Equação [33].

$$d_{mg} = \log^{-1} \left[\frac{\sum_{i=1}^n (W_i \log D_i)}{\sum_{i=1}^n W_i} \right] \quad [33]$$

Onde, $D_i = (d_i \cdot d_{i+1})^{0,5}$ d_i : abertura nominal da i -ésima peneira (mm); d_{i+1} : abertura nominal da peneira maior que a i -ésima peneira (mm); w_i : massa do material retido na i -ésima peneira.

4.2.3. Determinação da densidade real

A densidade real ou massa específica do café verde moído foi determinada na Central Analítica - IQ/UNICAMP, utilizando-se um picnômetro gasoso (Quantachrome Ultrapyc 1200e, FL, EUA) e uma balança analítica (Quimis, modelo QI-AS, EUA). Este equipamento utiliza o gás hélio para medir o volume e a densidade real das partículas sólidas através da técnica de deslocamento de gás.

4.2.4. Cálculo da densidade aparente e da porosidade do leito fixo

A densidade aparente do leito de extração foi determinada empiricamente pela relação entre massa total do café verde moído acondicionado no extrator e o volume do extrator cilíndrico (300 cm³). A massa acondicionada no extrator foi pesada doze vezes em balança analítica (SHIMADZU AU220, Tokyo, JP) e a densidade aparente foi calculada para os doze ensaios.

A porosidade do leito foi determinada pela relação entre a densidade aparente e real utilizando a Equação [34].

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad [34]$$

Onde, ε é a porosidade do leito, ρ_a é a densidade aparente e ρ_r é a densidade real.

4.3. Extração por Soxhlet

A extração por Soxhlet foi realizada segundo o método 963.15 (AOAC, 1995), usando hexano (LABSYNTH, São Paulo, BR) como solvente. Para cada extração aproximadamente 5 g de café verde moído, seco em estufa (FANEM, São Paulo, BR) a 105 °C foram acondicionados em cartuchos de papel filtro e este foi inserido no extrator (UNIVIDROS, São Paulo, BR), 200 mL de solvente foi adicionado um balão de 250 mL e o sistema foi aquecido por uma manta de aquecimento até à ebulição (~69 °C). O refluxo foi mantido durante 9 h, depois o solvente foi evaporado em estufa (FANEM, São Paulo, BR) a 70°C, e o extrato recuperado foi resfriado em dessecador e devidamente pesado. A extração foi feita em triplicatas e o cálculo foi feito segundo a Equação [32].

$$\% \text{ Extrato} = \left[\frac{b_f - b_i}{m} \times 100 \right] \quad [32]$$

Onde: m: massa do café verde moído seco; b_i : massa do balão antes do início da extração; b_f : massa do balão mais o óleo extraído.

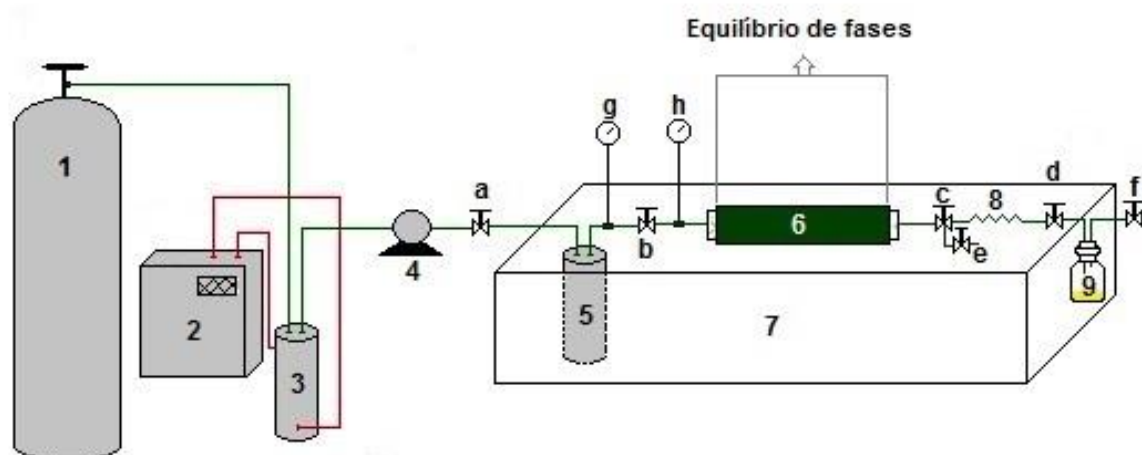
4.4. Sistema experimental de extração com CO₂ supercrítico

A extração e a medida de solubilidade em CO₂ supercrítico dos componentes presentes nos grãos de café verde moído foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Alta Pressão e Produtos Naturais (LTAPP) da FZEA, em dois equipamentos que operam a alta pressão (sistemas experimentais).

Um sistema de extração com CO₂ supercrítico montado no LTAPPN por Oliveira (2007) que opera até uma pressão máxima de 450 bar e temperatura de até 100 °C (Figura 6), o qual foi utilizado para a determinação da solubilidade em CO₂ supercrítico pelo método estático.

E outro sistema Thar SCF (Waters, Milford, EUA) que opera até uma pressão máxima de 500 bar, temperatura de até 120 °C e vazões de solvente de 5 g/min a 10 g/min. Embora este equipamento seja capaz de utilizar cossolvente no processo de extração, neste estudo utilizou-se somente o CO₂ supercrítico como solvente (Figura 7) para a determinação do rendimento global e da solubilidade em CO₂ supercrítico pelo método dinâmico.

Figura 6. Sistema de extração com CO₂ supercrítico



As condições experimentais para determinação destas medidas foram escolhidas com base no estudo feito por De Oliveira et al. (2014) e testes preliminares. As condições de P e T empregadas, tanto para as medidas de solubilidade pelo método estático como dinâmico, foram escolhidas com base na concentração de diterpenos (cafestol e caveol). O planejamento experimental (Tabela 2) indica as condições de pressão nas quais o óleo de

grãos de café verde ricos em diterpenos foi obtido (DE OLIVEIRA et al., 2014) para diferentes valores de temperatura.

Tabela 2. Planejamento experimental não aleatorizado para a determinação do rendimento global e a solubilidade do óleo de grãos de café verde em dióxido de carbono supercrítico.

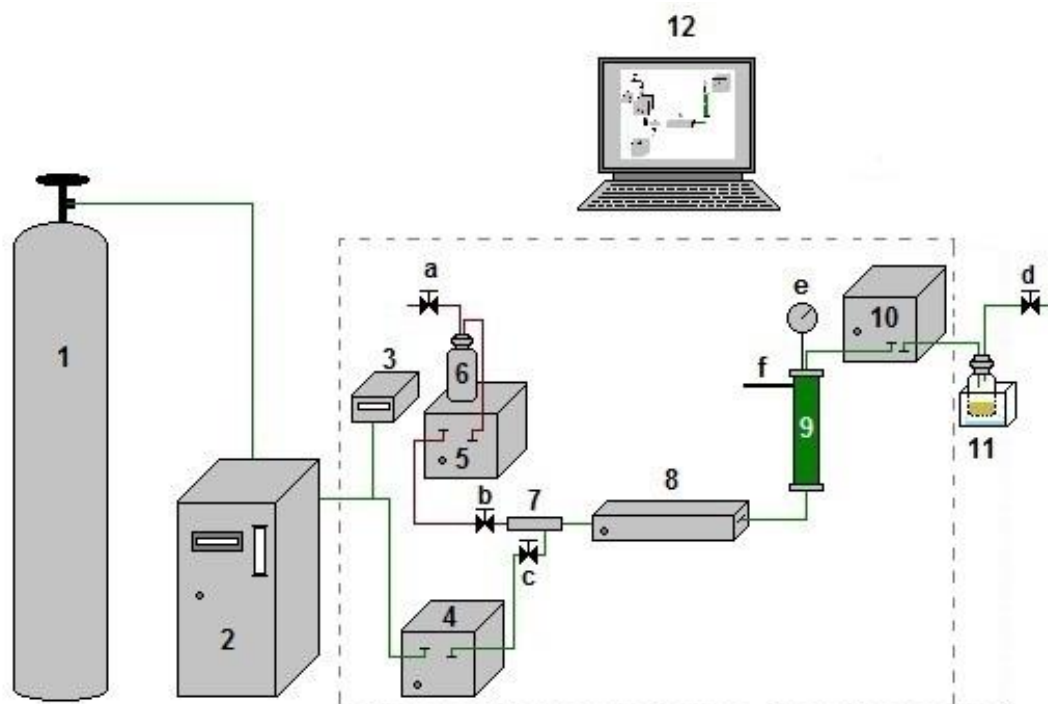
Ensaio	Pressão (bar)	Temperatura (°C)
1		40
2		50
3	300	60
4		70
5		80
6		40
7		50
8	350	60
9		70
10		80

4.4.1. Rendimento global

Na determinação do rendimento global, grãos de café verde moído ($80,02 \pm 0,02$ g) foi empacotado manualmente no extrator cilíndrico [9] (Figura 7) com capacidade 500 cm^3 . Durante o empacotamento foram colocadas esferas de vidro com 3 mm de diâmetro na entrada e saída do extrator para completar o volume total (300 cm^3). Um período estático de 20 min foi adotado em todos os ensaios para promover um maior contato entre o leito fixo (café verde moído empacotado) e o dióxido de carbono supercrítico. O tempo de extração foi de 9 h. Os extratos foram coletados em frascos de vidro. Após o término da extração a tubulação foi lavada internamente com álcool etílico anidro (Ciclo Farma, São Paulo, BR) para recuperar o extrato depositado nas paredes. O álcool etílico anidro foi evaporado na estufa (FANEM, São Paulo, BR) a 60°C e a massa também pesada. Os frascos contendo os extratos coletados foram pesados em balança analítica (SHIMADZU AU220, Tokyo, JP). O rendimento global (X_0) de cada ensaio foi calculado pela razão entre a massa do extrato (M_e) coletado durante toda a extração (9 h) e a massa de café verde moído utilizado (LF_{bs}) (base seca), como mostrado na Equação [35].

$$X_0 = \frac{M_e}{LF_{bs}} \times 100 \quad [35]$$

Figura 7. Sistema de extração supercrítica Thar SFC



4.4.2. Cálculo experimental da solubilidade pelo método dinâmico

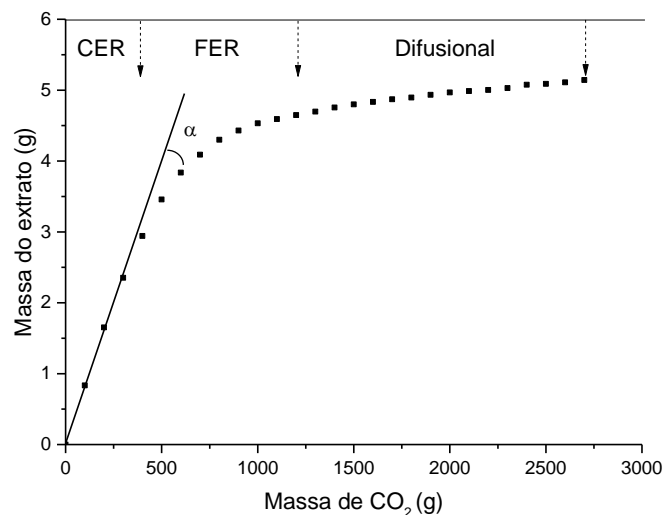
O processo de medida de solubilidade pelo método dinâmico consistiu em promover o contato entre a massa de café verde moído ($80,02 \pm 0,02$ g) e o dióxido de carbono supercrítico num extrator cilíndrico [9] (Figura 7) em condições estabelecidas de pressão e temperatura constante (Tabela 2). O café verde moído foi acondicionado com esferas de vidro de 3 mm de diâmetro na entrada e saída do extrator. O controle da vazão, pressão e temperatura no extrator foi feito através do software Thar SFC [12], que controla o regulador de pressão de retorno automático (ABRP) [10] e a bomba de alta pressão [4], mantendo constantes a vazão de 5 g de CO_2/min e a estabilidade da pressão. A quantidade de CO_2 supercrítico pode ainda ser monitorada no medidor de vazão [3] e a pressão no manômetro tipo Bourdon [e]. O software controla também o trocador de calor [8] mantendo a temperatura constante.

Nos ensaios, o ABPR [10] foi mantido fechado até que a temperatura e pressão estivessem no valor desejado e estáveis. Respeitando um período estático de 20 min foi aberto o ABPR [10] e mantido constantes a vazão de 5 g de CO_2/min . A coleta do extrato foi efetuada cada 20 min durante 9 h. No frasco coletor imerso em banho de gelo [11] o extrato

foi expandido nas condições ambientes de pressão e temperatura, e separado do gás continuamente. O frasco contendo o extrato foi pesado a cada 20 min de extração em balança analítica (SHIMADZU AUY220, Tokyo, JP).

As curvas de extração foram expressas em massa do extrato acumulado em função da massa de CO₂ utilizado. Estas cinéticas possibilitaram a determinação da solubilidade do óleo de grãos de café verde pelo método dinâmico. Para isso traçou-se uma reta tangente à curva de extração (fases de extração constante - CER e decrescente - FER) (Figura 8) sendo o coeficiente angular desta reta tangente (Equação [37]) o valor da solubilidade para cada ensaio.

Figura 8. Reta tangente à curva de extração do óleo de grãos de café verde moído com CO₂ supercrítico.



$$m = \operatorname{tg}\alpha = \frac{\Delta y}{\Delta x} \quad [37]$$

Onde: m: coeficiente angular, Δy: massa do extrato acumulado e Δx: massa do solvente consumido.

4.4.3. Cálculo experimental da solubilidade pelo método estático

O processo de determinação experimental da solubilidade pelo método estático consistiu em promover o contato entre a massa de grãos de café verde triturados

empacotados no leito fixo ($200,02 \pm 0,02$ g) e o solvente (CO_2 supercrítico) no extrator cilíndrico [6] (Figura 6) em condições estabelecidas de pressão e temperatura constantes (Tabela 2) por um período estático de 5 h para que fosse garantido o equilíbrio de fases no sistema.

Após estas 5 h a massa da solução em equilíbrio (extrato + CO_2 supercrítico) foi deslocado para um coletor de volume conhecido (1,17 mL) [8]. Para manter a mesma condição de pressão no extrator durante esta coleta, a bomba [3] foi acionada para pressurizar o tanque pulmão [5] até aproximadamente 15 bar acima do valor da pressão no extrator, então as válvulas de regulação tipo agulha na entrada do extrator [b] e saída [c] foram abertas simultaneamente, evitando a queda de pressão no sistema e propiciando o deslocamento dos componentes solubilizados em CO_2 supercrítico para o coletor de volume conhecido [8]. Durante todo o processo a temperatura se manteve estável e constante, já que o sistema está imerso em um banho termostaticado [7]. A massa da solução proveniente do coletor de volume conhecido foi coletada em um frasco [9] na saída do sistema, e a massa da solução remanescente no coletor de volume conhecido foi recuperada pela lavagem da linha com metanol (Emsure[®], Darmstadt, GE).

A solubilidade foi determinada pela relação direta entre massa de óleo de grãos de café verde obtida no coletor de volume conhecido pela massa de CO_2 utilizando (Equação [36]). Nesta equação a densidade da mistura em equilíbrio (óleo de café verde e CO_2 em estado supercrítico) é representada pela densidade do CO_2 (ρ_{CO_2}) já que se considera que a quantidade de solvente na mistura seja muito mais expressiva que a quantidade de soluto.

$$S = \frac{X}{V \rho_{\text{CO}_2}} \quad [36]$$

Onde: S = Solubilidade (g óleo de café verde/g CO_2); X = massa do óleo de café verde (g soluto); V = Volume do coletor (1,17 mL); ρ = Densidade do CO_2 (g CO_2 /mL).

Para o cálculo, utilizou-se a densidade do CO_2 (ρ_{CO_2}) em todas as condições estabelecidas de pressão e temperatura. Esta propriedade foi calculada a partir da equação de Huang et al. (1985) utilizando o programa "DCO21.for", desenvolvido por Silva (1999).

4.5. Caracterização do óleo de grãos de café verde

4.5.1. Determinação do perfil de ácidos graxos

O perfil de ácidos graxos do óleo de café verde foi determinado por cromatografia gasosa (CG). Para isso, os ácidos graxos tiveram que sofrer esterificação para que se analisassem os ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES). A saponificação do óleo de grãos de café verde obtidos via SFE e a esterificação dos ácidos graxos foram feitas de acordo com os procedimentos do método 996,06 (AOAC, 1995). Nesta reação, 50 mg deste óleo foram pesados em balança analítica (SHIMADZU AUY220, Tokyo, JP). e misturados com 4 mL de solução 0.5 N de hidróxido de potássio (Êxodo científica, Hortolândia, BR), agitados por 30 s e colocado em banho-maria (YAMATO SCIENTIFIC BM-41, Tokyo, JP) a 90 °C por 4 min, em seguida a esta solução foi adicionado 4 mL de complexo de trifloreto de boro metanol (BF₃) (SIGMA-ALDRICH, Louis, USA), e agitado por 30 s. Esta mistura foi novamente colocada em banho-maria a 90 °C por 4 min e resfriada. Ao final, 4 mL de cloreto de sódio (Êxodo científica, Hortolândia, BR) saturado foram adicionados e agitado por 30 s e finalmente 5 mL de hexano (Supra solv[®], Darmstadt, GE) com agitação de mais 30 s. Após repouso para separação de fases, o sobrenadante foi transferido a um vial. Estas soluções de ácidos graxos transformados em ésteres metílicos foram analisadas por cromatografia gasosa segundo a metodologia de HÄRTIG (2008). Nesta análise empregou-se um cromatógrafo gasoso com espectrômetro de massas acoplado (CG/EM) (QP 2010 Plus, Shimadzu, JP), com injetor automático (AOC-5000, SWI) e uma coluna capilar SP- 2560 (100 m × 0,25 mm id × 0,20 µm df, bis-cianopropil polisiloxano) (Supelco, Bellefonte, EUA). Foi injetado 1 µL da amostra preparada com razão de divisão (split) de 1:12,5. Hélio foi utilizado como gás de arraste a uma vazão de 2,0 mL min⁻¹. A programação da temperatura do forno foi uma isoterma com temperatura de 100 °C min⁻¹ seguida de taxa de 5°C min⁻¹ até 195 °C. Desta temperatura em diante o gradiente foi de 2 °C min⁻¹ até 250 °C. As temperaturas do injetor e da interface entre a coluna e a fonte de íons foram de 250 °C para ambos. Os espectros de massas foram obtidos através de impacto de elétrons, na faixa entre 40 e 350 *m/z* utilizando 70 eV como energia de ionização no analisador quadrupolo. O tratamento dos espectros foi feito utilizando o software GC/MS solutions v. 2.5 que possui como base de dados as bibliotecas NIST 08 e NIST 08s.

4.5.2. Determinação dos triacilgliceróis

Com base na composição em ácidos graxos, determinaram-se os prováveis triacilgliceróis (TAG) presentes no óleo de café verde obtido via SFE. Para compor os TAGs do óleo de café verde com base na composição em ácidos graxos utilizou-se um método estatístico utilizando o software MATLAB R2013a. Ink., predição computacional sugerida por Antoniosi Filho et al. (1995), reportada por Gonçalves e Meirelles (2004). Esta metodologia tem por base as Equações [38], [39] e [40], que calculam a porcentagem molar de triacilgliceróis presentes em óleos vegetais. De acordo com estas equações, se A, B e C são as porcentagens molares dos ácidos graxos A, B e C, então a porcentagem molar dos triacilgliceróis contendo apenas um ácido graxo tal como o ácido graxo A é calculado pela Equação [38].

$$\%AAA = \frac{A^3}{10,000} \quad [38]$$

A porcentagem molar de triacilgliceróis contendo dois ácidos graxos, tais como A e B, é calculado pela Equação [39].

$$\%AAB = \frac{3 \times A^2B}{10,000} \quad [39]$$

E porcentagem molar de triacilgliceróis contendo três ácidos graxos (A, B e C) é calculada pela Equação [40].

$$\%ABC = \frac{6 \times A \times B \times C}{10,000} \quad [40]$$

Esta metodologia leva em conta várias investigações que mostram, por meio de técnicas de hidrólise de lipase, que para os óleos vegetais, o grupo hidroxila em C-2 é acilado preferencialmente por ácidos graxos mais altamente insaturados, e os grupos hidroxilas no C-1,3 são subseqüentemente acilados pelos ácidos graxos restantes, incluindo qualquer ácido graxo insaturado não posicionado em C-2 da porção do glicerol. Esta metodologia também considera que o grupo hidroxila em C-3 contém um ácido graxo com maior grau de insaturação do que aqueles que ocupam o grupo hidroxila em C-1. Se os grupos C-1,3 são acilados por ácidos graxos com o mesmo grau de insaturação, então assume-se que o ácido com maior comprimento de cadeia é acilado na posição da hidroxila C-3 (ANTONIOSI FILHO et al., 1995).

4.6. Estimativa das propriedades físico-químicas

A modelagem termodinâmica que emprega EDE para prever o equilíbrio de fases de sistemas a alta pressão necessita de dados do equilíbrio de fases do solvente (CO₂ supercrítico) com o soluto, o óleo de grãos de café verde. No entanto, o óleo possui uma constituição complexa de triacilgliceróis, na maioria, e outros compostos minoritários. O método mais amplamente usado para estender o uso das EDE 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 (1890).

Especificamente para o óleo de grãos de café verde, adotou-se como composição deste soluto complexo, a mistura dos seis principais TAGs em maiores proporções.

Para a modelagem termodinâmica é necessário conhecer algumas propriedades físico-químicas, como por exemplo, as propriedades críticas e fator acêntrico do solvente (CO₂) e do soluto (óleo de grãos de café verde). Para misturas multicomponentes, como é o caso do óleo de grãos de café verde, estas propriedades muitas vezes não são obtidas por particularidades da composição que dificultam a determinação experimental, e conseqüentemente tornam estes dados escassos na literatura científica. A falta destas propriedades faz com que as mesmas devam ser estimadas por equações que utilizam contribuição de grupos, quando apenas a estrutura da molécula é conhecida, ou por equações semi-empíricas quando são conhecidos alguns dados experimentais.

4.6.1. Temperatura do ponto de ebulição normal

A temperatura do ponto de ebulição normal foi estimada pelo método de contribuição de grupos proposto por Marrero e Gani (2001) e representado na Equação [41]. Para este método, necessita-se apenas conhecer a estrutura molecular dos TAGs, componentes da mistura que irá representar o óleo de grãos de café verde como aquele constituído por um ácido palmítico e dois linoleicos, apresentado como exemplo na Figura 9.

$$T_b = 222.543 \times \ln \left[\sum N_i T_{b1} + \sum M_j T_{b2} + \sum O_k T_{b3} \right] \quad [41]$$

Onde: T_b é a temperatura do ponto de ebulição normal (K); $N_i T_{b1}$, $M_j T_{b2}$ e $O_k T_{b3}$ são os parâmetros das contribuições dos grupos constituintes na molécula que representam um valor adimensional específico.

4.6.2. Propriedades críticas

As propriedades críticas (T_c e P_c) dos principais TAGs presentes no óleo de grãos de café verde foram estimadas pelo método de contribuição de grupos proposto por Joback e Reid (1987) (Equações [42] [43] e [44]) e pelo método proposto por Somayajulu (1989) (Equações [45] e [46]). Para o cálculo das propriedades críticas por estes métodos, foram necessárias informações a respeito da estrutura molecular dos TAGs, da temperatura do ponto de ebulição normal (T_b), da massa molar (M) e do número de átomos para cada um dos TAGs. As propriedades críticas do CO_2 foram obtidas da literatura (Yu et al., 1994).

$$T_b = 198 + \sum \Delta T_b \quad [42]$$

$$T_c = T_b \left[0,584 - 0,965 \sum \Delta T_c - (\sum \Delta T_c)^2 \right]^{-1} \quad [43]$$

$$P_c = (0,113 + 0,0032n_A - \sum \Delta P_c)^{-2} \quad [44]$$

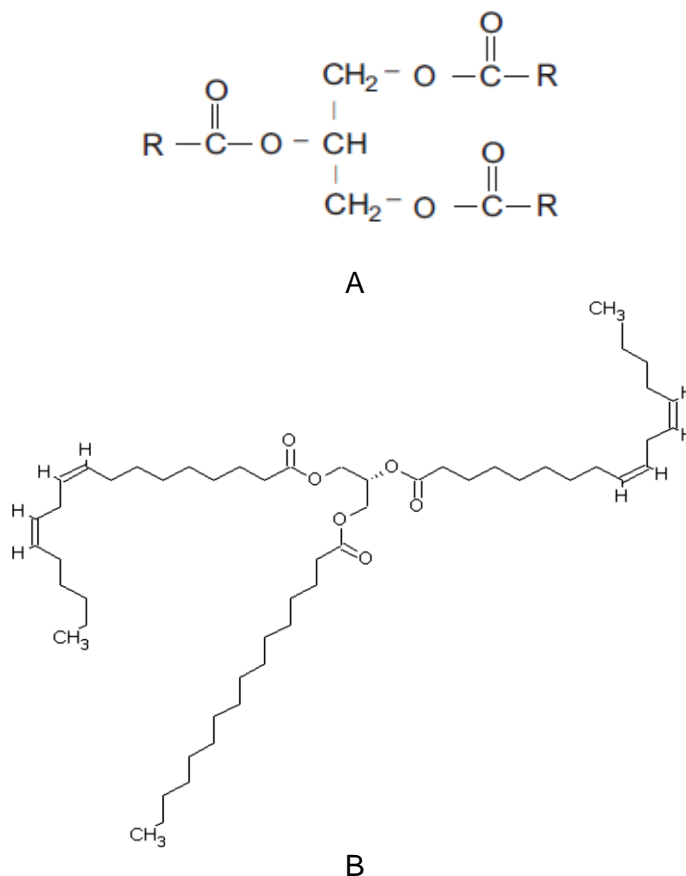
$$\frac{T_b}{T_c - T_b} = 1,242 + 0,138N_T \quad [45]$$

$$\left[\frac{M}{P_c} \right]^{\frac{1}{2}} = 0,339 + 0,226N_p \quad [46]$$

Sendo: T_b = Temperatura do ponto de ebulição normal (K). T_c , P_c e V_c = Temperatura, Pressão e Volume críticos (K, bar e $m^3/kmol$) e M = Massa molar (kg/kmol). ΔT_b , ΔT_c e ΔP_c são as contribuições do grupo atômico ou molecular (adimensional) para temperatura do ponto de ebulição normal, temperatura crítica e pressão crítica, respectivamente, definidos pelos autores dos métodos (JOBACK; REID, 1987).

Para o método de Somayajulu (1989) consideram-se os seguintes parâmetros de contribuição de grupos: $N_T = \sum n_t$ é o índice de temperatura de uma molécula, n_t é o índice de um grupo, $N_p = \sum n_p$ é o índice de pressão de uma molécula e n_p é o índice de um grupo.

Figura 9. Estrutura molecular dos triacilgliceróis (A) e triacilglicerol PLL - linoleioilpalmitoil linoleioilglicerol (B).



Fonte: Adaptado de Duran, 2011; Kotnik et al., 2014.

4.6.3. Fator acêntrico

O fator acêntrico (ω) basicamente dá informação sobre a acentricidade (ou não esfericidade) e sobre a polaridade das moléculas.

Os fatores acêntricos para os TAGs foram estimados pela Equação [47] a qual é decorrente da aplicação da Equação [48] para o cálculo da pressão de vapor que será utilizada na Equação [49] na definição de Pitzer et al. (1955).

$$\omega = \frac{3}{7} \left(\frac{T_b}{T_b - T_c} \right) \log_{10} \left(\frac{P_b}{P_c} \right) - 100 \quad [47]$$

$$\log_{10} P_R^V = A \left(1 - \frac{1}{T_R} \right) \quad [48]$$

$$\omega = \log_{10} P_R^V \Big|_{T=0,7T_c} - 1,0$$

[49]

Onde: T_b é a temperatura de ebulição normal (K), P_b é a pressão normal (1,0132 bar), T_c e P_c são temperatura e pressão críticas, respectivamente. A é uma constante específica para cada substância. $P_R^V \Big|_{T=0,7T_c}$ = pressão de vapor reduzida (P^V/P_c) na temperatura reduzida ($T_R = T/T_c$) = 0,7 com o valor de pressão de vapor na temperatura de $T = 0,7 T_c$ interpolada entre as temperaturas de ebulição normal T_b e crítica T_c .

O fator acêntrico de compostos orgânicos pode também ser predito pelo método de contribuição de grupos, mediante a correlação proposta por Han e Peng (1993) (Equação [50]).

$$\omega = 0,004423 \left[\text{Ln}(3,3063 + \sum n_i \epsilon_i) \right]^{3,651}$$

[50]

Onde: ω é o fator acêntrico, n_i é o número de grupos funcional "i" numa molécula e ϵ_i é o valor correspondente à contribuição do grupo funcional "i" na molécula (adimensional).

4.7. Modelagem termodinâmica

Na modelagem termodinâmica o óleo de café verde foi tratado como uma mistura dos seis TAGs em maior concentração definidos de acordo à metodologia da seção 4.5.2. Os dados experimentais de solubilidade do óleo de café verde em CO_2 supercrítico para as diferentes condições de P e T foram convertidos, proporcionalmente à solubilidade de cada um dos TAGs utilizando a relação apresentada na Equação [51].

$$S_i = S \times \% \text{TAG}_i$$

[51]

Onde: S_i = Solubilidade do componente (i) em CO_2 supercrítico; S = solubilidade do óleo de café verde em CO_2 supercrítico; $\% \text{TAG}_i$ = A porcentagem do componente (i) na mistura.

Estes dados de solubilidade (g TAG_i/g de CO_2) foram convertidos para fração molar na fase leve no equilíbrio de fases (y_i). Nesta conversão utilizou-se a relação apresentada na Equação [52].

$$y_i = S_i \times \frac{PM_{\text{CO}_2}}{PM_i}$$

[52]

Onde: y_i = Fração molar do componente (i) na fase leve; S_i = solubilidade do componente (i) em CO_2 supercrítico; PM_{CO_2} = peso molecular do CO_2 ; PM_i = peso molecular do componente (i).

A partir dos dados de solubilidade expressados em fração molar (y_i) dos principais TAGs que compõem o óleo de café verde, componentes ((2), (3), (4), (5), (6) e (7)) (Tabela 3), os parâmetros de interação binária $K_{a_{ij}} = K_{a_{ji}}$ foram ajustados utilizando o programa computacional (CPARTEST.PAS) desenvolvido por Cabral (1993), ou seja, interação de cada um dos TAGs com o CO_2 supercrítico (1) (Tabela 3). Estes parâmetros ajustados foram usados no programa computacional EVL (CABRAL, 1993) para o cálculo de equilíbrio de fases destes componentes em CO_2 supercrítico e a interação entre os TAGs foram considerados nulos.

Tabela 3. Componentes do sistema estudado.

Componentes	interação binária $K_{a_{ij}} = K_{a_{ji}}$
CO_2 supercrítico (1) – TAG ₁ (2)	$K_{a_{12}}$
CO_2 supercrítico (1) – TAG ₂ (3)	$K_{a_{13}}$
CO_2 supercrítico (1) – TAG ₃ (4)	$K_{a_{14}}$
CO_2 supercrítico (1) – TAG ₄ (5)	$K_{a_{15}}$
CO_2 supercrítico (1) – TAG ₅ (6)	$K_{a_{16}}$
CO_2 supercrítico (1) – TAG ₆ (7)	$K_{a_{17}}$

4.7.1. Cálculo do equilíbrio de fases

Tendo como dados de entrada as propriedades críticas dos TAGs (T_c e P_c), o fator acêntrico (ω), e os parâmetros de interação binária $K_{a_{ij}} = K_{a_{ji}}$ obtidos pelo ajuste do modelo termodinâmico aos valores experimentais de solubilidade dos TAGs majoritários, componentes (2), (3), (4), (5), (6) e (7) em CO_2 supercrítico, o equilíbrio de fases da mistura de TAGs que compõem o óleo de café verde e o CO_2 supercrítico em diferentes condições de pressão e temperatura foi calculado pelo programa computacional ELV (CABRAL, 1993).

Os dados calculados pelo programa foram comparados aos determinados experimentalmente.

O programa ELV, cujo fluxograma das etapas iterativas pode ser observado na Figura 10, calcula o equilíbrio de fases a temperatura e pressão constantes quando se conhece a composição da mistura em fração molar (x_2^* , x_3^* , ..., x_n^*) na fase pesada e base livre do solvente (CO_2 supercrítico) adotado como componente 1.

No programa ELV, o seguinte procedimento iterativo foi adotado na solução dos sistemas de equações:

- 1) Conhecendo-se x_i^* e dando uma estimativa inicial para x_1 , a composição (x_2, x_3, \dots, x_n) fica definida;
- 2) Estimativas iniciais para $K_i=y_i/x_i$ ($i=1, 2, \dots, n$) definem a composição (y_1, y_2, \dots, y_n);
- 3) A fugacidade de todos os componentes é calculada em ambas as fases, e verifica-se o critério de equilíbrio (igualdade da fugacidade de todos os componentes da mistura em ambas as fases) $f_i^L = f_i^V$;
- 4) Se $f_i^L \neq f_i^V$ corrige-se os valores de $K_i(s)$: $K_i = K_{i,ant} \cdot x f_i^L / f_i^V$;
- 5) Com os novos valores de $K_i(s)$ recalcula-se a composição nas fases líquido e vapor (através de um balanço de massa);
- 6) Repete-se os cálculos dos itens (3), (4) e (5) até igualdade de fugacidades.

Vale ressaltar que a fase supercrítica é tratada como fase leve ou fase vapor e o óleo nos grãos de café verde, como fase pesada ou líquida.

Neste programa, a fugacidade em ambas as fases para todos os componentes da mistura foi calculada a partir do coeficiente de fugacidade (Equação 53). Uma expressão para o cálculo do coeficiente de fugacidade (ϕ) foi obtida a partir das expressões [1] e [2], aplicadas a EDE de Peng-Robinson com a regra de mistura de clássica, usando a metodologia descrita por Szarawara e Gawdzik (1989).

$$\ln \phi_i^V - \ln \phi_i^L = \ln \left(\frac{f_i^V / P^V}{f_i^L / P^V} \right) = \ln(f^V / f^L) = \frac{P^V}{RT} (V^V - V^L) + \ln \left[\frac{V^L - b}{V^V - b} \right] + \frac{a}{2\sqrt{2}RT} \ln \left\{ \frac{[V^V + b(1 - \sqrt{2})][V^L + b(1 + \sqrt{2})]}{[V^V + b(1 + \sqrt{2})][V^L + b(1 - \sqrt{2})]} \right\} \quad [53]$$

Onde: V^L = volume molar do líquido predito pela equação; V^V = volume molar do vapor predito pela equação.

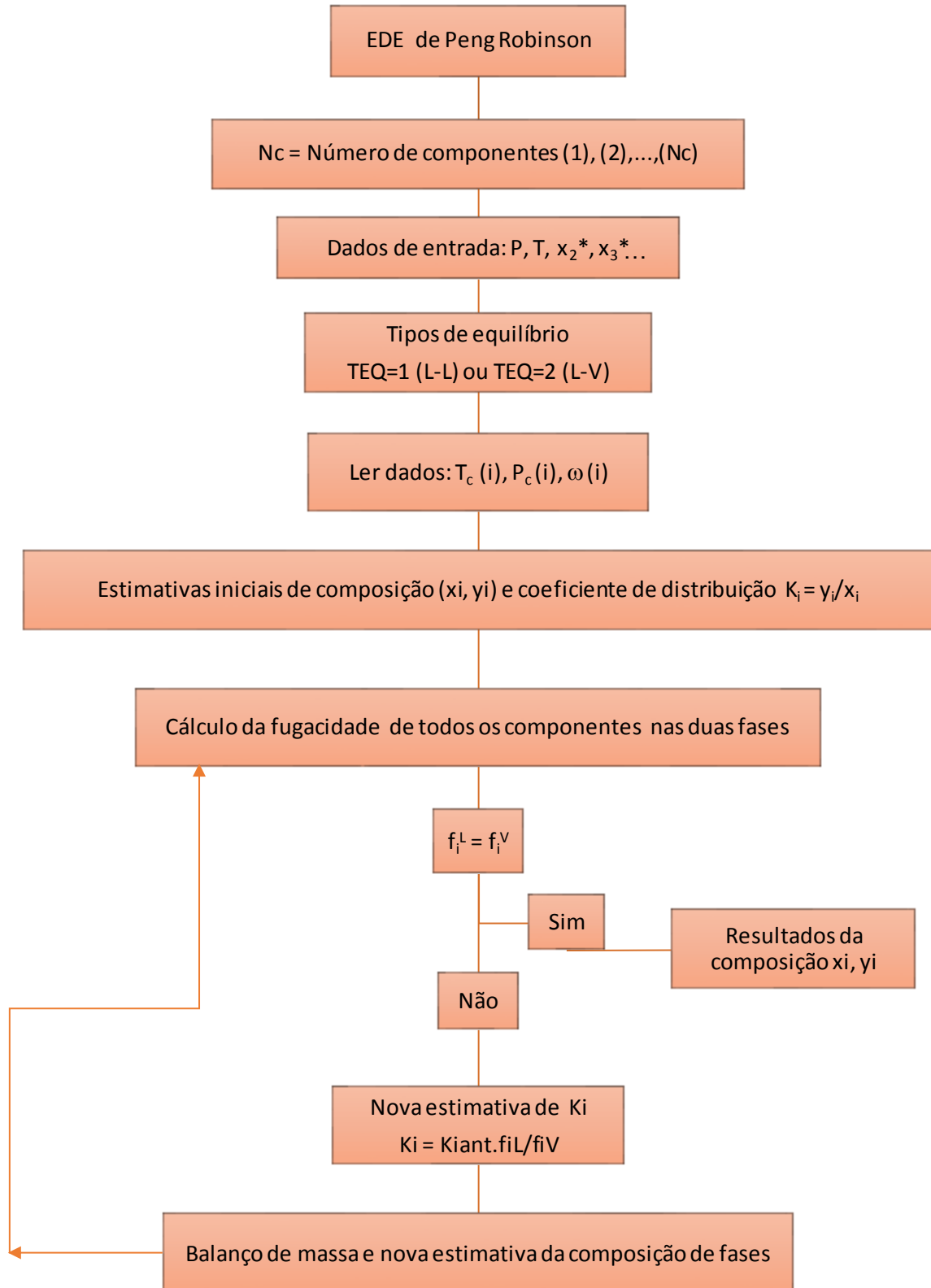


Figura 10. Fluxograma descreve os passos do programa computacional ELV, para o cálculo do equilíbrio de fases.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização da matéria-prima

A umidade dos grãos de café verde, determinada para os 10 ensaios variou de 4,3 à 4,4 (%) (Tabela 4). A análise estatística dos resultados para cada uma das três repetições mostra que não existe uma diferença significativa tanto na porcentagem de umidade, quanto na matéria seca, para as doze medidas experimentais.

Tabela 4. Porcentagem da umidade e matéria seca do café verde moído

Ensaio	Umidade (%)	Matéria seca (%)
1	4,32 ± 0,04 ^a	95,68 ± 0,04 ¹
2	4,37 ± 0,03 ^a	95,63 ± 0,03 ¹
3	4,36 ± 0,04 ^a	95,64 ± 0,04 ¹
4	4,41 ± 0,04 ^a	95,59 ± 0,04 ¹
5	4,34 ± 0,04 ^a	95,66 ± 0,04 ¹
6	4,39 ± 0,04 ^a	95,61 ± 0,04 ¹
7	4,38 ± 0,04 ^a	95,62 ± 0,04 ¹
8	4,35 ± 0,04 ^a	95,65 ± 0,04 ¹
9	4,40 ± 0,04 ^a	95,60 ± 0,04 ¹
10	4,39 ± 0,05 ^a	95,61 ± 0,05 ¹

Dados expressos em valor médio ± SD, n=3, (a, 1) diferença significativa p<0,05, avaliado mediante a cálculo da média de Tukey.

5.2. Granulometria, densidade e porosidade do leito fixo

A granulometria foi determinada para se ter o conhecimento da uniformidade da matriz vegetal que compõe o leito fixo. A Tabela 5 apresenta os resultados da quantidade de café moído que foram retidas nas sete peneiras e usados no cálculo do diâmetro médio das partícula ($d_m = 0,8409$ mm) (Equação [33]).

Tabela 5. Quantidade de café verde moído retida em cada uma das peneiras.

Tyler / mesh	Abertura (mm)	Massa de café verde moído (g)
10	1,7000	0,38
14	1,1800	45,92
20	0,8500	102,39
28	0,6000	28,44
35	0,4250	9,11
48	0,3000	8,37
65	0,2120	6,63

A tabela 6 mostra o valor médio da densidade aparente calculada para os dois leitos fixos utilizados, os quais foram $0,66 \pm 0,01$ para o método estático e $0,40 \pm 0,01$ para o método dinâmico. A densidade real foi $1,35 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ e a porosidade no leito fixo utilizado para medida da solubilidade pelo método estático foi de 0,5111, e para o método dinâmico, 0,7037.

Tabela 6. Densidade aparente do café verde moído acondicionado no extrator de leito fixo.

Ensaio	Massa de café verde moído (g)	Densidade aparente (g/cm^3)
Método estático		
1	200,0151	0,6667
2	200,0300	0,6668
3	200,0013	0,6667
4	200,0104	0,6667
5	200,0351	0,6668
6	200,0546	0,6668
7	200,0304	0,6668
8	200,0129	0,6667
9	200,1212	0,6671
10	200,0310	0,6668
Media	$200,02 \pm 0,02$	$0,66 \pm 0,01$
Método dinâmico		
1	80,0144	0,4001
2	80,0493	0,4002
3	80,0634	0,4003
4	80,0555	0,4003
5	80,0271	0,4001
6	80,0100	0,4001
7	80,0796	0,4004
8	80,0223	0,4001
9	80,0140	0,4001
10	80,0390	0,4002
Media	$80,02 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,01$

5.3. Extração por Soxhlet

Os resultados do processo de extração por Soxhlet utilizando hexano como solvente estão apresentados na Tabela 7. A extração com hexano é frequentemente utilizado como método convencional para a extração de óleo a partir de matérias-primas, sendo, portanto, um fator importante na avaliação da eficiência do processo de extração com CO_2 supercrítico. As sementes de café verde utilizadas neste experimento apresentou um rendimento de $7,57 \pm 0,19 \text{ g extrato/100 g de café verde moído em base seca}$ (Tabela 7).

Tabela 7. Extrato obtido por extração a soxhlet de café verde moído.

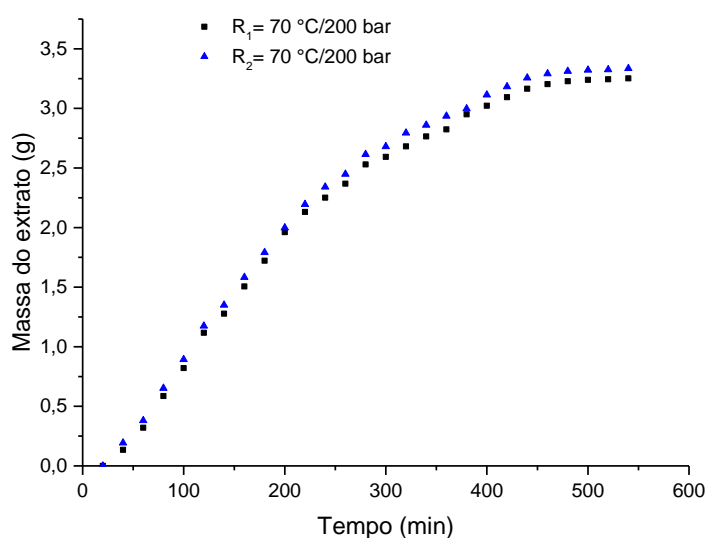
Café verde moído	Extrato (g/100g b.s.)
1	7,36
2	7,75
3	7,61
Média	7,57 ± 0,19

Dados expressos em valor médio ± SD, n=3. b.s.=base seca.

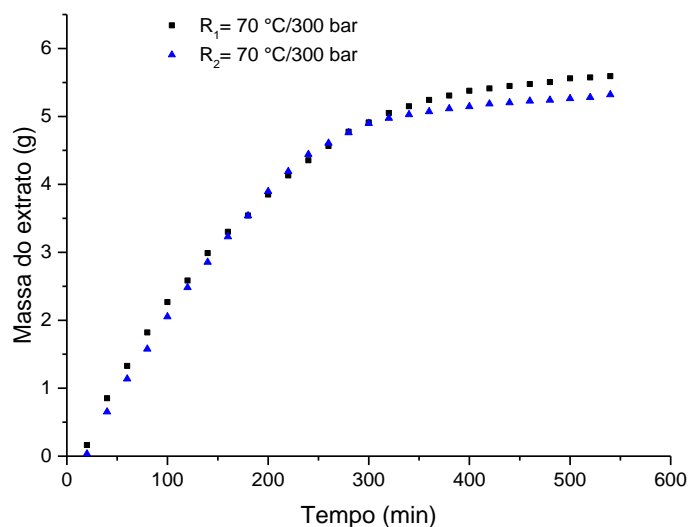
5.4. Sistema experimental de extração com CO₂ supercrítico

A determinação do rendimento global (X_0), o cálculo da solubilidade pelo método dinâmico e a verificação da reprodutibilidade de dados experimentais gerados pelo sistema Thar SCF (Figura 7), além do tempo final a ser estabelecido em cada extração foram avaliados a partir das cinéticas de extração nas condições de 70 °C, 200 e 300 bar (DE OLIVEIRA et al., 2014) em duplicata (Figura 11). As cinéticas de extração mostram comportamentos semelhantes com diferenças não significativas para duas repetições, indicando assim a boa reprodutibilidade do experimento. Baseado nestes resultados utilizou-se unicamente dados experimentais de uma repetição para a determinação do rendimento global e para o cálculo da solubilidade pelo método dinâmico.

Figura 11. Cinéticas de extração supercrítica do óleo de grãos de café verde moído sob condição de temperatura e pressão constante, (A) 70°C e 200 bar (B) 70°C e 300 bar.



A



B

5.4.1. Rendimento global

O rendimento global representa a massa dos componentes solúveis em dióxido de carbono supercrítico que podem ser extraídos sob uma dada condição de temperatura e pressão. Os rendimentos globais, calculados conforme a Equação [35] para todos os ensaios definidos no planejamento experimental (Tabela 8), indicam que, para uma mesma P maiores rendimentos foram obtidos para maiores T na faixa de 40 °C a 70 °C. Nota-se uma relação inversa com a densidade do CO₂ supercrítico para a pressão de 300 bar, ou seja o rendimento foi maior quando a densidade decresceu. Este comportamento foi o mesmo para a pressão de 350 bar para a faixa de T de 40 °C a 60 °C e 80 °C. No entanto, para as condições de 80 °C à 300 bar e 70 °C à 350 bar esta relação não se manteve. Na comparação dos rendimentos globais, experimentalmente determinados, com o extrato determinado via Soxhlet, constata-se que algumas condições possibilitaram a extração de praticamente todo o óleo presente nos grãos de café verde e maiores rendimentos foram observados nas temperaturas e pressões de 70 °C e 300 bar e 80 °C e 350 bar.

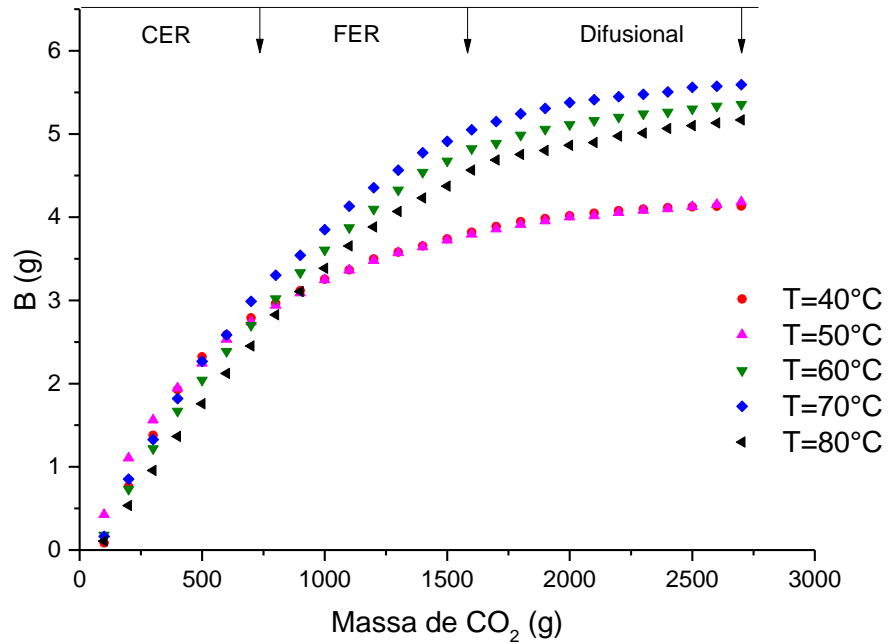
Tabela 8. Rendimento global calculado para as diferentes condições de extração com CO₂ supercrítico do óleo dos grãos de café verde

Ensaio	P (bar)	T (°C)	ρ CO ₂ (Kg/m ³)	Rendimento Global (X ₀) (%) (b.s)
1	300	40	910,3	6,03
2		50	871,4	6,62
3		60	830,6	7,12
4		70	788,7	7,58
5		80	746,1	7,28
6	350	40	935,6	5,95
7		50	899,9	6,56
8		60	863,6	7,48
9		70	826,6	6,69
10		80	789,2	7,60
Soxhlet				7,57

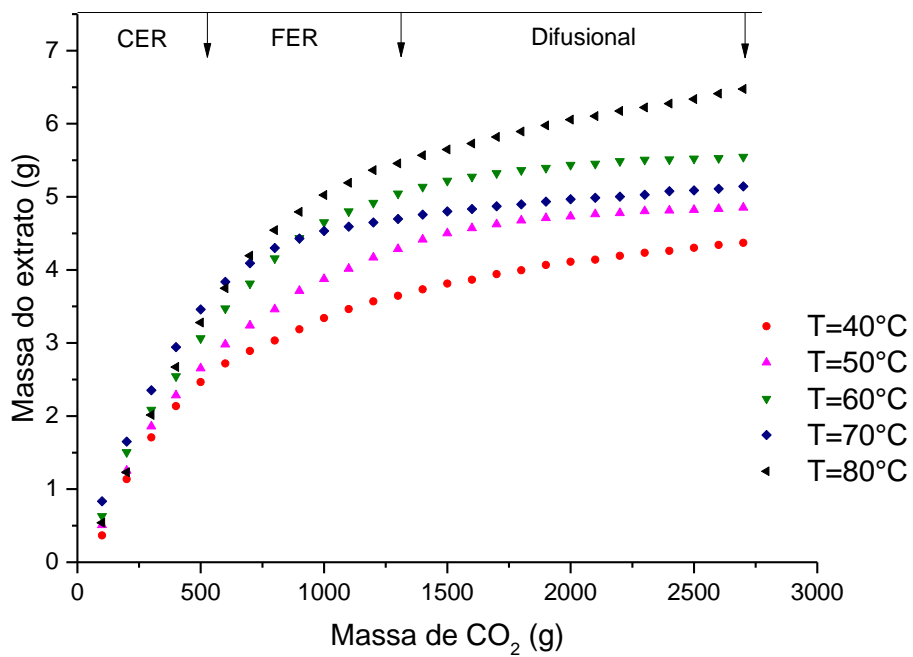
As curvas das cinéticas de extração expressas em g soluto/g CO₂ foram feitas para todos os ensaios. A Figura 12 mostra as cinéticas de extração para as diferentes temperaturas nas pressões de 300 bar (Figura 12A) e 350 bar (Figura 12B). As cinéticas de extração ou curva de extração global para todos os valores de temperatura apresentaram o mesmo comportamento, ou seja, a curva não linear apresenta características típicas com três fases distintas. No tempo inicial têm-se a taxa de extração constante (*constant extration rate – CER*). Nesta fase ocorre uma inclinação constante que caracteriza o mecanismo dominante de transferência de massa, a convecção do soluto para a fase do dióxido de carbono supercrítico. Na região de inclinação da curva ou taxa decrescente de extração (*Falling extraction rate – FER*) não há mais solutos livres suficientes na superfície da matriz. Desta forma, há restrições à transferência de massa no interior da matriz para a liberação dos solutos para a fase do dióxido de carbono supercrítico. Nesta fase ocorre a difusão dentro da matriz vegetal e a convecção no CO₂ supercrítico. Por fim visualiza-se a região difusional (*Diffusional region – DF*) onde a transferência de massa ocorre principalmente pela difusão na camada externa e no interior da matriz vegetal.

As curvas isotérmicas revelam ainda que, com o aumento na T do processo a taxa de extração ou a razão entre a massa de soluto e a massa de solvente também aumenta (Figura 12A e B).

Figura 12. Cinética de extração do óleo de grãos de café verde moído com CO₂ supercrítico; (A) à 300 bar e (B) à 350 bar.



A



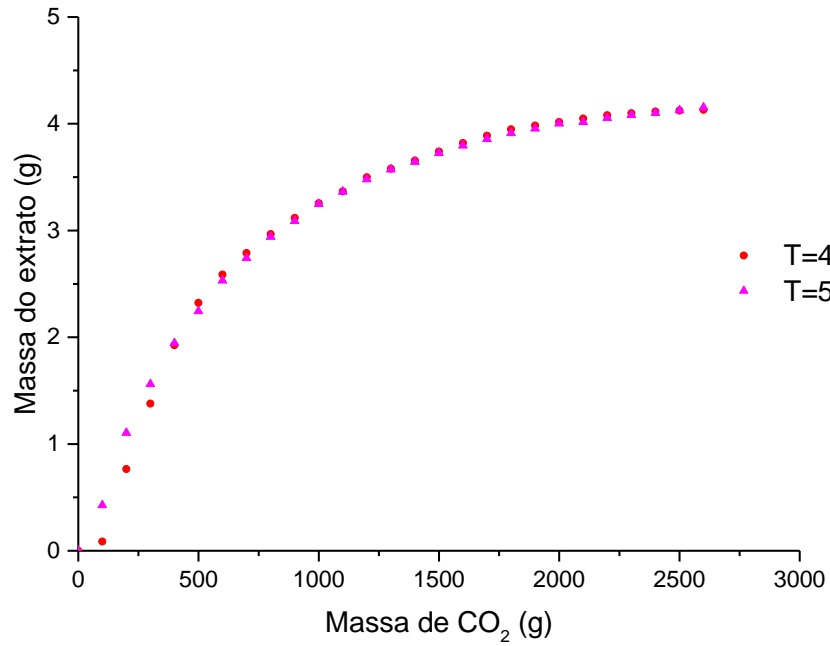
B

As curvas de extração obtidas à pressão de 300 bar mostraram comportamentos semelhantes para as isotermas obtidas à 40 e 50°C. O rendimento global aumenta levemente com a temperatura nas três regiões CER, FER e difusional (Figura 13A) e para as temperaturas superiores de 60 a 80°C (Figura 13B). Um comportamento semelhante foi observado nas temperaturas de 60 e 70 °C, onde o rendimento global aumenta levemente com a temperatura nas três regiões (CER, FER e DF). Para 80 °C, a isoterma obtida quanto o rendimento global não foi mais dependente do aumento da temperatura.

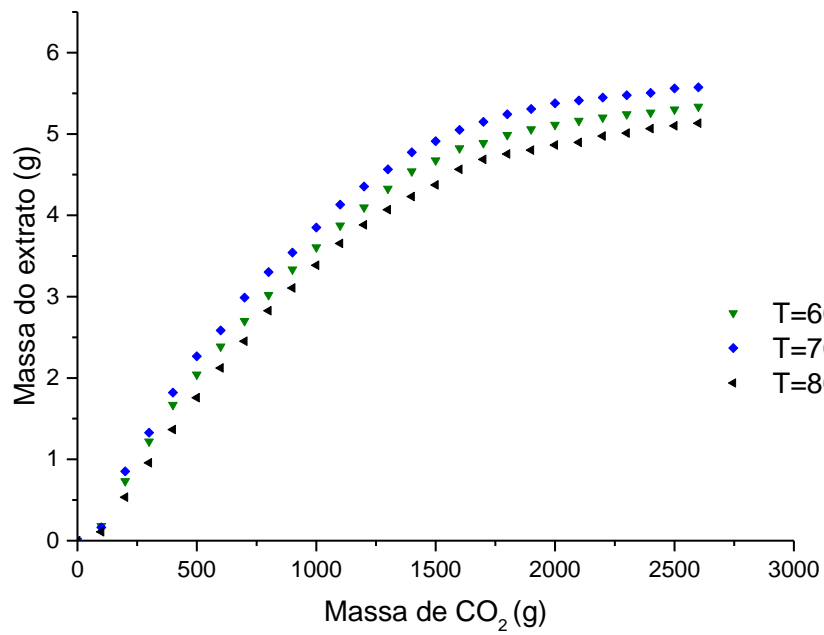
A 350 bar, as curvas de extração mostraram comportamentos semelhantes para as isotermas obtidas à 40, 50, 60 e 80°C (Figura 12B). As regiões CER, FER e difusional, aumentaram gradualmente a medida que aumentou a temperatura, e à 70 °C também a região CER aumentou gradualmente com a temperatura igual às outras temperaturas, mas as regiões FER teve um diminuição, mostrando um comportamento entre 50 °C e 60 °C e região difusional igualou-se ao comportamento difusional da temperatura de 50 °C. Este comportamento pode atribuir-se à prevalência da influência da densidade do solvente sobre o efeito da pressão de vapor do soluto nas regiões FER e difusional.

Ao se comparar a influência da pressão do sistema nas cinéticas da extração, constata-se que para temperatura de 40 °C, o comportamento é bem semelhante (Figura 14A). No entanto, quando temperaturas de 50 a 80 °C foram empregadas na extração os comportamentos tornam-se distintos (Figura 14B e 15). Para estes casos, o comportamento pode ser atribuído à predominância do efeito da densidade do solvente e do coeficiente de transferência de massa pelo aumento da pressão nas regiões CER, FER e DF para as temperaturas de 50°C (Figura 14B), 60 °C (Figura 15A) e 80 °C (Figura 15C) e para a temperatura de 70 °C (Figura 15B) apenas na região CER, porque é provável que exista um efeito cruzado da densidade do solvente e a pressão de vapor do soluto para esta temperatura. Não foi observado o mesmo efeito para temperatura de 40 °C. Um cruzamento das cinéticas também foi observado na temperatura de 70 °C (Figura 15B). Pode-se afirmar que este comportamento foi devido ao efeito da densidade do solvente e à pressão de vapor do soluto nas regiões FER e DF, que foi longa para a pressão de 300 bar e curta à 350 bar.

Figura 13. Cinética de extração do óleo de grãos de café verde moído com CO₂ supercrítico à 300 bar para 40 e 50 °C (A) e 60 à 80 °C (B).

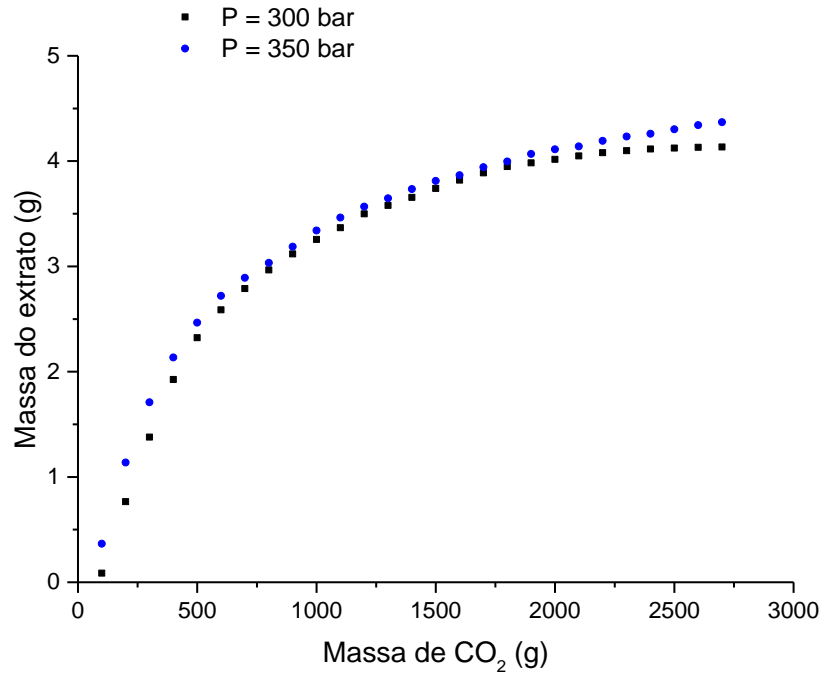


A

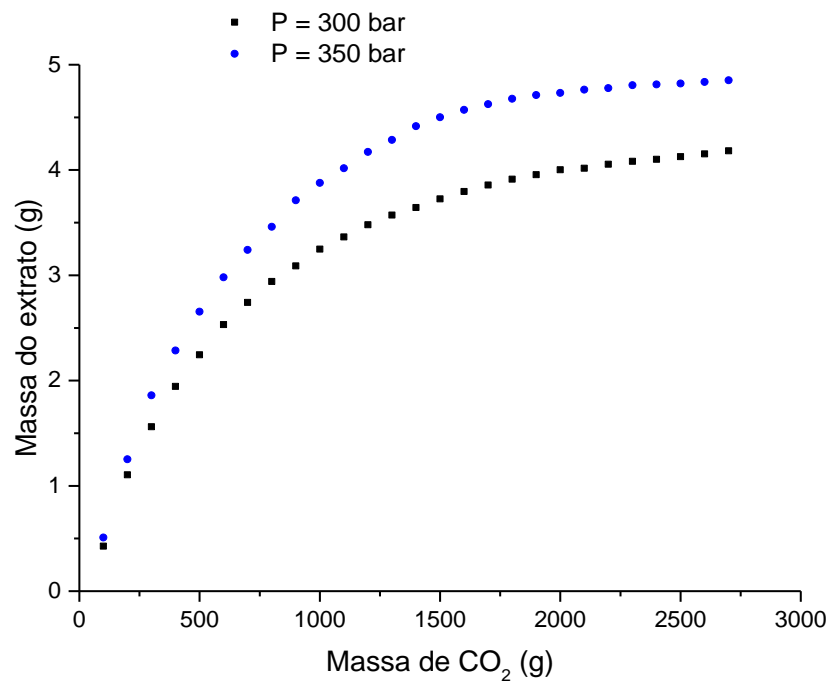


B

Figura 14. Cinética de extração do óleo de grãos de café verde moído com CO₂ supercrítico à 300 e 350 bar para temperaturas de 40 °C (A) e 50 °C (B).

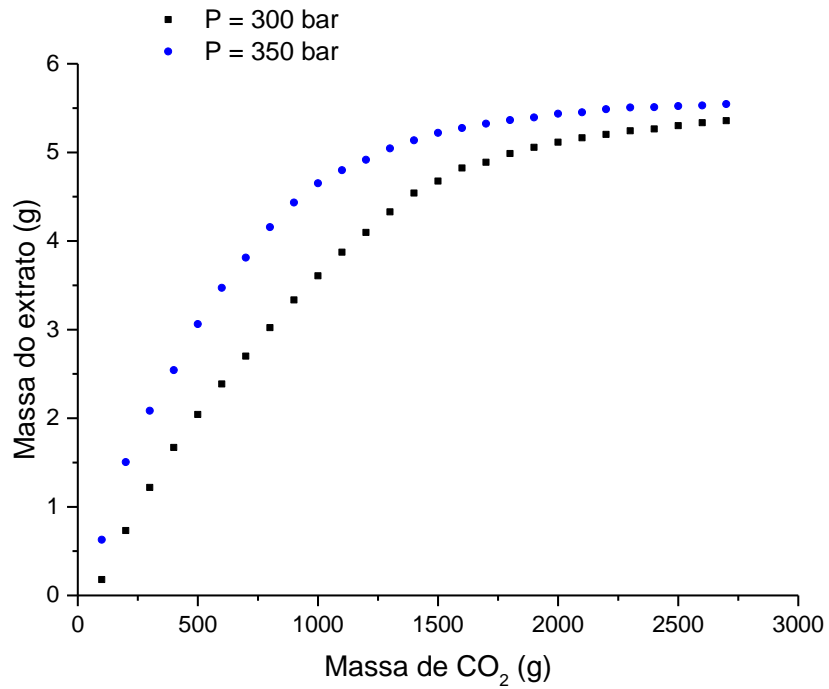


A

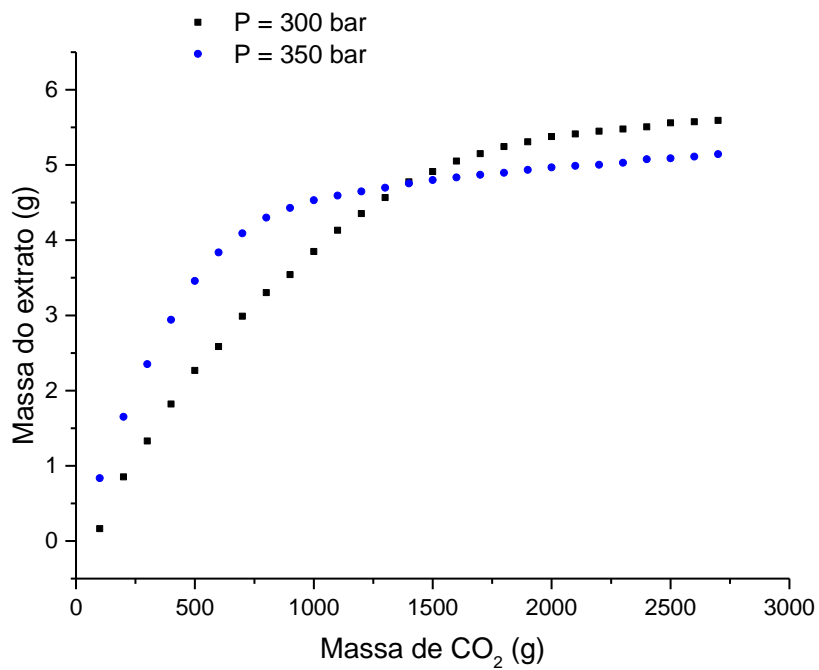


B

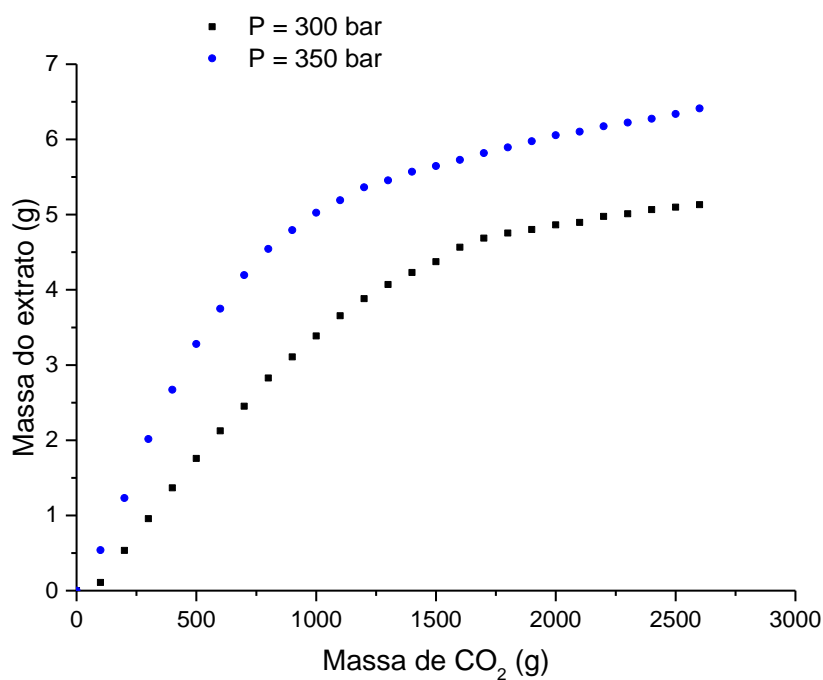
Figura 15. Cinética de extração do óleo de grãos de café verde moído com CO₂ supercrítico à 300 e 350 bar para temperaturas de 60 °C (A), e 70 °C (B) e 80 °C (C).



A



B



C

5.4.2. Cálculo experimental da solubilidade pelo método dinâmico

A solubilidade de compostos em fluidos supercríticos depende principalmente de dois fatores. Um deles se refere à pressão, que aumenta a densidade do fluido supercrítico, aumentando assim o seu poder solvente ou sua capacidade de solubilização. O outro refere-se à temperatura, que influencia as propriedades do solvente, a densidade, e também as propriedades do soluto, principalmente a pressão de vapor. O aumento da temperatura, diminui a densidade do solvente (baixa solubilidade) e aumenta a pressão de vapor do soluto (maior solubilidade). Atender a esta dupla influência sobre a solubilidade requer uma compensação destes dois efeitos opostos (BRUNNER, 1994; BRUNNER, 2005; DE MELO; SILVESTRE; SILVA, 2014). Além disso, para condições de pressões muito mais elevadas do que a pressão crítica do solvente observa-se as variações na solubilidade, ou seja, nestas condições a solubilidade do soluto aumenta com a temperatura já que aumenta a pressão de vapor do soluto, porque a diminuição da densidade de CO₂ supercrítico é pequena (DEL VALLE; AGUILERA, 1988). A velocidade do solvente é uma variável independente que influencia a extração, diretamente a dispersão axial, o coeficiente de transferência de massa por convecção, e o acúmulo ou dispersão da massa na fase supercrítica. Por isso, um incremento na vazão pode aumentar a taxa de extração já que

reduz a resistência da camada superficial à transferência de massa (DE MELO; SILVESTRE; SILVA, 2014).

A solubilidade do óleo de grãos de café verde em CO₂ supercrítico pelo método dinâmico foi obtida a partir da equação da reta tangente às curvas de extração para todos os ensaios (Figura 8), nas diferentes condições de pressão e temperatura utilizadas, como descrito no item 4.4.2. Os valores da solubilidade determinados a partir deste método e as respectivas equações são apresentadas na Tabela 9. Estes resultados mostram que a solubilidade do óleo de café verde em CO₂ supercrítico foram maior para a temperatura 40 e 50 °C à pressão de 300 bar. Observa-se que nestas condições de pressão e temperatura, a densidade do CO₂ é maior e, provavelmente, este fato tenha sido mais relevante na solubilidade do que o incremento da temperatura. Quando se utilizou 350 bar de pressão, os valores de solubilidade, com exceção do ensaio 8, 9 e 10 (para T de 40, 50 e 60 °C) foram influenciados pela temperatura, já que valores entre 0,0059 à 0,0065 g óleo/g CO₂ foram obtidos à medida que aumentou a temperatura.

Tabela 9. Solubilidade do óleo de grãos de café verde em CO₂ supercrítico obtidas experimentalmente pelo método dinâmico.

Ensaio	P (bar)	T (°C)	ρ CO ₂ (Kg/m ³)	Equação da reta	Correlação	Solubilidade (g óleo/g CO ₂)
1	300	40	910,3	$y = 0,0056x - 0,3941$	0,9908	0,0056
2		50	871,4	$y = 0,0058x - 0,4063$	0,9941	0,0058
3		60	830,6	$y = 0,0047x - 0,2300$	0,9948	0,0047
4		70	788,7	$y = 0,0048x - 0,3661$	0,9963	0,0048
5		80	746,1	$y = 0,0036x - 0,3686$	0,9974	0,0036
6	350	40	935,6	$y = 0,0059x - 0,1334$	0,9830	0,0059
7		50	899,9	$y = 0,0059x - 0,0076$	0,9858	0,0059
8		60	863,6	$y = 0,0059x + 0,1932$	0,9824	0,0059
9		70	826,6	$y = 0,0060x - 0,1455$	0,9970	0,0060
10		80	789,2	$y = 0,0062x - 0,0377$	0,9940	0,0065

5.4.3. Cálculo experimental da solubilidade pelo método estático

No cálculo da solubilidade pelo método estático, testes preliminares foram feitos para a escolha do tempo a ser adotado para garantir que o equilíbrio entre os componentes do café verde moído e o dióxido de carbono em estado supercrítico tenha sido alcançado. Três períodos foram testados (5, 7 e 10 horas) para uma mesma condição experimental de T e P, 70 °C e 300 bar e 60 °C e 350 bar. Estes valores de T e P foram escolhidos já que apresentaram maiores rendimentos globais quando o método dinâmico foi aplicado na obtenção do óleo. A Tabela 10 apresentam os resultados dos testes preliminares feitos para determinação de tempo de equilíbrio. Os valores obtidos mostram que não houve uma

diferença relevante que indicasse, por exemplo, que um tempo de 5, 7 ou 10 h de equilíbrio estático seria o indicado. Desta forma, adotou-se um período de equilíbrio estático de 5 h.

Tabela 10. Testes preliminares para determinação de tempo de equilíbrio estático.

Ensaio	T (h)	Massa do extrato (g)
70°C/300bar		
1	5	0,0204 ± 0,0006
2	7	0,0216 ± 0,0003
3	10	0,0197 ± 0,0008
60°C/350bar		
1	5	0,0195 ± 0,0004
2	7	0,0177 ± 0,0009
3	10	0,0185 ± 0,0006

Dados expressados em valor médio ± SD, n=3

Como descrito no item 4.4.3, a solubilidade do extrato de café verde foi calculada a partir da relação direta entre a massa coletada do óleo de grãos de café verde solubilizado em CO₂ supercrítico e a massa de CO₂ utilizada para os diferentes ensaios. Os valores da solubilidade determinados experimentalmente pelo método estático são apresentados na Tabela 11. Estes resultados mostram que a solubilidade do óleo de café verde aumentou com a temperatura a 300 bar (para T de 40, 50 e 60 °C) e a 350 bar (para T de 40, 50, 60 e 70 °C). Observam-se, nestas condições de pressão e temperatura fenômenos complexos resultantes dos efeitos concorrentes de redução da densidade do solvente e do aumento da pressão de vapor do soluto com o aumento da temperatura. Provavelmente tenham sido os fatos mais relevantes na solubilidade do que só a densidade do solvente. E para as temperaturas de 70 e 80 °C a 300 bar e 80 °C a 350 bar a solubilidade diminuiu, mostrando uma leve queda, devido à queda no valor da densidade do solvente (789,2 Kg/m³).

Tabela 11. Solubilidade do óleo dos grãos de café verde em CO₂ supercrítico obtidas experimentalmente pelo método estático.

Ensaio	P (bar)	T (°C)	ρ CO ₂ (Kg/m ³)	Solubilidade (g óleo/g CO ₂)
1		40	910,3	0,0124 ± 0,0006
2		50	871,4	0,0202 ± 0,0010
3		60	830,6	0,0260 ± 0,0018
4		70	788,7	0,0204 ± 0,0015
5		80	746,1	0,0167 ± 0,0012
6		40	935,6	0,0168 ± 0,0008
7		50	899,9	0,0188 ± 0,0006
8		60	863,6	0,0215 ± 0,0009
9		70	826,6	0,0243 ± 0,0016
10		80	789,2	0,0231 ± 0,0011

A 300 bar, ao se observar o comportamento da solubilidade com a temperatura, determinada pelos dois métodos, além da ordem de grandeza, nota-se que no método dinâmico a solubilidade diminuiu na medida em que a temperatura aumentou (Figura 16). Observa-se que, nestas condições de pressão e temperatura, a densidade do solvente diminuiu com o aumento da temperatura (Tabela 12) e, provavelmente, este fato tenha sido mais relevante na solubilidade do que o incremento da temperatura, não desconsiderando que também a vazão de CO₂ utilizada (5 g/min, vazão mínima do equipamento), provavelmente influenciou na solubilidade, a qual deve ser muito baixa para assegurar a saturação do soluto no solvente supercrítico que flui através do sistema (ZHAO; ZHANG, 2014).

Tabela 12. Solubilidade do óleo de grãos de café verde em CO₂ supercrítico obtidas experimentalmente.

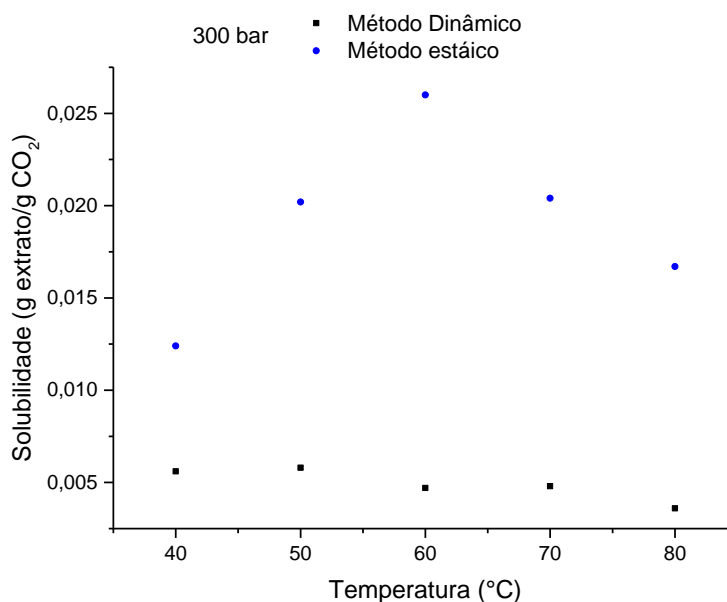
Ensaio	P (bar)	T (°C)	ρ CO ₂ (Kg/m ³)	Solubilidade (Dinâmico) (g óleo/g CO ₂)	Solubilidade (Estático) (g óleo/g CO ₂)
1	300	40	910,3	0,0056	0,0124
2		50	871,4	0,0058	0,0202
3		60	830,6	0,0047	0,0260
4		70	788,7	0,0048	0,0204
5		80	746,1	0,0036	0,0167
6	350	40	935,6	0,0059	0,0168
7		50	899,9	0,0059	0,0188
8		60	863,6	0,0059	0,0215
9		70	826,6	0,0060	0,0243
10		80	789,2	0,0065	0,0231

Também a 300 bar, a solubilidade determinada pelo método estático aumenta com a temperatura atingindo um máximo à 60 °C e diminuindo para 70 e 80°C (Figura 16). Neste caso considera-se que a solubilidade nas temperaturas de 40 até 60 °C foi influenciada pelos fenômenos complexos resultantes dos efeitos concorrentes de redução da densidade do solvente e o aumento da pressão de vapor do soluto com o aumento da temperatura. Provavelmente este foi o fator mais relevante na solubilidade do que só a densidade do solvente. E a solubilidade diminui para valores mais elevados de temperatura 70 e 80 °C (788,7 a 746,1Kg/m³, respectivamente). Isto indica que a influência da densidade do solvente sobre a solubilidade do óleo de grãos de café verde em CO₂ supercrítico é maior que a da temperatura na pressão de vapor dos solutos.

A variação da solubilidade do óleo de café verde com a temperatura a 350 bar (Figura 17) indicou um comportamento semelhante ao observado a 300 bar para o método estático, no qual se visualizou o aumento da solubilidade com o aumento da temperatura atingindo um máximo à 70 °C e diminuindo para 80 °C (Figura 16). O comportamento da solubilidade

nas temperaturas de 40 até 70 °C é atribuído à influência da temperatura na pressão de vapor dos solutos assim como também à influência concomitante da temperatura e pressão na densidade do solvente sobre o óleo de grãos de café verde. Esta solubilidade diminuiu para 80 °C devido à queda na densidade do solvente (789,2 Kg/m³). A diminuição na densidade do solvente nesta temperatura influencia a solubilidade em comparação as outras temperaturas onde as densidades foram maiores. Comportamentos semelhantes foram encontrados em estudos de solubilidade feitos por SOARES et al. (2007) para o óleo refinado de milho, utilizando o método estático a 350 bar, onde a solubilidade aumentou de 0,0107 até 0,0114 g/g CO₂ para as temperaturas de 40 e 60°C, respectivamente, e diminuiu para 0,0088 g/g CO₂ à 80 °C cuja densidade do CO₂ era de 789,2 Kg/m³. Esta diminuição da solubilidade mostradas para os dois pontos com diferentes T e P, 70 °C e 300 bar e 80°C e 350 bar, mas com densidades do CO₂ supercrítico muito próximas de 788,7 Kg/m³ e 789,2 Kg/m³ respectivamente, mostraram que as solubilidades nestes pontos não foram mais dependentes da temperatura, mas sim da densidade.

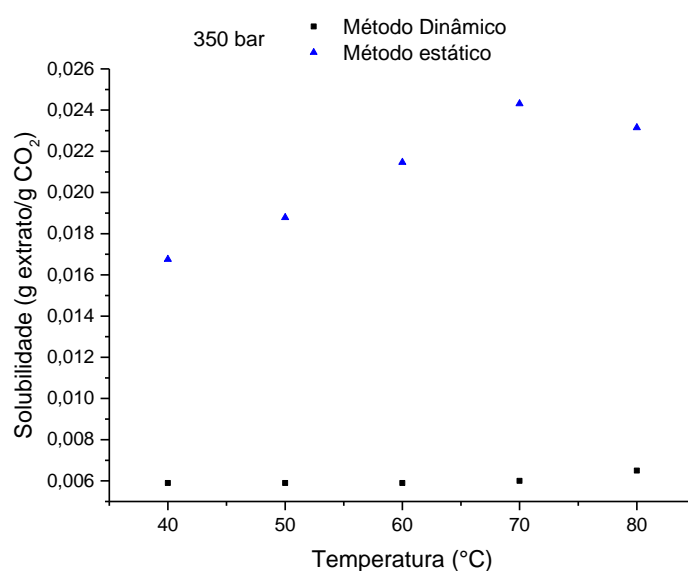
Figura 16. Solubilidade do óleo de grãos de café verde determinadas experimentalmente pelos métodos estático e dinâmico em função da temperatura à 300 bar.



Também a 350 bar, a variação da solubilidade determinada pelo método dinâmico aumentou parcialmente com a temperatura, e permaneceu igual para as temperaturas de 40, 50 e 60 °C (Figura 17). Neste caso considera-se que a solubilidade foi influenciada pelos

fenômenos complexos resultantes dos efeitos concorrentes de redução da densidade do solvente e o aumento da pressão de vapor do soluto com o aumento da temperatura, provavelmente sendo este o fator mais relevante na solubilidade (para T de 70 e 80 °C) do que o possível efeito da vazão. Já para as temperaturas menores (40, 50 e 60°C) os efeitos concorrentes de redução da densidade do solvente e o aumento da pressão de vapor do soluto com o aumento da temperatura não foram mais relevantes na solubilidade do que o possível efeito da vazão utilizada.

Figura 17. Solubilidade do óleo de grãos de café verde determinadas experimentalmente pelos métodos estático e dinâmico em função da temperatura à 350 bar.



As solubilidades do óleo de grãos de café verde foram determinadas pelos métodos estático e dinâmico. Os valores foram distintos com comportamentos semelhantes, mas ordens de grandezas diferentes. Considerando que na medida de solubilidade pelo método estático ocorre o contato de uma quantidade fixa de fluido (CO₂ supercrítico) com o soluto (óleo) num recipiente de alta pressão até atingir o equilíbrio (5 h) a pressão e temperatura controladas, onde o período é governado pela solubilidade do óleo no solvente (o óleo liberado na superfície das partículas) e pela difusão de óleo no interior das partículas, enquanto que no método dinâmico o fluido supercrítico escoava continuamente através do leito fixo empacotado um cilindro extrator de equilíbrio sob pressão e temperatura controlada, onde o declive inicial (CER), o óleo liberado na superfície das partículas, é extraída e o

período é governado pela solubilidade do óleo no solvente. Esta comparação mostra claramente por que a ordem de grandeza entre os dois métodos mostrando assim uma maior solubilidade no método estático. No entanto, um dos principais fatores que afetam a extração dinâmica, com relação à solubilidade, é a possibilidade de que a concentração do soluto não atingiu o seu valor de equilíbrio, fator que deve ser sempre levado em conta. E na extração estática a solubilidade esta sujeita aos problemas técnicos na extração. Neste trabalho pode-se indicar que as solubilidades determinadas pelo método estático são mais precisas e confiáveis, considerando que os problemas técnicos foram superados pelas repetições feitas para cada ensaio e o equilíbrio do sistema foi atingido.

5.5. Caracterização do óleo de café verde

5.5 1. Determinação de perfil de ácidos graxos

O perfil de ácidos graxos do óleo de grãos de café verde obtido por extração com CO₂ supercrítico foi determinado para que, por meio destes dados experimentais, se pudesse estimar os principais triacilgliceróis presentes. O perfil de ácidos graxos foi determinado para os óleos obtidos nos 10 ensaios (Tabela 13). Não se observou diferença significativa entre o perfil de ácidos graxos do óleo de café verde obtido na análise destes dez ensaios. A análise que se discute corresponde ao perfil de ácidos graxos obtidos para o ensaio 5 (70 °C e 300 bar), que foi escolhido porque o óleo de grãos de café verde obtido nesta condição possui sua fração lipídica rica em diterpenos (cafestol e caveol) (DE OLIVEIRA et al., 2014). O cromatograma de íons totais (TIC) (Apêndice A – Figura A1) mostra os picos correspondentes a cada um dos ésteres metílicos de ácidos graxos presentes no óleo café verde. Os picos referentes àqueles do TIC, os ácidos graxos correspondentes, o tempo de retenção (TR), a porcentagem em área de cada pico, são apresentados no Apêndice A – Tabela A1. Os isômeros como ácido elaidico e cis-araquídico foram somados aos ácidos oleico e araquídico, respectivamente. O perfil de ácidos graxos obtidos neste experimento é semelhante ao perfil de ácidos graxos obtidos por Folstar (1985), Martin et al. (2001), Oliveira et al. (2006), De Oliveira et al. (2014) e Romano et al. (2014).

Tabela 13. Composição em ácidos graxos do óleo de café verde obtido por extração com CO₂ supercrítico sob a condição de 40, 60, 70 e 80°C à 300 e 350 bar.

Símbolo	Ácido graxo (Fórmula)	% em área dos picos				
		40 °C / 300 bar	50 °C / 300 bar	60 °C / 300 bar	70 °C / 300 bar	80 °C / 300 bar
M	C14:0	0,20 ± 0,01 ^a	0,21 ± 0,01 ^a	0,22 ± 0,01 ^a	0,24 ± 0,01 ^a	0,38 ± 0,01 ^a
P	C16:0	30,73 ± 0,01 ¹	30,66 ± 0,03 ¹	31,32 ± 0,05 ¹	30,64 ± 0,01 ¹	30,93 ± 0,02 ¹
S	C18:0	11,84 ± 0,02 ^b	11,97 ± 0,05 ^b	11,76 ± 0,04 ^b	11,86 ± 0,01 ^b	11,80 ± 0,01 ^b
O	C18:1	12,88 ± 0,01 ²	12,64 ± 0,03 ²	12,56 ± 0,03 ²	12,79 ± 0,02 ²	13,03 ± 0,03 ²
L	C18:2	32,90 ± 0,06 ^c	33,32 ± 0,02 ^c	33,36 ± 0,02 ^c	32,75 ± 0,06 ^c	32,20 ± 0,04 ^c
A	C20:0	6,52 ± 0,05 ³	6,34 ± 0,06 ³	6,21 ± 0,02 ³	6,64 ± 0,02 ³	6,69 ± 0,06 ³
Ln	C18:3	2,69 ± 0,02 ^d	2,63 ± 0,04 ^d	2,49 ± 0,02 ^d	2,76 ± 0,05 ^d	2,75 ± 0,01 ^d
Be	C22:0	2,24 ± 0,02 ⁴	2,23 ± 0,01 ⁴	2,08 ± 0,01 ⁴	2,32 ± 0,04 ⁴	2,22 ± 0,01 ⁴

Símbolo	Ácido graxo (Fórmula)	% em área dos picos				
		40 °C / 350 bar	50 °C / 350 bar	60 °C / 350 bar	70 °C / 350 bar	80 °C / 350 bar
M	C14:0	0,12 ± 0,01 ^{a+}	0,23 ± 0,02 ^a	0,25 ± 0,01 ^a	0,22 ± 0,01 ^a	0,22 ± 0,01 ^a
P	C16:0	30,58 ± 0,07 ¹	30,56 ± 0,04 ¹	31,23 ± 0,03 ¹	31,08 ± 0,02 ¹	31,28 ± 0,05 ¹
S	C18:0	12,02 ± 0,06 ^b	11,69 ± 0,09 ^b	11,67 ± 0,03 ^b	11,45 ± 0,05 ^b	11,66 ± 0,06 ^b
O	C18:1	12,60 ± 0,04 ²	12,76 ± 0,06 ²	12,50 ± 0,03 ²	12,64 ± 0,02 ²	12,44 ± 0,06 ²
L	C18:2	34,08 ± 0,01 ^c	33,37 ± 0,02 ^c	33,55 ± 0,04 ^c	33,44 ± 0,01 ^c	33,48 ± 0,02 ^c
A	C20:0	6,18 ± 0,06 ³	6,52 ± 0,02 ³	6,23 ± 0,02 ³	6,31 ± 0,02 ³	6,25 ± 0,03 ³
Ln	C18:3	2,35 ± 0,01 ^d	2,68 ± 0,01 ^d	2,47 ± 0,01 ^d	2,75 ± 0,02 ^d	2,49 ± 0,01 ^d
Be	C22:0	2,07 ± 0,03 ⁴	2,19 ± 0,01 ⁴	2,10 ± 0,01 ⁴	2,11 ± 0,03 ⁴	2,18 ± 0,02 ⁴

Dados expressos em valor médio ± SD, n=3, (a, 1, b, 2, c, 3, d, 4, +) diferença significativa p<0,05, avaliado mediante a cálculo da média de Tukey.

5.5 2. Determinação dos principais triacilgliceróis

Uma das formas de apresentar um TAG é indicando a sigla dos ácidos graxos ligados ao glicerol, por exemplo, o TAG OOO é uma trioleína (composto por três ácidos oleicos), o TAG PSL é composto por ácido palmítico, ácido esteárico e linoleico. O nome e abreviação dos ácidos graxos são apresentados também na Tabela 13 e 14.

Com base na composição em ácidos graxos determinaram-se os prováveis triacilgliceróis (TAGs) presentes no óleo de grãos de café verde segundo a metodologia de probabilidade estatística da predição computacional sugerido por Antoniosi Filho et al. (1995), reportada por Gonçalves e Meirelles (2004). Para o cálculo de probabilidade utilizou-se o software MATLAB R2013a. Ink. A Tabela 14 apresenta os principais TAGs do óleo de grãos de café verde, PSL, PLL, PLP, PLO, PLA e POP, estimados com uma porcentagem em massa superior a 7% (Tabela 14). Na modelagem termodinâmica, o óleo de grãos de café verde foi tratado como uma mistura destes seis principais TAGs. Outros autores, que empregaram métodos analíticos, como cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) na determinação dos TAGs presentes no óleo de grão de café arábica (GONZÁLEZ et al., 2001; DE AZEVEDO et al., 2008; JHAM; MULLER; CECON, 2008) também identificaram resultados semelhantes aos determinados neste trabalho.

Tabela 14. Composição estimada dos principais TAGs presentes no óleo de grãos de café verde.

Grupo	TAG	Massa (%)
C52:2	PSL	12,93
C52:4	PLL	12,30
C50:2	PLP	11,55
C52:3	PLO	9,77
C54:2	PLA	9,38
C50:1	POP	7,01
C54:4	SLL	4,98
C52:1	POS	4,81
C56:2	SLA	4,66
C54:3	SLO	3,81
C54:1	POA	3,32
C54:5	LLO	2,75
C56:4	LLA	2,18
C54:6	LLL	2,16
C52:5	PLLn	1,92
C56:3	OLA	1,91
C56:1	SOA	1,64
C50:3	PLnP	1,53
C58:2	SLBe	1,39

5.5 3. Propriedades físico-químicas dos triacilgliceróis

Dados de propriedades físico-químicas dos TAGs são raros na literatura científica devido, por exemplo, ao fato de estes componentes possuírem alta massa molar e apresentarem decomposição térmica nas proximidades do ponto de ebulição. Portanto, determinações experimentais de ponto de ebulição normal (T_b), temperatura e pressão críticas (T_c e P_c) e fator acêntrico (ω) destas substâncias são difíceis de obter experimentalmente. Mas existem numerosos métodos preditivos, como métodos de contribuição de grupos, que se utilizam na predição destas propriedades.

Neste experimento, estas propriedades foram estimadas por métodos de contribuição de grupos, em função dos parâmetros estruturais que conformam a estrutura molecular do composto, neste caso os TAGs (os seis principais, Tabela 14). A estrutura molecular do composto, expressa em grupos, por exemplo, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, etc., foi calculada pela soma do número de frequência de cada grupo multiplicado por sua contribuição. A contribuição de cada grupo na predição destas propriedades depende do método empregado. Nas Tabelas 15, 16 e 17 são apresentados os grupos de Joback e Reid (1987), Somayajulu (1989) e Han e Peng (1993).

Vários métodos foram empregados no cálculo do ponto de ebulição normal (T_b), das propriedades críticas (T_c e P_c) e fator acêntrico (ω) dos principais triacilgliceróis do óleo de café verde, já que estes dados são necessários na modelagem termodinâmica. Embora na Tabela 18 sejam apresentadas as propriedades calculadas pelos diferentes métodos de contribuição de grupo, na modelagem termodinâmica foram usados aqueles valores calculados pelo método de Han e Peng (1993) e método de Somayajulu (1989) usando o T_b calculado pelo método de Marrero e Gani (2001) (Tabela 19). Estes valores foram escolhidos porque mostraram concordância com alguns dados presentes na literatura, como os dados calculados por Yu et al. (1994), para a trilaurina ($T_b = 741,3$ K, $T_c = 859,7$ K, $P_c = 8,13$ atm e $\omega = 1,441$) a trimiristina ($T_b = 779,9$ K, $T_c = 892,1$ K, $P_c = 7,13$ atm e $\omega = 1,542$), a tripalmitina ($T_b = 798,5$ K, $T_c = 903,1$ K, $P_c = 6,36$ atm e $\omega = 1,630$), a triestearina ($T_b = 816,3$ K, $T_c = 914,3$ K, $P_c = 5,73$ atm e $\omega = 1,708$), a trioleína ($T_b = 783,3$ K, $T_c = 882,0$ K, $P_c = 6,35$ atm e $\omega = 1,731$) e por Weber, Petkov e Brunner (1999), para a trioleína ($T_c = 947,07$ K, $P_c = 4,68201$ bar e $\omega = 1,686230$), a triestearina ($T_c = 900,95$ K, $P_c = 4,58309$ bar e $\omega = 1,737092$) e tripalmitina ($T_c = 889,14$ K, $P_c = 5,09253$ bar e $\omega = 1,819471$).

Tabela 15. Dados de contribuição de grupos de Joback e Reid (1987).

Componente	Grupos	Quantidade	T _b	T _c	P _c
PLS	—CH ₂ —	44	22,88	0,0189	0
	—O—	3	22,42	0,0168	0,0015
	>C=O	3	76,75	0,038	0,0031
	>CH—	1	21,74	0,0164	0,002
	—CH ₃	3	23,58	0,0141	-0,0012
	=CH—	4	24,96	0,0129	-0,0006
PLL	—CH ₂ —	40	22,88	0,0189	0
	—O—	3	22,42	0,0168	0,0015
	>C=O	3	76,75	0,038	0,0031
	>CH—	1	21,74	0,0164	0,002
	—CH ₃	3	23,58	0,0141	-0,0012
	=CH—	8	24,96	0,0129	-0,0006
PLP	—CH ₂ —	42	22,88	0,0189	0
	—O—	3	22,42	0,0168	0,0015
	>C=O	3	76,75	0,038	0,0031
	>CH—	1	21,74	0,0164	0,002
	—CH ₃	3	23,58	0,0141	-0,0012
	=CH—	4	24,96	0,0129	-0,0006
PLO	—CH ₂ —	42	22,88	0,0189	0
	—O—	3	22,42	0,0168	0,0015
	>C=O	3	76,75	0,038	0,0031
	>CH—	1	21,74	0,0164	0,002
	—CH ₃	3	23,58	0,0141	-0,0012
	=CH—	6	24,96	0,0129	-0,0006
PLA	—CH ₂ —	46	22,88	0,0189	0
	—O—	3	22,42	0,0168	0,0015
	>C=O	3	76,75	0,038	0,0031
	>CH—	1	21,74	0,0164	0,002
	—CH ₃	3	23,58	0,0141	-0,0012
	=CH—	4	24,96	0,0129	-0,0006
POP	—CH ₂ —	44	22,88	0,0189	0
	—O—	3	22,42	0,0168	0,0015
	>C=O	3	76,75	0,038	0,0031
	>CH—	1	21,74	0,0164	0,002
	—CH ₃	3	23,58	0,0141	-0,0012
	=CH—	2	24,96	0,0129	-0,0006

Tabela 16. Dados de contribuição de grupos de Somayajulu (1989).

Componente	Grupos	Quantidade	n_t	n_p
PLS	—CH ₂ —	44	1	1
	—O—	3	0,87	0,71
	>C=O	3	2,3	1,25
	>CH—	1	0,849	1,079
	—CH ₃	3	0,8	0,8
	=CH—	4	1	1
PLL	—CH ₂ —	40	1	1
	—O—	3	0,87	0,71
	>C=O	3	2,3	1,25
	>CH—	1	0,849	1,079
	—CH ₃	3	0,8	0,8
	=CH—	8	1	1
PLP	—CH ₂ —	42	1	1
	—O—	3	0,87	0,71
	>C=O	3	2,3	1,25
	>CH—	1	0,849	1,079
	—CH ₃	3	0,8	0,8
	=CH—	4	1	1
PLO	—CH ₂ —	42	1	1
	—O—	3	0,87	0,71
	>C=O	3	2,3	1,25
	>CH—	1	0,849	1,079
	—CH ₃	3	0,8	0,8
	=CH—	6	1	1
PLA	—CH ₂ —	46	1	1
	—O—	3	0,87	0,71
	>C=O	3	2,3	1,25
	>CH—	1	0,849	1,079
	—CH ₃	3	0,8	0,8
	=CH—	4	1	1
POP	—CH ₂ —	44	1	1
	—O—	3	0,87	0,71
	>C=O	3	2,3	1,25
	>CH—	1	0,849	1,079
	—CH ₃	3	0,8	0,8
	=CH—	2	1	1

Tabela 17. Dados de contribuição de grupos de Han e Peng (1993).

Componente	Grupos	n_i	ϵ_i
PLS	—CH ₂ —	44	3,4381
	—O—	3	5,4095
	>C=O	3	11,152
	>CH—	1	1,7844
	—CH ₃	3	3,4381
	=CH—	4	3,5129
PLL	—CH ₂ —	40	3,4381
	—O—	3	5,4095
	>C=O	3	11,152
	>CH—	1	1,7844
	—CH ₃	3	3,4381
	=CH—	8	3,5129
PLP	—CH ₂ —	42	3,4381
	—O—	3	5,4095
	>C=O	3	11,152
	>CH—	1	1,7844
	—CH ₃	3	3,4381
	=CH—	4	3,5129
PLO	—CH ₂ —	42	3,4381
	—O—	3	5,4095
	>C=O	3	11,152
	>CH—	1	1,7844
	—CH ₃	3	3,4381
	=CH—	6	3,5129
PLA	—CH ₂ —	46	3,4381
	—O—	3	5,4095
	>C=O	3	11,152
	>CH—	1	1,7844
	—CH ₃	3	3,4381
	=CH—	4	3,5129
POP	—CH ₂ —	44	3,4381
	—O—	3	5,4095
	>C=O	3	11,152
	>CH—	1	1,7844
	—CH ₃	3	3,4381
	=CH—	2	3,5129

Número *delta platt* = -0,3356 foi usado para multiplicar os valores de contribuição dos grupos funcionais: —O—, >C=O, =CH—.

Tabela 18. Propriedades físico-químicas dos principais triacilgliceróis do óleo de café verde.

TAG	Massa molar (Kg/kmol)	T _b (k)			T _c (K)		P _c (bar)			ω		
		a	B	A	aB	B	A	B	C	D1	D2	D3
PSL	859,40	837,24	1694,75	924,46	1957,63	3962,66	4,8900	2,6149	1,5520	1,8123	-0,7811	-0,8681
PLL	855,37	838,04	1703,07	926,36	1833,60	3726,25	5,0026	2,6491	1,4028	1,8202	-0,7498	-0,8494
PLP	831,34	829,73	1648,99	918,73	1752,67	3483,22	5,0702	2,7266	1,4976	1,7943	-0,7306	-0,8344
PLO	857,38	837,64	1698,91	925,41	1892,94	3839,28	4,9457	2,6048	1,4786	1,8163	-0,7658	-0,8605
PLA	887,45	844,50	1740,51	930,02	2227,69	4591,26	4,7221	2,6699	1,7452	1,8290	-0,8251	-0,8899
POP	833,36	821,52	1644,83	909,12	1789,02	3581,93	5,0115	2,7375	1,5704	1,7905	-0,7473	-0,8429

a: Método de Marrero e Gani (2001).

A: método de Somayajulu (1989); usando o T_b calculado pelo método de Marrero e Gani (2001).

B: método de Joback e Reid (1987).

aB: método de Joback e Reid (1987); usando o T_b calculado pelo método de Marrero e Gani (2001).

C: método de Han e Peng (1993).

D1: Definição de Pitzer et al. (1955); usando T_b calculado pelo método de Marrero e Gani (2001); T_c e P_c calculado pelo método de Somayajulu (1989).

D2: Definição de Pitzer et al. (1955); usando T_b, T_c e P_c calculado pelo método de Marrero e Gani (2001); Joback e Reid (1987); Somayajulu (1989), respectivamente.

D3: Definição de Pitzer et al. (1955); usando T_b, T_c e P_c calculado pelo método Joback e Reid (1987).

Tabela 19. Temperatura crítica (T_c), pressão (P_c) e fator acêntrico (ω) dos TAGs e CO₂ utilizados para os cálculos na modelagem termodinâmica.

TAG	Massa molar (g/gmol)	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	ω
PSL	859,40	837,24	924,46	4,8900	1,5520
PLL	855,37	838,04	926,36	5,0026	1,4028
PLP	831,34	829,73	918,73	5,0702	1,4976
PLO	857,38	837,64	925,41	4,9457	1,4786
PLA	887,45	844,50	930,02	4,7221	1,7452
POP	833,36	821,52	909,12	5,0115	1,5704
CO ₂	44,01	-	304,10	73,75	0,2250

5.6. Modelagem termodinâmica

Com base nas pesquisas realizados por Perry, Weber e Daubert (1949) que consideram que os triacilgliceróis de semelhantes pesos moleculares têm aproximadamente a mesma volatilidade. Considerando as observações relatados por De Azevedo et al. (2008) é razoável adotar a mistura de seus principais triacilgliceróis como sendo um pseudo-componente para então aplicar a modelagem termodinâmica que utiliza equações de estado na predição do equilíbrio de fases. Estes autores, trabalhando com o óleo de grãos de café verde, consideraram que o baixo teor de cafeína no óleo não influencia de forma significativa o equilíbrio termodinâmico. Esta consideração também foi adotada neste trabalho.

Neste trabalho, a mistura dos seis principais TAGs foi considerada a mistura de componentes que representam o óleo. Desta forma o óleo de grãos de café verde foi representado pelos componentes da sua fração lipídica, sendo desconsiderados os diterpenos, os compostos fenólicos presentes e a cafeína.

5.6 1. Ajuste de parâmetros de interação binária

Os parâmetros de interação binária da regra de mistura de van der Waals, K_{ij} (Equação [29]) foi calculado com base nos pontos experimentais do equilíbrio de fases binário ou seja, do equilíbrio entre cada TAG com o CO_2 supercrítico. Por não existirem os principais triacilgliceróis do óleo de grãos de café verde puros para a determinação de sua solubilidade em CO_2 supercrítico, para cada valor de solubilidade determinado experimentalmente, seja pelo método estático ou dinâmico, considerou-se a solubilidade de cada TAG relativo ao valor de sua proporção normalizada no óleo, considerando que somente estes compostos estivessem na mistura (Tabela 20).

Tabela 20. Proporção dos principais TAGs presentes no óleo de grãos de café verde.

Componente	TAG	Massa (%)	Massa (%) normalizada para os seis TAGs presentes na mistura
2	PSL	12,93	20,54
3	PLL	12,30	19,54
4	PLP	11,55	18,35
5	PLO	9,77	15,52
6	PLA	9,38	14,90
7	POP	7,01	11,15

Os valores da fração molar na fase leve (y_i) dos principais TAGs presentes no óleo de grãos de café verde são apresentados na Tabela 21 para os valores de solubilidade dos TAGs em CO_2 supercrítico determinado pelo método estático e, na Tabela 22 determinados pelo método dinâmico.

O parâmetro de interação binária K_{ij} que é igual a K_{ji} utilizado no cálculo do parâmetro “a” da regra de mistura de van der Waals e da equação de estado de Peng-Robinson, seria obtido pelo ajuste do modelo termodinâmico aos valores experimentais de solubilidade dos triacilgliceróis majoritários escolhidos para representar o óleo de café verde. O solvente, CO_2 em estado supercrítico, foi tratado como componente 1, o TAG PSL, componente 2, o PLL, componente 3, o PLP, componente 4, o PLO, componente 5, o PLA, componente 6 e o POP, componente 7. No programa, para o cálculo dos parâmetros, os dados de entrada foram P, T, y (Tabelas 21 e 22) além dos dados de T_c , P_c e fator acêntrico para cada TAG e para o CO_2 (Tabela 19).

A modelagem que emprega a regra de mistura clássica, por considerar que os parâmetros de interação binária são iguais, diz que a interação entre a molécula de CO_2 e a molécula do componente é igual à interação da molécula do componente com o CO_2 . Na tentativa de ajustar os dados experimentais para a determinação do parâmetro de interação binária, o programa CPARTEST.PAS não rodou.

Acredita-se que o fato de estimar as propriedades críticas por métodos de contribuição de grupos e ainda, adotar o óleo de grãos de café verde como uma mistura dos seis principais TAGs presentes e considerar a solubilidade destes TAGs como uma função da sua proporção em massa, tenha sido uma somatória de dados preditos que não permitiram o ajuste do modelo aos dados experimentais. Desta forma não foi possível fazer a predição dos parâmetros de interação binária, nem tão pouco calcular a fração molar utilizando a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura de van der Waals.

Tabela 21. Solubilidade e fração molar na fase leve (y_i) dos triacilgliceróis maioritários do óleo de grãos de café em equilíbrio com o CO₂ supercrítico no método estático.

Solubilidade g TAG/g CO ₂ supercrítico (300 bar)						Fração molar (y_i)				
TAG	Temperatura (°C)					40	50	60	70	80
	40	50	60	70	80					
PSL	0,0025	0,0041	0,0053	0,0042	0,0034	0,000130	0,000213	0,000274	0,000215	0,000176
PLL	0,0024	0,0039	0,0051	0,0040	0,0033	0,000125	0,000203	0,000262	0,000205	0,000168
PLP	0,0023	0,0037	0,0048	0,0037	0,0031	0,000120	0,000196	0,000253	0,000198	0,000162
PLO	0,0019	0,0031	0,0040	0,0032	0,0026	0,000099	0,000161	0,000207	0,000163	0,000133
PLA	0,0018	0,0030	0,0039	0,0030	0,0025	0,000092	0,000149	0,000192	0,000151	0,000123
POP	0,0014	0,0022	0,0029	0,0023	0,0019	0,000073	0,000119	0,000153	0,000120	0,000098

Solubilidade g TAG/g CO ₂ supercrítico (350 bar)						Fração molar (y_i)				
TAG	Temperatura (°C)					40	50	60	70	80
	40	50	60	70	80					
PSL	0,0035	0,0039	0,0044	0,0050	0,0047	0,000177	0,000198	0,000226	0,000256	0,000243
PLL	0,0033	0,0037	0,0042	0,0047	0,0045	0,000169	0,000189	0,000216	0,000244	0,000232
PLP	0,0031	0,0034	0,0039	0,0045	0,0042	0,000163	0,000183	0,000208	0,000236	0,000224
PLO	0,0026	0,0029	0,0033	0,0038	0,0036	0,000134	0,000150	0,000171	0,000194	0,000184
PLA	0,0025	0,0028	0,0032	0,0036	0,0034	0,000124	0,000139	0,000159	0,000180	0,000171
POP	0,0019	0,0021	0,0024	0,0027	0,0026	0,000099	0,000111	0,000126	0,000143	0,000136

Tabela 22. Solubilidade e fração molar na fase leve (y_i) dos triacilgliceróis majoritários do óleo de grãos de café em equilíbrio com o CO₂ supercrítico no método dinâmico.

Solubilidade g TAG/g CO ₂ supercrítico (300 bar)						Fração molar (y_i)				
TAG	Temperatura (°C)					40	50	60	70	80
	40	50	60	70	80					
PSL	0,0012	0,0012	0,0010	0,0010	0,0007	0,000059	0,000061	0,000049	0,000050	0,000038
PLL	0,0011	0,0011	0,0009	0,0009	0,0007	0,000056	0,000058	0,000047	0,000048	0,000036
PLP	0,0010	0,0011	0,0009	0,0009	0,0007	0,000054	0,000056	0,000046	0,000047	0,000035
PLO	0,0009	0,0009	0,0007	0,0007	0,0006	0,000045	0,000046	0,000037	0,000038	0,000029
PLA	0,0008	0,0009	0,0007	0,0007	0,0005	0,000041	0,000043	0,000035	0,000035	0,000027
POP	0,0006	0,0006	0,0005	0,0005	0,0004	0,000033	0,000034	0,000028	0,000028	0,000021

Solubilidade g TAG/g CO ₂ supercrítico (350 bar)						Fração molar (y_i)				
TAG	Temperatura (°C)					40	50	60	70	80
	40	50	60	70	80					
PSL	0,0012	0,0012	0,0011	0,0012	0,0015	0,000062	0,000062	0,000058	0,000063	0,000075
PLL	0,0012	0,0012	0,0011	0,0012	0,0014	0,000059	0,000059	0,000055	0,000060	0,000071
PLP	0,0011	0,0011	0,0010	0,0011	0,0013	0,000057	0,000057	0,000053	0,000058	0,000069
PLO	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009	0,0011	0,000047	0,000047	0,000044	0,000048	0,000057
PLA	0,0009	0,0009	0,0008	0,0009	0,0011	0,000044	0,000044	0,000041	0,000044	0,000052
POP	0,0007	0,0007	0,0006	0,0007	0,0008	0,000035	0,000035	0,000032	0,000035	0,000042

6. CONCLUSÕES

Os grãos de café verde moídos apresentaram umidade de 4,32% à 4,43%, diâmetro médio das partículas igual a 0,8409 mm, densidade real ($1,35 \text{ g/cm}^3$), a porosidade no leito fixo de 0,5111 (método estático) e 0,7037 (método dinâmico) e 7,57g de extrato/100g de café verde moído em base seca por extração a soxhlet.

Os maiores rendimentos globais de extração do óleo dos grãos de café verde por EFSC foram obtidos nas temperaturas e pressões de 70 °C e 300 bar e 80°C e 350 bar com rendimentos de 7,58% e 7,60%, respectivamente. Os rendimentos globais, para todos os ensaios, aumentaram com a temperatura, com exceção da temperatura de 80°C a 300 bar e 70°C a 350 bar.

A solubilidade do óleo de café verde aumentou com a temperatura a 300 e a 350 bar (0,0099 a 0,026 g/gCO₂) para o método estático e também para o método dinâmico à 350 bar (0,0058 a 0,0065 g/gCO₂), enquanto que para o método dinâmico a 300 bar a solubilidade diminuiu com o aumento da temperatura. Para a maioria das condições de P e T estudadas, o comportamento da solubilidade foi semelhante em função destas variáveis e foi o mesmo para os métodos estático e dinâmico, no entanto, com ordens de grandezas distintas. Neste trabalho pode-se indicar que a solubilidade determinada pelo método estático foi mais precisa e confiável porque considere-se que tenha ocorrido uma completa saturação do soluto (óleo) no CO₂ supercrítico.

O perfil de ácidos graxos foi determinado para todos os ensaios, e as condições de extração não influenciaram na composição dos mesmos (Ácido mirístico (M), Ácido palmítico (P), Ácido esteárico (S), Ácido oleico (O), Ácido linoleico (L), Ácido araquídico (A), Ácido linolênico (Ln) e Ácido beenico (Be)). A predição do perfil de triacilgliceróis na composição do óleo foi determinado com base na composição em ácidos graxos no extrato do ensaio 5 (70 °C e 300 bar), e os triacilgliceróis na composição do óleo (PSL, PLL, PLP, PLO, PLA, POP, SLL, POS, SLA, SLO, POA, LLO, LLA, LLL, PLLn, OLA, SOA, PLnP e SLBe) apresentaram variações entre número de carbonos (C50 a C58).

As propriedades físico-químicas dos triacilgliceróis, tais como temperatura do ponto de ebulição normal (T_b), propriedades críticas (T_c e P_c) e fator acêntrico (ω) foram estimadas para os seis principais TAGs utilizando os métodos preditivos de contribuição de grupos, os quais foram para o PSL ($T_b = 837,24 \text{ K}$, $T_c = 924,46 \text{ K}$, $P_c = 4,89 \text{ bar}$ e $\omega = 1,552$), o PLL ($T_b = 838,04 \text{ K}$, $T_c = 926,36 \text{ K}$, $P_c = 5,0026 \text{ bar}$ e $\omega = 1,4028$), o PLP ($T_b = 829,73 \text{ K}$, $T_c = 918,73 \text{ K}$, $P_c = 5,0702 \text{ bar}$ e $\omega = 1,4976$), o PLO ($T_b = 837,64 \text{ K}$, $T_c = 925,41 \text{ K}$, $P_c = 4,9457 \text{ bar}$ e $\omega =$

1,4786), o PLA ($T_b = 844,50$ K, $T_c = 930,02$ K, $P_c = 4,7221$ bar e $\omega = 1,7452$), e o POP ($T_b = 821,52$ K, $T_c = 909,12$ K, $P_c = 5,0115$ bar e $\omega = 1,5704$). Os demais resultados apresentaram valores altos e/ou negativos não mostraram concordância com alguns dados estimados para trioleína, triestearina e tripalmitina presentes na literatura.

A modelagem termodinâmica para a predição da solubilidade de misturas binárias (TAG e CO_2) e multicomponentes (TAGs e CO_2), os dados de propriedades físico-químicas e da solubilidade convertida em fração molar foram usados para ajustar os parâmetros de interação binária, já que estes parâmetros também são dados de entrada para o cálculo da modelagem termodinâmica que empregam a EDE de Peng-Robinson e a regra de mistura clássica de van der Waals, no entanto, o programa não rodou, não sendo possível este ajuste, nem a predição do equilíbrio de fases.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a medida da solubilidade por o método dinâmica sugere-se descobrir a vazão do solvente que possibilite a máxima solubilidade do extrato, mantendo as condições aplicadas.

Para verificar como parâmetros cinéticos mudam com as condições aplicadas, sugere-se estudar a cinética de extração usando modelos matemáticos.

Novo ajuste dos parâmetros de interação binária podem ser feitas, ao invés de entrar com os dados da fração molar (y_i) dos solutos ($TAG_1, TAG_2, \dots, TAG_6$), poderão utilizar-se as frações molares do solvente como dados experimentais.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIC. **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA DO CAFÉ**. World exportation of coffee 2014. Available at: <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=61>> Accessed 05 March 2015.

ALBUQUERQUE, C.L.C. **Extração supercrítica de matrizes vegetais oleaginosas: rendimento global, cinética de extração, composição química e atividade antioxidante**. 2008. 120p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

ANTONIOSI FILHO, N. R., MENDES, O. L., LANCAS, F. M. 1995. Computer prediction of tricylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. **Chromatographia**, v. 40, n. 9/10, p. 557-562, 1995.

AOAC. **Official methods of analysis of AOAC International**. 16th Ed., Gaithersburg, MD, USA, Official methods. 1995.

ARAÚJO, J. M. A.; SANDI, D. Extraction of coffee diterpenes and coffee oil using supercritical carbon dioxide. **Food Chemistry**, v. 101, n. 3, p. 1087–1094, 2006.

ASAE. **Standards. Method of Determining and Expressing fineness of Feed Materials by Sievieng**. ASAE, S319.3, 547, 1997.

BRASIL. Instrução Normativa nº 8, de 11 de Junho de 2003. **Regulamento Técnico de Identidade e de Qualidade para a Classificação do Café Beneficiado Grão cru**. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Brasília, DF, 13 jun. 2003. Seção 1, p. 22-29. 2003.

BRENNECKE, J.F.; ECKERT, C. A. Phase equilibria for supercritical fluid process desing. Review. **American Institute of Chemical Engineers**, v. 35, n. 9, p. 1409-14027, 1989.

BRUNNER, G. **Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Process**. v. 4. Darmstadt: Steinkopff, 1994. 59-144p.

BRUNNER, G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 21–33, 2005.

CABRAL, F.A. **Uso de equações de estado cubicas para estimativas de solubilidade de óleos essenciais e de seus componentes em dióxido de carbono**. 1993. 182p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993.

CHARTIER, A.; BEAUMESNIL, M.; OLIVEIRA, A.L.; ELFAKIR, C.; BOSTYN, S. Optimization of the isolation and quantitation of kahweol and cafestol in green coffee Oil. **Talanta**, v. 117, p. 102-111, 2013.

CHRASTIL, J. Solubility of solids and liquids in supercritical gases. **J. Phys. Chem.**, v. 86, p. 3016–3021, 1982

CHIEN, C. H.; GREENKORN, R. A.; CHAO, K. C. Chain-of-Rotators equation of state. **AIChE Journal**, v. 29, n. 4, p. 560-571, 1983.

CLIFFORD, M. N. Chemical and physical aspects of green coffee and coffee products. In: CLIFFORD, M. N.; WILSON, K. C. **Coffee: Botany, biochemistry and production of beans and beverage**. London: Springer, 1985. Cap. 13, p. 305–374.

COX, K. W. ; BONO, J. L.; KWOK, Y. C.; STARLING, K. E. Multiproperty Analysis. Modified BWR Equation for Methane from PVT and Enthalpy Data. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 10, n. 2, p. 245–250, 1971.

DE AZEVEDO, A.B.A.; KIECKBUSH, T.G.; TASHIMA, A.K.; MOHAMEDA, R.S.; MAZZAFERA, P.; DE MELO, V.S.A.B. Extraction of green coffee oil using supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 44, n. 2, p. 186–192, 2008.

DE MELO, M.M.R.; SILVESTRE, A.J.D.; SILVA, C.M. Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology. Review. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 92, p. 115–176, 2014.

DE OLIVEIRA, P.M.A.; DE ALMEIDA, R.H.; DE OLIVEIRA, N.A.; BOSTYN, S.; GONCALVES, C.B.; OLIVEIRA, A.L. Enrichment of diterpenes in green coffee oil using supercritical fluid extraction – Characterization and comparison with green coffee oil from pressing. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 95, p. 137–145, 2014.

DEL VALLE J. M.; URREGO, F.A. Free solute content and solute-matrix interactions affect apparent solubility and apparent solute content in supercritical CO₂ extractions. A hypothesis paper. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 66, 157– 175, 2012.

DURÁN, R. M. A. **Fracionamento do Óleo de Café Verde por Destilação Molecular**. 2011. 182p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

ESQUIVEL, P., JIMÉNEZ, M. V. Functional properties of coffee and coffee by-products. **Food Research International**, v. 46, n. 2, 488–495, 2012.

FERREIRA, S.R.S.; MEIRELES, M.A.A. 2002. Modeling the supercritical fluid extraction of black pepper (*Piper nigrum* L.) essential oil. **Journal of Food Engineering**, v. 54, n. 4, p. 263–269, 2002.

FOLSTAR, P. Lipids. In: CLARKE, R.J.; MACRAE, R. (Eds.). **Coffee Chemistry**. Londres: Elsevier Applied Science Publishers, v. 1, 1985, p. 203-222.

GONZÁLEZ, A.G., PABLOS, F., MARTIN, M.J., LEON-CAMACHO, M., VALDENEBRO, M.S. HPLC analysis of tocopherols and triglycerides in coffee and their use as authentication parameters. **Food Chemistry**, v. 73, n. 1, p. 93–101, 2001.

GONÇALVES, C. B., MEIRELLES, A.J.A. Liquid–liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 221, n. 1/2, p. 139–150, 2004.

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, n. 5, 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, p. 2327- 2367, 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, n. 2, p. 332-334, 1993.

HÄRTIG, C. Rapid identification of fatty acid methyl esters using a multidimensional gas chromatography-mass spectrometry database. **Journal of Chromatography. A**, v. 1177, n. 1, p. 159–169, 2008.

HARVERY, A. L. Natural products in drug Discovery. Review. **Drug Discovery Today**, 13, n. 19/20, p. 894–901, 2008.

HERRERO, M. CIFUENTES, C.; IBAÑEZ, E. Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: Plants, food-by-products, algae and microalgae: A review. **Food Chemistry**, v. 98, n. 1, p. 136–148, 2006.

HEYEN, G. A cubic equation of state with extended range of application. **Chemical Engineering Thermodynamics**, p. 175-185, 1983.

HUANG, F.H.; LI, M.H.; LEE, L.L.; STARLING, K.E.; CHUNG, F.T.H. An accurate equation of state for carbon dioxide, **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 18, n. 6, p. 490 - 496, 1985.

JHAM, N. G.; MULLER, V.H.; CECON, P. Triacylglycerol molecular species variation in stored coffee beans determined by reverse-high-performance liquid chromatography/refractive index detector. **Journal of Stored Products Research**, v. 44, n.1, p. 82–89, 2008.

JOBACK, K.G.; REID, R.C. Estimation of pure-component properties from group-contributions. **Chemical Engineering Communication**, v. 57, n. 1/6, p. 233-243, 1987.

JUNQUEIRA, L. C. U.; CARNEIRO, J. **Biologia celular e molecular**. 9. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2012. 63p.

KIM, H.; LIN, H.M.; CHAO, K.CH. Cubic chain-of-rotators equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 25, n. 1, p. 75–84, 1986.

KÖLLING-SPEER I, STROHSCHNEIDER S, SPEER K, Determination of free diterpenes in green and roasted coffees. **Journal of High Resolution Chromatography**, v. 22, n. 1, p. 43-46, 1999.

KUBIC, W.L. A modification of the martin equation of state for calculating vapour-liquid equilibria. **Fluid Phase Equilibria**, v. 9, n. 1, p. 79–97, 1982.

KURZROCK, T.; SPEER, K. Diterpenes and diterpene esters in coffee. **Food Reviews International**, v. 17, n. 4, p. 433-450, 2001a.

KURZROCK, T.; SPEER, K. Identification of kahweol fatty acid esters in Arabica coffee by means of LC / MS. **Journal of Separation Science**, v. 24, n. 10/11, p. 843-848, 2001b.

ICO, **International Coffee Organization**. Available at: www.ico.org/prices/po.htm. Accessed 10 March 2015.

ISO **International Standard**. Green coffee - determination of loss of mass on oven drying at 105 °C. ISO 6673: 1983.

LASHERMES, P., ANDRE, A. C., ETIENNE, H. Genomics of Coffee One of the World's Largest Traded Commodities. In: MOORE, P. H.; MING, R. (Eds.). **Genomics of tropical crop plants**. New York: Springer, 2008. Cap. 9, p. 203–225.

MARTÍNEZ, J.; AGUIAR A.C. Extraction of Triacylglycerols and Fatty Acids Using Supercritical Fluids – Review. **Current Analytical Chemistry**, v. 10, n.1, p. 67-77, 2014.

MARTÍN J.M., PABLOS, F., GONZALEZ G.A., VALDENEBRO, S.M., LEÓN-CAMACHO, M. Fatty acid profiles as discriminant parameters for coffee varieties differentiation. **Talanta**, v. 54, n. 2, p. 291–297, 2001.

MARRERO, J.; GANI, R. Group-contribution based estimation of pure component properties. **Fluid Phase Equilibria**, v. 183/184, p.183–208, 2001.

MEZZOMO, N.; MARTÍNEZ, J.; FERREIRA, S. R.S. Supercritical fluid extraction of peach (*Prunus persica*) almond oil: Kinetics, mathematical modeling and scale-up. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 51, n.1, p. 10–16, 2009.

MISHRA, B. B., TIWARI V. K. Natural products: An evolving role in future drug discovery. Mini-review. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 46, n.10, p. 4769-4807, 2011.

MUKHOPADHYAY, M. Natural extracts using supercritical carbon dioxide. Florida: CRC Press LLC, 2000. 83p.

OLIVEIRA, A.L.; SILVA, S.S.; DA SILVA, M.A.P.; EBERLIN, M.N.; CABRAL, A.L. Sensory and yield response surface analysis of supercritical CO₂ extracted aromatic oil from roasted coffee. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 1, p. 38-42, 2001.

OLIVEIRA, A.L., CRUZ, P. M., EBERLIN, M. N., & CABRAL, F. A. Brazilian roasted coffee oil obtained by mechanical expelling: Compositional analysis by GC–MS. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 4, p. 677–682, 2005.

OLIVEIRA, A.L. **Montagem de um equipamento de extração supercrítica e otimização de processos para obtenção de extratos de produtos naturais com princípios ativos pelo emprego desta tecnologia**. 2007. 97p. Tese (Livre Docência) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2007.

OLIVEIRA, A.L.; EBERLIN, M.N.; CABRAL, F. A. Prediction of the Solubility of Aromatic Compounds from Brazilian Rosted Coffee (2-Methylpyrazine; 2-Furfuryl alcohol; 2,5-Dimethylpyrazine; γ - Butyrolactone and 2- Furfurylacetate) in SC-CO₂. **Jornal of Chemical Engineering of Japan**, v. 42, n. 4, p. 219-230, 2009.

OLIVEIRA, L.S.; FRANCA, A.S.; MENDONCA, J.C.F.; BARROS-JUNIOR, M.C. Proximate composition and fatty acids profile of green and roasted defective coffee beans. **LWT - Food Science and Technology**, v. 39, n. 3, p. 235–239, 2006.

PENG, D.Y.; ROBINSON, D.B. A new two-constant equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59-63, 1976.

PERRY, E.S.; WEBER, B.F.; DAUBERT. Vapor pressure of phlegmatic liquids. I. Simple and mixed triglycerides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 71, n. 11, p. 3720–3726, 1949.

PITZER, K. S.; LIPPMAN, D. Z.; CURL Jr., R. F.; HUGGINS, C. M.; PETERSEN, D. E. "The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization". **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, n. 13, p. 3433-3440, 1955.

QUISPE-CONDORI S.; SÁNCHEZ, D.; FOGLIO, M.A.; ROSA, P.T.V.; ZETZL, C.; BRUNNER G.; MEIRELES, M.A.A. Global yield isotherms and kinetic of artemisinin extraction from *Artemisia annua* L leaves using supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 36, n. 1, p. 40–48, 2005.

REDLICH, O.; KWONG, J.N.S. On the thermodynamics of solutions; an equation of state; fugacities of gaseous solutions. **Chemical Reviews**, v. 44, n. 1, p. 233-244, 1949.

REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 10, n. 1, p. 1-37, 1997.

REVERCHON, E.; KAZIUNAS, A.; MARRONE, C. Supercritical CO₂ extraction of hiprose seed oil: experiments and mathematical modeling. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 2195-2201, 2000.

REVERCHON, E.; MARRONE, C. Modelling and Simulation of the supercritical CO₂ extraction of vegetable oils. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 19, p. 161-175, 2001.

REVERCHON, E.; ADAMI, R. Nanomaterials and supercritical fluids. Review. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 37, n. 1, p. 1–22, 2006.

RIZVI, S.S.H.; BENADO, A.L.; ZOLLWEG, J.A.; DANIELS, J.A. Supercritical fluid extraction: Fundamental Principles and Modeling Methods. **Food Technology**, 55-65, 1986.

RODRIGUES, V. M. **Determinação da solubilidade em sistemas pseudo-ternarios: Cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) + CO₂, Gengibre (*Zingiber officinale*) + CO₂ e Erva-doce (*Pimpinella anisum*) + CO₂**. 2001. 336p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

ROMANO, R.; SANTINI, A.; GROTTAGLIE, L.L.; MANZO, N.; VISCONTI, A.; RITIENI, A. Identification markers based on fatty acid composition to differentiate between roasted Arabica and Canephora (Robusta) coffee varieties in mixtures. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 35, n. 1, p. 1–9, 2014.

RUBAYIZA, A. B.; MEURENS, M. Chemical discrimination of arabica and robusta coffees by Fourier Transform Raman Spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 1, p. 4654-4659, 2005.

SANTOS, O. V.; CORRÊA, N. C. F.; SOARES, F. A. S. M.; GIOIELLI, L. A.; COSTA, C. E. F.; LANNES, S. C. S. Chemical evaluation and thermal behavior of Brazil nut oil obtained by different extraction processes. **Food Research International**, v. 47, n. 2, p. 253–258, 2012.

SILVA, G. **Extração de pigmentos do urucum com CO₂ supercrítico**. 1999. 192p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

SOARES, B.M.C.; GAMARRA, F.M.C.; PAVIANI, L.C.; GONÇALVES, L.A.G.; CABRAL, F.A. Solubility of triacylglycerols in supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 43, n.1, p. 25–31, 2007.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 27, n. 6, p. 1197-1203, 1972.

SOMAYAJULU, G.R. Estimation procedures for critical constants. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 34, n. 1, p. 106-120, 1989.

SOVOVÁ, H. Rate of vegetable oil extraction with supercritical CO₂ – I Modeling of extraction curves. **Chemical Engineering Research**, v. 49, n. 3, p. 409–414, 1994.

SOVOVÁ, H.; ZAREVÚCKA, M.; VACEK, M.; STRÁNSKÝ, K. Solubility of two vegetable oils in supercritical CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 20, n. 1, p. 15–28, 2001.

SPEER, K., KÖLLING-SPEER, I. The lipid fraction of the coffee bean. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 18, n. 1, p. 201–216, 2006.

STARLING, K. E.; HAN, M. S., Thermo data refined for LPG. Part 14: mixtures. **Hydrocarbon Process**, v. 51, n. 6, p.129-132, 1972,

SZARAWARA, J.; GAWDZIK, A. METHOD OF CALCULATION OF FUGACITY COEFFICIENT FROM CUBIC EQUATIONS OF STATE. **Chemical Engineering Science**, v. 44, n. 7, p. 1489-1494, 1989.

URGERT, R.; WEG, G. VAN DER; KOSMEIJER-SCHUIL, T. G.; BOVENKAMP, P. VAN DE; HOVENIER, R.; KATAN, M. B. Levels of the cholesterol-elevating diterpenes cafestol and kahweol in various coffee brews. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v. 43, n. 8, p. 2167-2172, 1995.

VEIRA, H. D. Coffee: The plant and its cultivation. In: M. Souza (Ed.). **Plant-Parasitic Nematodes of coffee**, Dordrecht: Springer, 2008. Cap. 1, p. 3–18.

VERBEKE, W. Consumer acceptance of functional foods: sociodemographic, cognitive and attitudinal determinants. **Food Quality and Preference**, v. 16, n. 1, p. 45-57, 2005.

WEBER, W.; PETKOV, S.; BRUNNER, G. Vapour–liquid–equilibria and calculations using the Redlich–Kwong–Aspen-equation of state for tristearin, tripalmitin, and triolein in CO and propane. **Fluid Phase Equilibria**, v. 158, n. 1, p. 695–706, 1999.

WEI, S.Y.; SADUS, J. R. Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria. Review. **AIChE Journal Thermodynamics**, v. 46, n. 1, p. 169- 196, 2000.

WILSON, A.J.; PETRACCO, M.; ILLY, E. Some preliminary investigations of oil biosynthesis in the coffee fruit and its subsequent re-distribution within green and roasted beans. In: **17th International Colloquium on the Chemistry of Coffee**, 92-99, Paris: ASIC, 1997.

WU, W.; HOU, Y. Mathematical modeling of extraction of egg yolk oil with supercritical CO₂. **Journal of supercritical fluids**, v. 19, p. 149-159, 2001.

YU, Z.; SINGH, B.; RIZVI, S.S.H.; ZOLLEG, J.A. Solubilities of fatty acids, fatty acid esters, triglycerides, and fats and oils in supercritical carbon dioxide. **Journal of supercritical fluids**, v. 7, n. 1, p. 51-59, 1994.

ZHAO, S.; ZHANG, D. An experimental investigation into the solubility of Moringa oleifera oil in supercritical carbon dioxide. **Journal of Food Engineering**, v. 138, p. 1–10, 2014.

APÊNDICE

APÊNDICE A

Figura A1. Cromatograma de íons totais (TIC) dos ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo café verde obtido por extração com CO₂ supercrítico à 70 °C e 300 bar (ensaio 5).

Tabela A1. Composição em ácidos graxos do óleo de café verde obtido por extração com CO₂ supercrítico sob a condição de 30, 40, 60, 70 e 80 °C à 300 e 350 bar.

APÊNDICE A

Figura A1. Cromatograma de íons totais (TIC) dos ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo café verde obtido por extração com CO₂ supercrítico à 70 °C e 300 bar (ensaio 5).

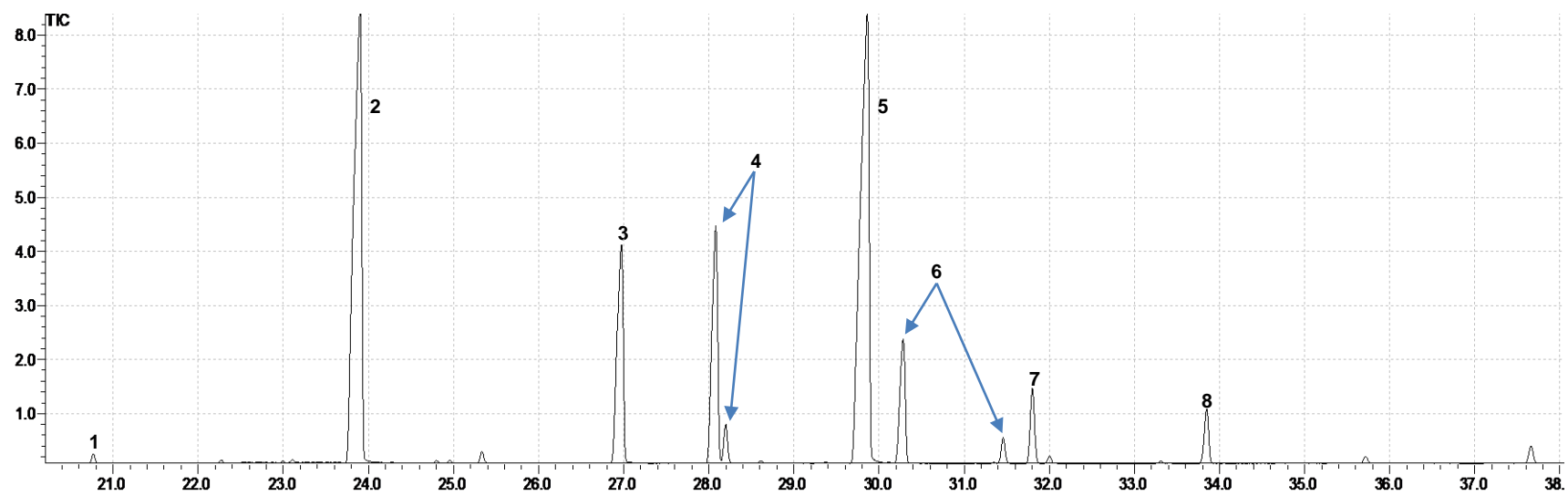


Tabela A1. Composição em ácidos graxos do óleo de café verde obtido por extração com CO₂ supercrítico sob a condição de 70 °C e 300 bar (ensaio 5).

Pico	TR (min)	Ácido graxo (Fórmula)	Nome (abreviação)	% em área dos picos
1	20,798	C14:0	Ácido mirístico (M)	0,24 ± 0,01
2	23,952	C16:0	Ácido palmítico (P)	30,64 ± 0,01
3	26,977	C18:0	Ácido esteárico (S)	11,86 ± 0,01
4	28,087	C18:1	Ácido oleico (O)	12,79 ± 0,02
5	29,896	C18:2	Ácido linoleico (L)	32,75 ± 0,06
6	30,369	C20:0	Ácido araquídico (A)	6,64 ± 0,02
7	31,814	C18:3	Ácido linolênico (Ln)	2,76 ± 0,05
8	33,850	C22:0	Ácido beenico (Be)	2,32 ± 0,04