

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTUDO DA SECAGEM DA
BORRA DE CAFÉ ESPRESSO**

Autor: Bruno Trindade Cardoso

Orientadores: Prof. Álvaro Silva Lima, Ph.D.

Prof^a. Cleide Mara Faria Soares, Ph.D.

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2013

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTUDO DA SECAGEM DA BORRA
DE CAFÉ ESPRESSO

Bruno Trindade Cardoso

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Álvaro Silva Lima, D.Sc.

Cleide Mara Faria Soares, D.Sc.

Marcello Maia de Almeida, D.Sc.

Hofsky Vieira Alexandre, D.Sc.

Odelsia Leonor Sánchez de Alsina, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2013

FICHA CATALOGRÁFICA

C268c Cardoso, Bruno Trindade

Caracterização química e estudo da secagem da borra de café espresso / Bruno Trindade Cardoso; Orientadores: Álvaro Silva Lima, Cleide Mara Faria Soares. – Aracaju, 2013.

76p. : il

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). – Universidade Tiradentes, 2013

1. Borra de café espresso. 2. Secagem. 3. Isotermas. 4. higroscopicidade. I. Lima, Álvaro Silva. (orient.) II. Soares, Cleide Mara Faria. (orient.) III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 663.933

A todos aqueles que acreditam que seus erros e acertos são os principais causadores dos seus sucessos e fracassos.

Agradecimentos

Para a conclusão do curso de mestrado, felizmente eu pude contar com a prestimosa colaboração de diversas pessoas. Mencioná-las aqui, apesar de indispensável, constitui apenas um pequeno gesto. Muito mais que isso, eu espero que essas pessoas enquanto conviverem comigo sintam a gratidão no meu sorriso, no meu olhar e nas minhas atitudes.

Aos meus orientadores, Álvaro e Cleide, dedico a minha mais sincera gratidão, porque constituíram a parte mais importante da rede de aquisição de conhecimento na qual fui inserido. Considero que também aprendi muito com os meus orientadores sobre o convívio e as relações pessoais e posso afirmar que saio uma pessoa com concepções renovadas. Por tudo isso, meu muito obrigado. Aos demais professores do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos (PEP), pelo auxílio na construção do conhecimento teórico tão importante para o bom andamento do meu trabalho de pesquisa.

A Hofsky, pela incomensurável colaboração nos meus trabalhos teóricos/práticos, pela paciência de discutir comigo até que as diferenças virassem consensos e por ser uma pessoa confiável com quem sempre pude me aconselhar e partilhar minhas angústias.

Aos colegas do Laboratório de Pesquisa em Alimentos (LPA) pela gentileza, sobretudo Roneval, pelo auxílio nos procedimentos analíticos.

Aos meus colegas do PEP, sem exceção. Nós desenvolvemos um espírito de cooperação muito grande e isso foi fundamental para o meu desenvolvimento, sobretudo nas disciplinas. Ana Cláudia, Gláucia, Maíra, Vanessa, Douglas e Fabiane, faço toda a questão de que continuem no meu círculo de amizades.

Obviamente faço um agradecimento especial à minha colega que virou mais que colega, à amiga que virou mais que amiga, Verusca. Como foi importante tê-la próximo de mim nessa reta final do curso. Por sua causa as dificuldades ficaram menores e a convivência contigo me fez dar mais atenção para o lado bom que a vida tem. Você tanto foi importante que os nossos laços agora extrapolam a vida acadêmica. Te agradeço muito por tudo isso.

E por fim, o meu agradecimento mais especial: à minha família. Aos meus pais, pela oportunidade de ingressar na aventura da vida, pela educação, pelo carinho, pelo afeto, por me estimularam a ser independente e por sempre ressaltaram o valor dos estudos. Aos meus irmãos, que me foram companheiros por muito mais tempo do que os dois anos de mestrado, o meu mais sincero agradecimento.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTUDO DA SECAGEM DA BORRA DE CAFÉ ESPRESSO

Bruno Trindade Cardoso

A borra do café, resíduo sólido gerado no preparo da bebida ou na produção industrial de café solúvel apresenta um grande potencial de reuso devido à possibilidade de aplicação dos seus constituintes em diferentes processos. Porém, esse resíduo possui um elevado teor de umidade que o torna susceptível à degradação química e biológica, e dificulta o seu transporte e armazenamento. Não existem na literatura trabalhos que avaliem estratégias de secagem e conservação desse resíduo previamente ao uso, assim como as características químicas da borra do café espresso também não foram estudadas. Diante disso, o presente trabalho teve como objetivo determinar características químicas da borra do café espresso, estabelecer uma cinética de secagem a 4 diferentes temperaturas (35, 45, 55 e 65°C), e avaliar o comportamento higroscópico por meio de isotermas de adsorção e dessorção de umidade nas temperaturas de 25, 35 e 45°C. Foram ajustados modelos matemáticos tanto às curvas cinéticas como às isotermas de sorção de umidade. A determinação de parâmetros de cor e compostos marrons forneceram informações sobre a qualidade da borra do café espresso após a secagem. A borra de café espresso apresentou na sua composição um elevado teor de umidade (59,49%), o qual confirma a necessidade de secagem previamente ao uso. O modelo de Midilli apresentou o melhor ajuste às curvas de secagem enquanto que o modelo de Peleg foi o que melhor descreveu as isotermas de sorção de umidade. A melhor temperatura de secagem foi 65°C, por conta do menor tempo do processo e da manutenção da qualidade do material avaliada por meio dos parâmetros de cor e compostos marrons. As isotermas de sorção de umidade têm formato característico de materiais ricos em carboidratos e apresentam histereses compatíveis com poros do tipo fenda estreita.

Palavras-chave: borra de café espresso, secagem, isotermas, higroscopicidade

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

CHEMICAL CHARACTERIZATION AND DRYING OF ESPRESSO SPENT COFFEE GROUNDS

Bruno Trindade Cardoso

Spent coffee grounds has been shown to be an important residue because of the large quantity generated, as well as by the presence of a substance with potential for reuse in different processes. During the generation of such waste, the coffee beans that originate it absorb a large amount of water, making it susceptible to chemical and biological degradation, and makes difficult its transportation and storage. There are no studies in the literature that evaluate strategies for drying and storage of spent coffee grounds waste prior to use. Chemical characteristics of this residue generated from espresso brewing have also not been studied. The present study aimed to determine the chemical characteristics of the spent coffee grounds, establish a drying kinetics at 4 different temperatures (35, 45, 55 and 65 ° C), and assess the hygroscopic behavior through adsorption and desorption isotherms at 25, 35 and 45 ° C. Models were adjusted for both kinetic curves and the moisture sorption isotherms. The determination of color parameters and browned were also determined to provide information on the quality of spent coffee grounds after drying. The espresso coffee grounds posses a high moisture content (59.49%), which confirms the need for drying prior to use. Midilli and Peleg models best fit the drying and sorption curves, respectively. The drying at 65°C was chosen as the best because at this temperature the drying time and equilibrium moisture content are lower and the quality of the material is maintained as evaluated by colour parameters and browned compounds. The shape of moisture sorption isotherms is characteristic of materials rich in carbohydrates and exhibit hysteresis compatible with the type narrow slit-like pores.

Key-word: spent coffee ground, drying, sorption, hygroscopicity

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	1
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. CAFÉ	3
2.2. BORRA DE CAFÉ	3
2.3. PROCESSO DE SECAGEM.....	3
2.3.1.CONSERVAÇÃO DE ALIMENTOS PELA REDUÇÃO DE a_w	6
2.3.2. OBTENÇÃO DE CURVAS DE SECAGEM E AJUSTE DE MODELOS MATEMÁTICOS.....	12
2.4. ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE.....	14
2.4.1.TIPOS DE CURVAS DE SORÇÃO DE UMIDADE	15
2.4.2. EFEITO DA TEMPERATURA NAS CURVAS DE SORÇÃO	15
2.4.3.HISTERESE	17
2.4.4.AJUSTE DE MODELOS MATEMÁTICOS ÀS CURVAS DE SORÇÃO.....	15
3.OBJETIVOS	21
4.ARTIGO I – Evaluation of adjustment of empirical models for drying and desorption isotherm of spent coffee grounds.....	23
5.ARTIGO II – Avaliação do comportamento higroscópico da borra de café espresso..	44
6.CONCLUSÕES.....	60
7.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	61
8.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1. CAFÉ CEREJA (A) ARÁBICA, (B) CANEPHORA E CAFÉ VERDE (C) ARÁBICA E (D) CANEPHORA.....	4
FIGURA 2.2. (A) CAMADAS DE UM FRUTO DE CAFÉ; (B) SEÇÃO TRANSVERSAL DE UMA SEMENTE DE CAFÉ MOSTRANDO O ENDOSPERMA E A LOCALIZAÇÃO DO EMBRIÃO.....	4
FIGURA 2.3. PRODUÇÃO MUNDIAL DE CAFÉ CANEPHORA, ARÁBICA E TOTAL..	7
FIGURA 2.4. VARIAÇÃO DAS VELOCIDADES RELATIVAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS COM A ATIVIDADE DE ÁGUA	11
FIGURA 2.5. ILUSTRAÇÃO DA PERDA DE MASSA DA AMOSTRA COM O ANDAMENTO DO PROCESSO DE SECAGEM.....	13
FIGURA 2.6. FORMATOS GERAIS DE ISOTERMAS DE ALIMENTOS.....	16
FIGURA 2.7. EFEITO DA TEMPERATURA EM ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE DE ALIMENTOS.....	17
FIGURA 2.8. TIPOS DE HISTERESE.....	18

CAPÍTULO IV

FIGURE 1. DRYING CURVE OF SPENT COFFE GROUND AT DIFFERENT TEMPERATURES.....	34
FIGURE 2. DESORPTION ISOTHERMS OF SPENT COFFEE GROUND MODELLED BY DIFFERENT EQUATIONS	38

CAPÍTULO V

FIGURA 1. ISOTERMAS DE (A) ADSORÇÃO E (B) DESSORÇÃO DE UMIDADE DA BORRA DO CAFÉ ESPRESSO A 25, 35 E 45°C	50
FIGURA 2. ISOTERMAS DE (A) ADSORÇÃO E (B) DESSORÇÃO DE UMIDADE A 25, 35 E 45°C AJUSTADAS COM O MODELO DE PELEG.....	52
FIGURA 3. CALOR ISOSTÉRICO DE DESSORÇÃO DA BORRA DO CAFÉ ESPRESSO.....	55

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1. COMPOSIÇÃO DOS GRÃOS VERDES DO CAFÉ ARÁBICA E CANEPHORA.....	6
TABELA 2.2. COMPOSIÇÃO DOS GRÃOS TORRADOS DOS CAFÉS ARÁBICA E CANEPHORA.....	7
TABELA 2.3. COMPOSIÇÃO DA BORRA DO CAFÉ SOLÚVEL.....	9
TABELA 2.4. MODELOS MATEMÁTICOS COMUMENTE UTILIZADOS PARA DESCREVER O FENÔMENO DE SECAGEM DE MATERIAIS AGROINDUSTRIAIS...	14
TABELA 2.5. MODELO BI, TRI E TETRA-PARAMÉTRICOS UTILIZADOS PARA O AJUSTE DE ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE.....	20

CAPÍTULO IV

TABLE 1. CENTESIMAL COMPOSITION OF COFFEE GROUND AND SPENT COFFEE GROUND.....	31
TABLE 2. EMPIRICAL MODEL PARAMETERS AND RESULTS OF THE STATISTICAL ANALYSIS OF THE MODELS FITTED TO DRYING DATA OF SPENT COFFEE GROUND.....	33
TABLE 3. COLOR AND BROWNING COMPOUNDS PARAMETERS FOR COFFEE GROUND AND WET AND DRYING SPENT COFFEE GROUND.....	35
TABLE 4. ESTIMATED PARAMETERS, STANDARD ERROR OF STIMATE (SE), DETERMINATION COEFFICIENT (R^2) AND RESIDUAL PLOTS FOR THE DESORPTION ISOTHERM MODEL TO SPENT COFFEE GROUND.....	39

CAPÍTULO V

TABELA 1. MODELOS USADOS PARA O AJUSTE DE ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE DA BORRA DE CAFÉ ESPRESSO.....	47
TABELA 2. PARÂMETROS DE AJUSTE DOS MODELOS DAS ISOTERMAS DA BORRA DE CAFÉ ESPRESSO, COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO (R^2) E ERROS MÉDIOS ESTIMADOS.....	53
TABELA 3. VALORES DO TEOR DE UMIDADE NA MONOCAMADA PARA A DESSORÇÃO DA BORRA DE CAFÉ ESPRESSO.....	55

LISTA DE SIGLAS

a_w : Atividade de água

P: Pressão de vapor de um sistema em estudo

P_0 : Pressão de vapor da água pura

URE: Umidade relativa de equilíbrio

MR: Razão de umidade adimensional

X_t : Teor de umidade a cada tempo de secagem

X_e : Teor de umidade de equilíbrio

X_0 : Teor de umidade inicial

a, k, k_1 , b: Constantes dos modelos de secagem

t: tempo de secagem

T: Temperatura

Q_s : Calor isostérico de sorção

R: Constante universal dos gases

H1, H2, H3 e H4: Tipos de histereses segundo classificação da IUPAC

X_e : Teor de umidade de equilíbrio

m_0 : Teor de umidade na monocamada

C, B, K, A, D: Constantes de modelos das isotermas de sorção de umidade

SE: Erro padrão da estimativa

WSCG: Wet spent coffee ground

SCG: Spent coffee ground

CG: Coffee ground

R^2 : Coeficiente de determinação

L^* , a^* , b^* : Parâmetros de cor

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem como tema o estudo de características químicas e conservação da borra do café espresso e foi idealizado devido à elevada quantidade de borra de café produzida anualmente, da inexistência de estratégias adequadas de reuso e da possibilidade de extração de substâncias presentes nesse resíduo para aplicação em diversos processos.

O café, bebida escura, aromática, não alcoólica, produzida a partir de grãos do fruto do cafeeiro torrados e moídos é a segunda bebida mais popular do mundo, sendo que um terço da população mundial a consome mais do que qualquer outra bebida (à exceção da água) (GEORGE *et al.*, 2008). Em decorrência desse elevado consumo, o café tornou-se a segunda *commodity* mais comercializada no mundo, atrás apenas do petróleo (MURTHY e NAIDU, 2012).

Existem diversos modos de preparo do café: moka, francês, turco, filtrado (coado), espresso, dentre outros (ALVES *et al.*, 2010). O café espresso é uma bebida preparada para o consumo imediato, obtida pela percolação rápida de uma pequena quantidade de água pressurizada e aquecida através de uma torta obtida pela compressão de grãos de café torrados e finamente moídos (NAVARINI e RIVETTI, 2010). O preparo do café em ambiente doméstico ou em restaurantes e o processo industrial de produção de café solúvel gera um resíduo sólido conhecido como borra de café (BRAVO *et al.*, 2011). Apesar da grande quantidade desse resíduo gerada anualmente, não há estratégias de disposição ou reuso consolidadas e a maior parte desse resíduo é incinerada ou descartada em lixo comum e apenas uma pequena fração é destinada à adubação e à alimentação animal (TOKIMOTO *et al.*, 2005).

Nas últimas décadas vários estudos vêm sendo realizados com o objetivo de avaliar o potencial de aplicação da borra de café em diferentes produtos e processos: alimentação animal (GIVENS e BARBER, 1986; SIKKA *et al.*, 1985), extração de açúcares (MUSSATO *et al.*, 2011), compostagem (LIU e PRICE, 2011), remoção de pigmentos de corpos de água naturais (FRANCA *et al.*, 2009), extração de lipídios (COUTO *et al.*, 2009), produção de biodiesel (KONDAMUDI *et al.*, 2008), obtenção de compostos com atividade antioxidante (BRAVO *et al.*, 2011), produção de bioetanol (CHOI *et al.*, 2012), dentre outros.

A maior parte dos estudos sobre o aproveitamento da borra café utiliza o resíduo industrial gerado na produção do café solúvel (MUSSATO *et al.*, 2011; GIVENS e BARBER, 1986; SIKKA *et al.*, 1985). Dentre aqueles que utilizam o resíduo proveniente de residências e restaurantes, poucos informam características da borra do café espresso (COUTO *et al.*, 2009). Além disso, não existem estudos que avaliem estratégias de conservação da borra do café, independente da origem, apesar de se admitir que as suas características, sobretudo o elevado teor de umidade, favorecem o desenvolvimento de micro-organismos (MUSSATO *et al.*, 2011).

Entende-se que há a necessidade de realizar estudos sobre a secagem da borra do café, tendo em vista a necessidade de reduzir o teor de umidade e a atividade de água desse resíduo para conferir estabilidade microbiológica, diminuir seu peso e volume para facilitar o transporte e o armazenamento, além de se considerar o baixo custo e simplicidade de operação desse processo em comparação a outros métodos de preservação de alimentos (RIBAS *et al.*, 2000). O transporte da borra de café é apontado como um dos principais desafios à sua reutilização (ABDULLAH e KOC, 2013).

Para o processo de secagem devem ser determinadas as curvas cinéticas que relacionam a perda de água com o tempo e também as isotermas de dessorção de umidade, as quais relacionam o teor de umidade com a atividade de água (TOLABA *et al.*, 2004). Esse último parâmetro é o mais eficaz para avaliar a estabilidade de um dado material, sobretudo em termos da degradação enzimática e crescimento microbiano (FENNEMA, 1982).

Além do estudo da secagem, é importante também conhecer o comportamento higroscópico da borra do café, por meio de isotermas de adsorção de umidade, de modo a conhecer a capacidade desse material de absorver ou liberar água quando exposto à umidade do ar (higroscopicidade) (MEDEIROS *et al.*, 2006).

A partir dessas considerações, objetivou-se no presente trabalho estudar a composição centesimal da borra do café espresso, determinar as curvas de secagem e de sorção de umidade em diferentes temperaturas, ajustar modelos matemáticos comumente utilizados para descrever essas curvas e avaliar o impacto do processo de secagem sobre parâmetros de qualidade desse resíduo. Essas avaliações constituem um diferencial com relação aos outros estudos que vêm sendo realizados, pois fornece informações não só acerca da caracterização desse resíduo, mas também discute sobre a conservação do mesmo previamente ao uso. Não foram encontrados na literatura estudos que avaliem a secagem e o comportamento higroscópico da borra do café, independente do processo em que é gerada e também não há relatos sobre características químicas da borra do café espresso. Por esses motivos, o presente

estudo fornece informações inéditas que serão de grande importância nos processos de reutilização desse resíduo.

Capítulo II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será discutida a importância da borra de café como resíduo tendo como base a quantidade gerada e as possibilidades de reutilização. Será apresentado também o estado da arte dos processos de reutilização da borra do café de diferentes origens e a importância dos processos de secagem e avaliação do comportamento higroscópico para a conservação de diversos produtos agroindustriais.

2.1 Café

O café pertence à da família Rubiaceae e do gênero *Coffea*, originário da África (Etiópia), que se adapta bem a regiões tropicais com altitude entre 600-1200 m, temperatura entre 15 e 25°C e umidade relativa do ar moderada. Sua vida útil, em termos de produção de frutos, se estende dos 6 aos 40 anos, apesar da máxima produção ser alcançada entre 10-15 anos após o plantio enquanto que a maturação dos frutos ocorre entre 8 e 12 meses após a floração (BELITZ *et al.*, 2009).

Existem mais de 70 espécies de café no mundo, entretanto somente duas são importantes economicamente: *Coffea arabica* L., que responde por aproximadamente 70% do volume comercializado e *Coffea canephora* Pierre, responsável pelos 30% restantes. A figura 2.1 apresenta o aspecto das principais espécies de café na forma “cereja” e “grão verde”.

O fruto do café também conhecido como café baba ou café cereja, consiste de uma casca (ou pericarpo) lisa, usualmente verde em frutos não maduros e violeta avermelhado ou vermelho escuro em frutos maduros, que cobre uma polpa (ou mesocarpo externo) tenra, amarelada, fibrosa e doce. A polpa é seguida por uma camada de mucilagem transparente, incolor, fina, viscosa e altamente hidratada (camada de pectina) que cobre um endocarpo fino e amarelado (pergaminho). Por fim, uma película prateada (perisperma) cobre cada hemisfério do endosperma, o qual é conhecido como grão de café. A Figura 2.2 mostra todas as partes que constituem o grão de café.

Após a colheita, os frutos do café são processados para a remoção da polpa, segundo uma das formas de processamento possíveis: por via seca e por via úmida. O processamento por via seca é mais usado no Brasil e consiste de secagem natural (ao sol) ou artificial (em estufa) do fruto, que em seguida é descascado mecanicamente.



Figura 2.1: Café cereja (a) arábica e (b) canephora e café verde (c) arábica e (d) canephora (Robusta)

No processamento por via úmida, o fruto do café é despulpado, a mucilagem removida por fermentação e a seguir o grão é seco e descascado mecanicamente (SANTOS *et al.*, 2007; BELITZ *et al.*, 2009). O café é comercializado internacionalmente sob a forma de “café verde” que consiste nos grãos obtidos através das formas de processamento acima descritas (ESQUIVEL e JIMÉNEZ, 2012).

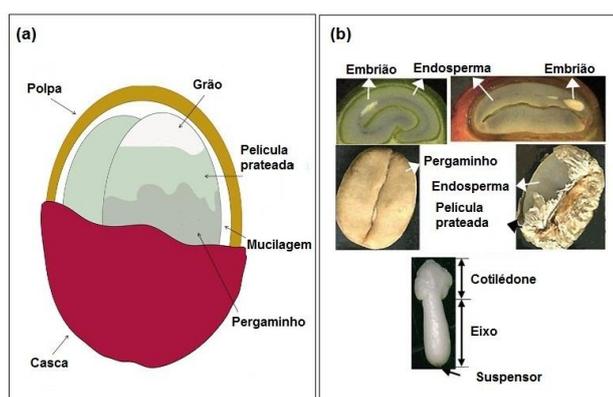


Figura 2.2: (a) Camadas de um fruto de café (ESQUIVEL e JIMÉNEZ, 2012). (b) Secção transversal de uma semente de café mostrando o endosperma e a localização do embrião (EIRA *et al.*, 2006)

O teor de umidade dos grãos verdes de café das espécies arábica e robusta oscila entre 7 e 13% (BELITZ *et al.*, 2009). A constituição química da matéria seca desses grãos apresenta

uma predominância de carboidratos, sobretudo polissacarídeos insolúveis, sendo que também são observados elevados teores de lipídios e proteínas (Tabela 2.1).

Antes de ser consumido o café é submetido ao processo de torra, normalmente a temperaturas entre 200 e 240°C por 10 a 15 minutos, a depender do grau de torra desejado (DAGLIA *et al.*, 2002). Esse processo ocasiona alterações físicas e químicas complexas nos grãos verdes, as quais conferem ao café seu sabor e aroma agradáveis e também são responsáveis pela alteração da cor de verde para marrom (DEL CASTILLO *et al.*, 2002). A composição química de grãos de café arábica e robusta torrados é ilustrada na Tabela 2.2.

Apesar da extensão das alterações químicas variar com relação ao tempo e à temperatura de torra, em geral observa-se que os grãos do café torrados apresentam menores teores de cafeína, ácidos clorogênicos, proteínas, aminoácidos e carboidratos do que os grãos verdes (DEIBLER *et al.*, 1998).

A diminuição dos teores de aminoácidos e carboidratos decorre da participação desses compostos na reação de Maillard, que gera dentre outros produtos as melanoidinas (BeMILLER, 2009). Os lipídios aparentam ser muito estáveis durante esse processo mantendo os seus teores médios no café torrado (DEIBLER *et al.*, 1998).

As características sensoriais do café, o reconhecido efeito estimulante decorrente da cafeína, a presença de substâncias, sobretudo ácidos clorogênicos e melanoidinas, cuja atividade antioxidante e outros efeitos benéficos à saúde são relatados na literatura (MORAIS *et al.*, 2009), além do próprio crescimento populacional, vêm causando um aumento da demanda por café e conseqüentemente o aumento da sua produção, tornando esse produto um dos mais importantes no comércio internacional.

Entre 1977 e 2011 a produção total mundial praticamente duplicou, guiada pelo incremento da produção das suas duas principais espécies, sobretudo o café canephora (Figura 2.3). Estima-se que a tendência de crescimento ainda deva manter-se na próxima década e considerando-se uma projeção moderadamente pessimista, a produção atinja os 164 milhões de grãos em 2020 (VEGRO, 2012).

Tabela 2.1: Composição (g/100g M.S.) dos grãos verdes dos cafés arábica e robusta

Constituinte	Arábica	Robusta	Componentes
<i>Carboidratos solúveis</i>	9-12,5	6-11,5	
Monosacarídeos	0,2-0,5	0,2-0,5	Frutose, glicose, galactose, arabinose
Oligossacarídeos	6-9	3-7	Sacarose (>90%); Rafinose (0-0,9%)
Polissacarídeos	3-4	3-4	Polímeros da galactose (55-65%), manose (10-20%), arabinose (20-35%), glicose (0-2%)
<i>Polissacarídeos insolúveis</i>	46-53	34-44	
Hemiceluloses	5-10	3-4	Polímeros da galactose (65-75%), arabinose (25-30%), manose (0-10%)
Celulose, β (1-4) mannan	41-43	32-40	
<i>Ácidos e fenóis</i>			
Ácidos voláteis	0,1	0,1	
Ácidos alifáticos não voláteis	2-2,9	1,3-2,2	Ácidos cítrico, málico, quínico.
Ácidos clorogênicos	6,7-9,2	7,1-12,1	
Lignina	1-3		
<i>Lipídios</i>	15-18	8-12	
Ceras	0,2-0,3	0,2-0,3	
Óleo	7,7-17,7	7,7-17,7	Principais ácidos: 16:0 e 18:2 (9 e 12)
<i>Compostos nitrogenados</i>	11-15	11-15	
Aminoácidos livres	0,2-0,8	0,2-0,8	
Proteínas	8,5-12	8,5-12	
Cafeína	0,8-1,4	1,7-4,0	Traços de teobromina e teofilina
Trigonelina	0,6-1,2	0,3-0,9	
<i>Minerais</i>	3-5,4	3-5,4	

Fonte: BELITZ *et al.* (2009).

Tabela 2.2: Composição (g/100g M.S.) dos grãos torrados dos cafés arábica e robusta.

Constituinte	Arábica	Robusta
Cafeína	1,3	2,4
Lipídios	17,0	11,0
Proteína	10,0	10,0
Carboidratos	38,0	41,5
Trigonelina, niacina	1,0	0,7
Ácidos alifáticos	2,4	2,5
Ácidos clorogênicos	2,7	3,1
Compostos voláteis	0,1	0,1
Minerais	4,5	4,7
Melanoidinas	23,0	23,0

Fonte: BELITZ *et al.* (2009).

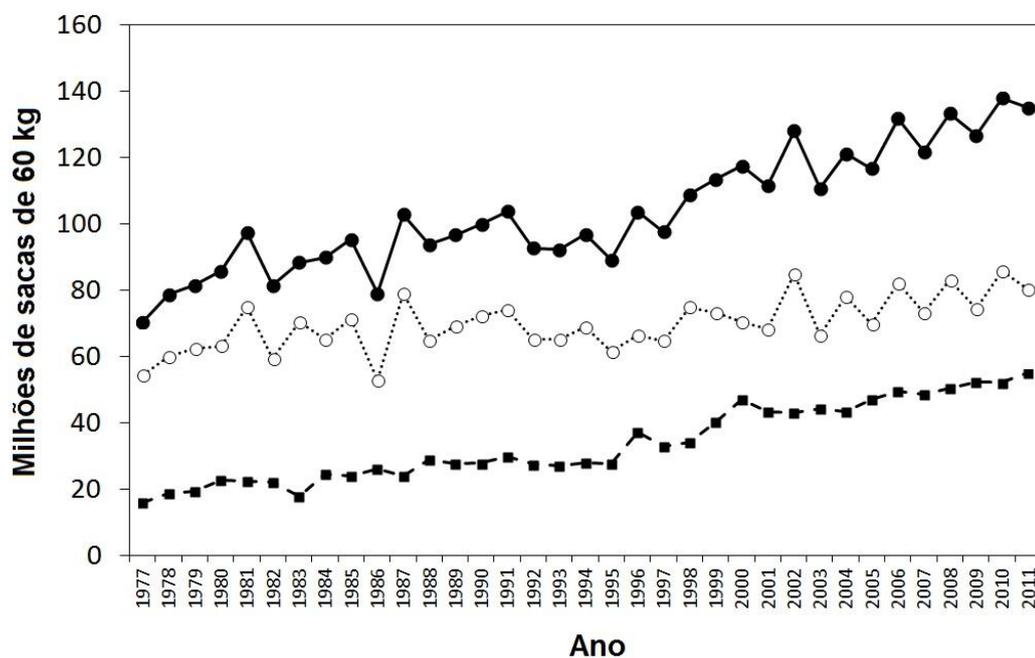


Figura 2.3: Produção mundial de café Canephora (■), arábica (○) e total (●) entre 1977 e 2011 (USDA, 2012).

O Brasil é o maior produtor (48 milhões de sacas de 60 kg em 2010), o maior exportador (as exportações renderam ao país US\$ 5,4 bilhões no mesmo ano) e um dos maiores consumidores mundiais de café, com um consumo per capita médio de 4,3 kg de café torrado e moído por habitante por ano (BRASIL, 2012). O volume produzido no país corresponde a 35,7% da produção mundial.

Os elevados números de produção do café são decorrentes da predileção pelas bebidas preparadas a partir dos seus grãos torrados e moídos. Estima-se que essas bebidas são as mais consumidas no mundo (depois da água) devido ao sabor e aroma agradáveis como também ao efeito estimulante das atividades mental e física (DAGLIA *et al.*, 2002). Além disso, dados recentes sobre a atividade antioxidante do café e seus efeitos benéficos à saúde também têm aumentado o interesse por esse produto (PARRAS *et al.*, 2007).

A quase totalidade do café consumido no mundo gera um resíduo conhecido como “borra do café”, equivalente ao termo “*spent coffee ground*” no idioma inglês. A quantidade de borra de café gerada anualmente e a sua composição química a tornam um resíduo importante e por conta disso vários estudos visando ao seu aproveitamento vêm sendo realizados.

2.2 Borra de café

A borra de café é o resíduo sólido gerado após a extração aquosa a quente a qual são submetidos os grãos de café torrados e moídos ou o resíduo sólido gerado no processo de produção industrial do café solúvel (BRAVO *et al.*, 2011). A quantidade gerada desse resíduo é proporcional à quantidade de café consumido. Estima-se que para cada tonelada de café verde processado sejam gerados 650 kg de borra de café e para cada quilo de café solúvel produzido, sejam gerados 2 kg desse mesmo resíduo (MURTHY e NAIDU, 2012). Além do volume gerado, a preocupação com a disposição adequada ou reutilização da borra de café decorre da sua natureza altamente poluente causada pela presença de matéria orgânica que demanda uma grande quantidade de oxigênio para ser degradada (SILVA *et al.*, 1998).

A borra de café, considerada um importante resíduo por conta dos motivos acima mencionados, vem sendo estudada para avaliação do seu potencial de reutilização. Diferentes estudos utilizando esse resíduo detectaram elevada atividade antioxidante a qual foi atribuída à presença de compostos fenólicos, compostos derivados da reação de Maillard (*browned compounds*), ácidos clorogênicos e flavonóides (BRAVO *et al.*, 2011; MUSSATO *et al.*, 2011a). Esses compostos, no entanto, representam uma pequena porcentagem da massa do

resíduo, como é observado, por exemplo, para os compostos fenólicos, cuja concentração é inferior a 2% (BRAVO *et al.*, 2011).

Outros estudos avaliaram a utilização dos constituintes majoritários da borra de café, cujos teores são exibidos na Tabela 1.3. MUSSATO *et al.* (2011) relataram a possibilidade de hidrolisar e extrair açúcares derivados da hemicelulose. KONDAMUDI *et al.* (2008) extraíram os lipídios da borra do café e sintetizaram biodiesel a partir desses compostos. Além dos lipídios e dos carboidratos, a borra de café possui elevados teores de fibras e de proteínas. Entretanto, a característica mais pronunciada na borra de café é o elevado teor de umidade, assimilado durante o preparo da bebida, que como mostra a Tabela 3, é próximo de 70%. Esta característica torna esse resíduo susceptível a degradação física, química e biológica (McLAUGHLIN e MAGEE, 1998), e portanto, a umidade deve ser reduzida.

Tabela 2.3: Composição da borra do café solúvel

Constituinte	% M.S.
<i>Umidade</i>	69,1
<i>Matéria seca</i>	30,9
Proteína bruta	11,7
Fibra bruta	43,8
Lipídios	20,2
Carboidratos	24,3
Minerais	0,7

Fonte: GIVENS e BARBER (1986).

2.3 Processo de secagem

A remoção da umidade é importante para a conservação da borra de café previamente ao seu uso e também para facilitar o transporte e o armazenamento e possibilitar a extração de compostos hidrofóbicos de interesse tais como os lipídios (ABDULLAH e KOC, 2013). Uma possibilidade para a remoção da água da borra de café é através do processo de secagem, um dos métodos mais antigos de preservação de alimentos (DOYMAZ, 2005). No subitem a

seguir serão abordados métodos de preservação de alimentos pela remoção de água (redução da atividade de água) com ênfase para o processo de secagem.

2.3.1 Conservação de alimentos pela redução de a_w

A água presente em um dado alimento favorece a ocorrência de reações químicas e bioquímicas e o desenvolvimento de micro-organismos, de maneira que a perecibilidade do alimento é proporcional ao seu teor de umidade (ANDRADE, 2006). A atividade de água pode ser interpretada como a medida da água livre em um alimento, isto é, que não está vinculada a outros componentes e, portanto, pode reagir quimicamente permitindo ainda o crescimento de micro-organismos (HENAO *et al.*, 2009). Por essa razão, a atividade de água é mais importante na avaliação da qualidade e estabilidade de alimentos do que a quantidade total de água presente (GOULA *et al.*, 2008).

A atividade de água (a_w) é definida como a razão da pressão de vapor da água no sistema em estudo (P) e a pressão de vapor da água pura (P_0) (REID, 2007).

$$a_w = \frac{P}{P_0} \quad (01)$$

Uma vez que a a_w de um alimento e a umidade relativa do ambiente no qual se encontra tendem a equilibrar-se, a atividade de água é também denominada umidade relativa de equilíbrio (URE) (PEREDA *et al.*, 2005):

$$a_w = \text{URE}/100 \quad (02)$$

Há um profundo efeito entre a atividade de água e a velocidade de muitas reações químicas dos alimentos e crescimento microbiano: a atividade enzimática é virtualmente inexistente na monocamada (a_w entre 0 e 0,2); fungos e leveduras começam a se desenvolver a atividades de água a partir de 0,7 e 0,8, respectivamente; bactérias iniciam seu crescimento quando a_w alcança 0,8; a atividade enzimática aumenta gradualmente entre 0,3 e 0,8 e então cresce rapidamente entre 0,8 e 1,0 (deMAN, 1999). Essas relações são exibidas sob a forma de curvas na Figura 2.4.

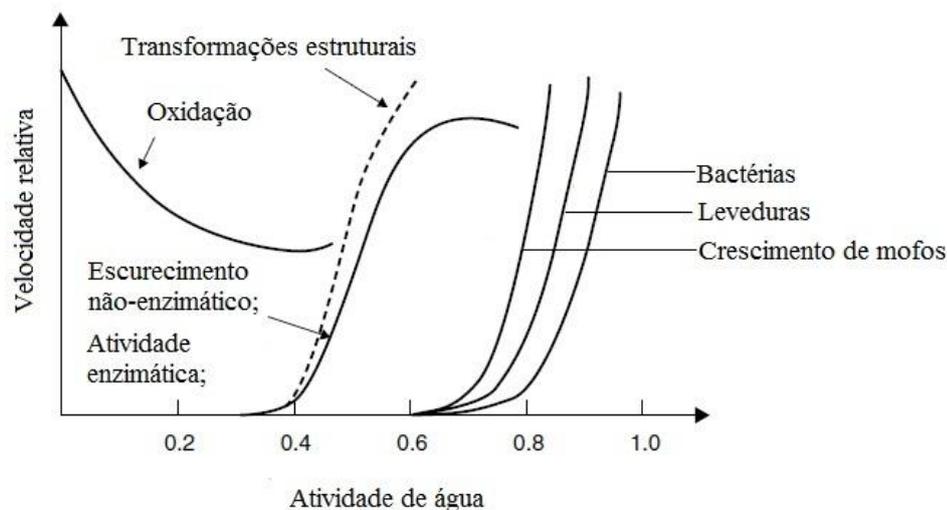


Figura 2.4. Variação das velocidades relativas de processos químicos e bioquímicos com a atividade de água. (BANDHARI e ADHIKARI, 2008)

Tendo como base a eficiência da predição da estabilidade de alimentos pela avaliação da atividade de água, muitos métodos de conservação são baseados na redução de a_w : a adição de sal ou açúcar promove a ligação das moléculas de água livre a esses compostos, reduzindo a disponibilidade da água e conseqüentemente o valor de a_w ; a liofilização e a secagem têm como objetivo eliminar água do alimento e com isso reduzir a_w . A diferença entre esses processos é que o primeiro utiliza baixas temperaturas e alto vácuo enquanto que o segundo utiliza um fluxo de ar quente para eliminar a água (ANDRADE, 2006).

A secagem é o processo comercial mais utilizado para preservar alimentos, por conta do baixo custo e simplicidade de operação quando comparado com outros métodos preservativos para períodos longos, como a centrifugação, o enlatamento, os tratamentos químicos, a irradiação, entre outros e tem como objetivo reduzir o teor e a atividade de água do produto (RIBAS *et al.*, 2000). Apresenta ainda como vantagens a rapidez do processo, a necessidade de pequenas áreas e a possibilidade de controle das condições de desidratação (OETTERER *et al.*, 2006),

O processo de secagem pode ser definido como o aquecimento e a transferência de massa simultâneos entre o produto e o ar de secagem (PUTRANTO *et al.*, 2011) e consiste na remoção do excesso de umidade do produto por evaporação geralmente causada por forças de convecção do ar aquecido (CORRÊA *et al.*, 2006).

Existem vários métodos ou processos para a secagem de gêneros alimentícios. A avaliação da qualidade desses métodos ou processos pode ser feita em termos da eficiência energética, tempo de secagem, qualidade do produto obtido, etc. (CHEN, 2008). Por conta da

necessidade de obtenção de produtos com maior qualidade e de reduzir custos com o tempo do processo, vários estudos sobre a otimização da secagem, vem sendo realizados (MADAMBA *et al.*, 1996).

O estudo do sistema de secagem, seu planejamento e sua aplicabilidade podem ser obtidos por meio de simulações matemáticas (CORRÊA *et al.*, 2006). Essas simulações são obtidas pela determinação das curvas de secagem e ajuste de modelos matemáticos a essas curvas.

2.3.2 Obtenção de curvas de secagem e ajuste de modelos matemáticos

As informações contidas nas curvas de secagem são de fundamental importância para o desenvolvimento de processos e para o dimensionamento de equipamentos; com elas, pode-se estimar o tempo de secagem de certa quantidade de produtos o qual é utilizado para estimar o gasto energético que por sua vez refletirá no custo de processamento e no preço final do produto (VILELA e ARTUR, 2008).

A determinação de curvas de secagem é realizada pela desidratação do material em condições pré-estabelecidas e pela determinação do teor de umidade periodicamente. As curvas são obtidas plotando-se a razão de umidade adimensional (Equação 3) contra o tempo de secagem. A razão de umidade é utilizada para evitar ambiguidades nos resultados por conta das diferenças no teor de umidade inicial da amostra (VELIC *et al.*, 2004),

$$MR = \frac{X_t - X_e}{X_0 - X_e} \quad (03)$$

onde X_t é o teor de umidade a cada tempo de secagem; X_e é o teor de umidade de equilíbrio e X_0 é o teor de umidade inicial.

Em geral os processos de secagem devem seguir uma das curvas ilustradas na Figura 2.5.

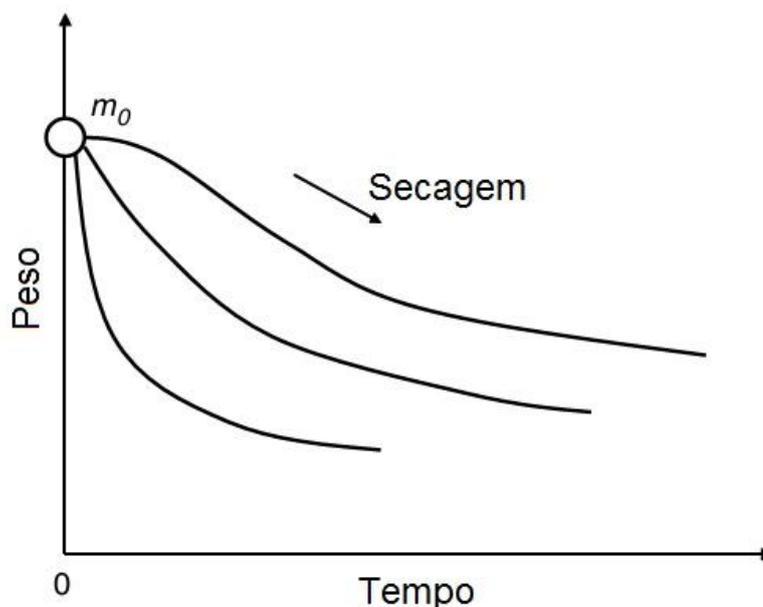


Figura 2.5: Ilustração da perda de massa da amostra com o andamento do processo de secagem. (CHEN, 2008)

A modelagem matemática tem sido ampla e efetivamente utilizada para a análise da secagem de produtos agrícolas diversos. Para tanto, são utilizados modelos empíricos, semiempíricos e teóricos (MUTHUKUMARAPPAN e GUNASEKARAM, 2009).

Os modelos teóricos descrevem a taxa decrescente (quase sempre observada para produtos agrícolas e alimentícios) bem como o período de taxa constante da secagem de um sólido e consideram geralmente como mecanismo principal a difusão baseada na 2ª Lei de Fick, a qual estabelece que o fluxo de massa por unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração de água (PARK *et al.*, 2002). Existem diversas soluções calculadas para a equação de difusão para condições iniciais e de contorno variadas, apesar de que, essas soluções se aplicam apenas aos sólidos de formas geométricas simples como corpos semi-infinitos, placas, cilindros e esferas (OLIVEIRA *et al.*, 2006). Os modelos empíricos, por sua vez, são métodos de abordagem com base em dados experimentais e na análise dimensional. Os modelos empíricos apresentam uma relação direta entre o conteúdo de umidade e o tempo de secagem; omitem os fundamentos do processo de secagem e seus parâmetros não têm significado físico. Os modelos semiempíricos que têm como proposta associar teoria com facilidade de uso, são baseados de maneira geral na Lei de Newton para resfriamento aplicada à transferência de massa (MARTINAZZO *et al.*, 2007). A Tabela 2.4 relaciona modelos comumente utilizados para a descrição das curvas de secagem de diversos materiais agroindustriais.

Os modelos cinéticos permitem a predição do tempo de secagem requerido para reduzir o teor de umidade de um dado material até um teor de umidade desejado. Por outro lado, a atividade de água é o parâmetro mais adequado para prever a estabilidade do material, particularmente com relação à degradação enzimática e ao crescimento microbiano (FENNEMA, 1982).

Tabela 2.4: Modelos matemáticos comumente utilizados para descrever o fenômeno de secagem de materiais agroindustriais.

Modelo	Equação
Midilli	$MR = a \cdot \exp(-k \cdot t^n) + b \cdot t$
Newton	$MR = \exp(-k \cdot t)$
Wang e Singh	$MR = 1 + at + bt^2$
Page	$MR = \exp(-k \cdot t^n)$
Verma	$MR = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1-a) \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$
Thompson	$MR = \exp[-a - (a^2 + 4b \cdot t)^{0.5}] / 2 \cdot b$
Henderson e Pabis	$MR = a \cdot \exp(-k \cdot t)$

Onde t é o tempo de secagem (h); k, k₀, k₁, a e b são constantes dos modelos.

Assim como os dados de secagem, o conhecimento das características de sorção de umidade de produtos agroindustriais diversos (SINIJA e MISHRA, 2008; KAYA e AYDIN, 2009; SUN, 1999) dentre eles produtos derivados do café (ALVES e BORDIN, 1998) é necessário para que se possa prever o ponto final de secagem com base em um valor de atividade de água que confira estabilidade ao material contra deterioração, principalmente por microrganismos.

2.4 Isotermas de sorção de umidade

Além da aplicabilidade da atividade de água isoladamente, as isotermas de sorção de umidade, curvas que relacionam o teor de umidade de equilíbrio com a atividade de água, são usadas para diversos propósitos: determinação do tempo de secagem, predição da vida de prateleira, avaliação da higroscopicidade, etc. (HENAO *et al.*, 2009; MEDEIROS *et al.*, 2006). Essas curvas podem ser geradas por um processo de adsorção (iniciando com o

material seco com a_w próximo de 0) ou dessorção (iniciando com o material úmido no qual $a_w > 0,97$). Na adsorção, o sólido é submetido a um ambiente onde a pressão de vapor de água é maior do que a pressão de vapor de água do sólido, o que favorece a absorção de umidade. Na dessorção a condição é invertida, de maneira que a pressão de vapor mais baixa da água na vizinhança do sólido é a força motriz para a perda de umidade (LABUZA e ALTUNAKAR, 2007).

As isotermas de adsorção de umidade são úteis para estabelecer métodos de armazenamento, estimando a máxima quantidade de umidade que pode ser absorvida durante esse processo, enquanto que as isotermas de dessorção fornecem informações importantes para o processo de secagem informando sobre a quantidade máxima de água que pode ser perdida na desidratação (CORDEIRO *et al.*, 2006; BAHLOUL *et al.*, 2008). Por meio das isotermas de dessorção também podem ser determinados o ponto de secagem que assegura viabilidade econômica e segurança microbiológica ao material, obtido a valores de atividade de água inferiores a 0,6 (PROTHON e AHRNÉ, 2004) e o calor isostérico líquido de sorção, que pode ser usado para estimar os requisitos de energia dos processos de desidratação (KIRANOUDIS *et al.*, 1993).

2.4.1 Tipos de curvas de sorção de umidade

As isotermas de sorção de umidade da maioria dos alimentos são não lineares e sigmoidais. Essas curvas diferem entre si a depender da composição química e do estado físico-químico dos constituintes do alimento (LABUZA e ALTUNAKAR, 2007). A IUPAC (IUPAC, 1985) classificou as isotermas em 6 tipos gerais (Figura 1.6).

Esses tipos de isotermas são típicas dos seguintes materiais: Tipo I – agentes *anti-cake*, usados em alimentos em pó; Tipo II – produtos solúveis; Tipo III – Materiais ricos em carboidratos; Tipo IV – Sólidos hidrofílicos; Tipo V – Carvão (BANDHARI e ADHIKARI, 2008). Os tipos de isotermas mais comuns aos alimentos são aquelas dos tipos II e III (MATHLOUTHI e ROGE, 2003).

2.4.2 Efeito da temperatura nas curvas de sorção

Além dos tipos característicos de isotermas, a temperatura pode influenciar a higroscopicidade do material, alterando o formato das curvas. Quando não há variação de outras propriedades relevantes do alimento, o efeito da temperatura sobre a alteração da atividade de água pode ser descrita por uma equação derivada da equação de Clausius-Clapeyron (Equação 3) (ROOS, 2007).

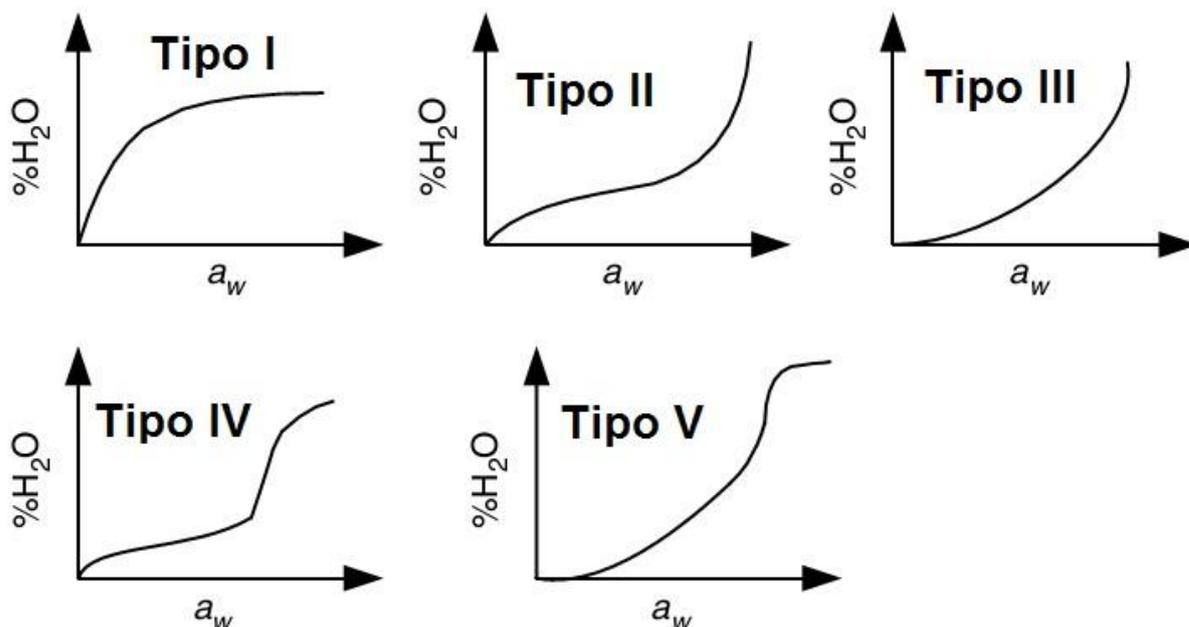


Figura 2.6: Formatos gerais de isotermas de alimentos (BRUNAUER, 1940).

$$d(\ln a_w)/d(1/T) = -Q_s/R \quad (03)$$

onde T é a temperatura; Q_s é o calor isostérico de sorção; R é a constante universal dos gases.

Segundo essa equação, um aumento na temperatura do material, a um teor de umidade constante, provoca o aumento na atividade de água. Em outras palavras, a uma atividade de água constante os alimentos retêm menos água a temperaturas mais altas (BHANDARI e ADHIKARI, 2008).

Em termos moleculares, a justificativa para esse comportamento é que a excitação das moléculas de água aumenta com a temperatura o que tende a elevar a disponibilidade e consequentemente a atividade de água (McLAUGHLIN e MAGEE, 1998). Por conta disso, as curvas de sorção obtidas a temperaturas mais elevadas normalmente estarão mais próximas ao eixo horizontal (menos inclinadas) (Figura 6), o que indica que são também menos higroscópicas (deMAN, 1999).

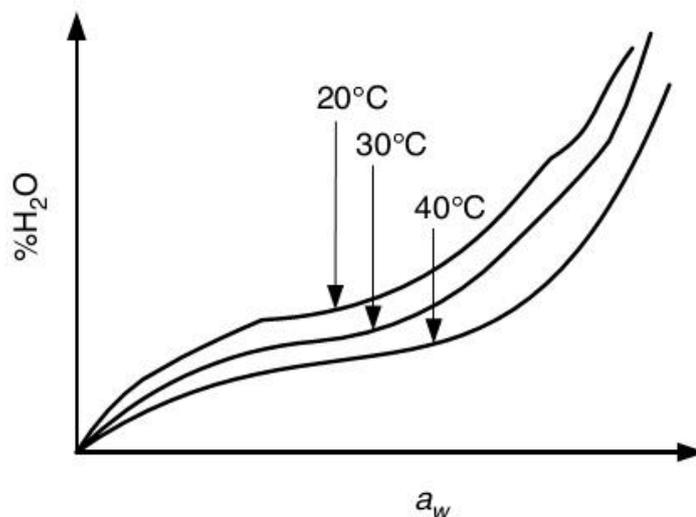


Figura 2.7. Efeito da temperatura em isotermas de sorção de umidade de alimentos (BHANDARI e ADHIKARI, 2008).

Em termos práticos, pode ser dito que a temperaturas mais elevadas os materiais apresentarão um menor aumento no teor de umidade como decorrência do aumento da umidade relativa do ar (MEDEIROS *et al.*, 2006). Além do efeito da composição e da temperatura, a maneira como a curva foi gerada (adsorção ou dessorção) também provoca modificações no formato.

2.4.3 Histerese

Histerese é o fenômeno pelo qual a um dado nível de a_w e temperatura, um dado material retém menor quantidade de umidade durante o processo de adsorção do que durante o subsequente processo de dessorção (CAURIE, 2006). Esse fenômeno faz com que as curvas de dessorção estejam situadas acima das curvas de adsorção, principalmente na região de atividade de água intermediária (BARBOSA-CÁNOVAS e JULIANO, 2007).

Ainda não existem explicações definitivas sobre as causas da histerese, apesar de que, algumas possibilidades são apontadas. Uma dessas explicações postula que durante a dessorção, alguns solutos podem supersaturar abaixo da atividade de água de cristalização e com isso reter mais água enquanto a_w aumenta. Outra possível justificativa seria que os capilares podem esvaziar diferentemente durante a dessorção e as extremidades estreitas da superfície dos poros reterão água internamente abaixo da atividade de água na qual a umidade seria liberada na adsorção (LABUZA e ALTUNAKAR, 2007).

Apesar de não existirem ainda explicações definitivas sobre as causas da histerese, sabe-se que os pontos de início e de término dependem de fatores como a natureza do alimento,

alterações físicas ocorridas quando a água é removida ou adicionada e velocidade de dessorção. A temperatura também tem um efeito importante, de maneira que a histerese normalmente é mais pronunciada a temperaturas mais baixas e não ocorre a temperaturas elevadas ($\sim 80^{\circ}\text{C}$) (FENNEMA, 1996).

Os tipos mais comuns de histerese são também relatados e estão apresentados na Figura 2.8.

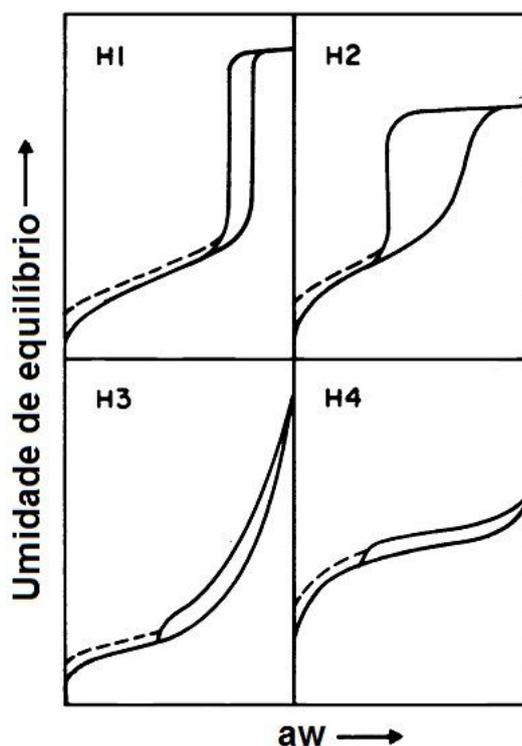


Figura 2.8: Tipos de histerese. (IUPAC, 1985).

Da mesma forma que os tipos de isotermas fornecem informações acerca do material, o tipo de histerese também permite inferir sobre suas características, sobretudo com relação à sua estrutura de poros. As isotermas do tipo H1 são associadas a materiais porosos que consistem de aglomerados ou compactos de esferas aproximadamente uniformes com arranjo regular e, portanto, com distribuição estreita de poros. As isotermas do tipo H2 também são típicas de materiais porosos, no entanto, a distribuição do tamanho dos poros e o formato não são bem definidos. Materiais que apresentam histerese do tipo H3 possuem poros com formato de fenda, enquanto que as histereses do tipo H4 são típicas de materiais com poros do tipo fenda estreita (IUPAC, 1985).

2.4.4 Ajuste de modelos matemáticos às curvas de sorção

O ajuste de modelos matemáticos aos dados experimentais das isotermas de sorção de umidade permite a predição da atividade de água a partir de dados de umidade ($a_w = f(X_e, T)$) ou de umidade com base em valores de atividade de água ($X_e = f(a_w, T)$). No primeiro caso, a equação será mais apropriada a estudos relativos ao armazenamento, enquanto que, no segundo caso, a equação será mais adequada a estudos de secagem (SUN e WOODS, 1994).

Existem na literatura vários modelos matemáticos para o ajuste de isotermas de sorção de umidade (Tabela 2.6). Apesar disso, nenhuma dessas equações é capaz de descrever as isotermas de sorção de umidade para todos os materiais biológicos em um amplo intervalo de umidade relativa e de temperatura. Assim, há a necessidade de selecionar a equação mais apropriada para descrever a isoterma de sorção de umidade de um dado material no intervalo de temperatura e umidade desejado (BAHLOU *et al.*, 2008).

Os modelos de dois ou três parâmetros são os mais utilizados na maioria dos estudos. Os modelos de BET (dois parâmetros) e GAB (três parâmetros) são preferidos com relação aos demais porque possuem significado físico, pois um dos seus parâmetros é o teor de umidade na monocamada, M_0 . A equação de GAB, além disso, apresenta um bom ajuste a diversas isotermas cujos valores de a_w variam entre 0 e 0,9 (SAHIN e SUMNU, 2006).

Entretanto, modelos tetraparamétricos como o de Peleg (PELEG, 1993) têm sido satisfatoriamente ajustados a uma série de materiais (HENAO *et al.*, 2009; SINIJA e MISHRA, 2008; BOTELHO *et al.*, 2010). Foi observado que esse modelo permite o ajuste de isotermas cujo intervalo de a_w varia entre 0,085 e 0,95 com a qualidade do ajuste melhor que o modelo de GAB (LEWICKI, 1997). McLAUGHLIN e MAGEE (1998) postularam que a escolha do modelo deve considerar a finalidade a que se destina, de modo que, para estudos sobre a estabilidade de um dado material, por exemplo, deve prevalecer o melhor ajuste em detrimento à concordância com considerações teóricas.

Tabela 2.5: Modelos bi, tri e tetraparamétricos para o ajuste de isotermas de sorção de umidade.

Modelo	Equação
Langmuir	$X_e/M_0 = C.a_w/(1+C.a_w)$
Oswin	$X_e = k.[a_w/(1-a_w)]^n$
Henderson	$(1-a_w) = \exp[A.X_e^B]$
Halsey	$X_e = [-a/\ln(a_w)]^{1/B}$
BET	$X_e = M_0.C.a_w/[(1-a_w)+(C-1)(1-a_w)a_w]$
GAB	$X_e/M_0 = C.K.a_w / [(1-K.a_w).(1-K.a_w+C.K.a_w)]$
Peleg	$X_e = A.a_w^B + C.a_w^D$

Onde C, B, K, n, A, B, D são constante dos modelos; M_0 teor de umidade na monocamada

Capítulo III

3. OBJETIVOS

Objetivo geral

Obter informações relevantes sobre o processo de secagem e conservação da borra de café espresso por meio da avaliação da cinética de secagem e isotermas de sorção de umidade.

Objetivos específicos

- Determinar características físico-químicas da borra de café espresso.
- Determinar as isotermas de adsorção e dessorção de umidade da borra de café espresso a 25, 35 e 45°C;
- Ajustar modelos matemáticos aos dados experimentais das isotermas secagem da borra de café espresso e determinar as condições mais adequadas de secagem em termos da conservação do resíduo;
- Estudar a cinética de secagem de borras de café “espresso” nas temperaturas de 35, 45, 55 e 65°C;
- Ajustar modelos matemáticos aos dados experimentais de secagem da borra de café espresso;
- Avaliar o impacto do processo de secagem sobre características da borra de café espresso, tais como parâmetros de cor e compostos marrons;

INTRODUÇÃO AOS CAPÍTULOS IV e V

Os capítulos IV e V são apresentados em forma de artigos científicos, sendo que o primeiro já foi submetido a um periódico científico e está formatado conforme as suas normas. Estes capítulos trazem uma pequena introdução, os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento de cada artigo, os resultados obtidos e sua discussão, além das conclusões de cada etapa.

No primeiro artigo (Capítulo IV – “Evaluation of adjustment of empirical models for drying and desorption isotherm of spent coffee grounds”), foram determinadas as condições de secagem necessárias para a conservação do resíduo previamente à sua utilização. Esse artigo foi submetido ao periódico “Journal of Food Engineering”.

O segundo artigo (Capítulo V – “Avaliação do comportamento higroscópico da borra de café espresso”) avalia a adsorção e dessorção de umidade pela borra de café espresso, fornecendo informações sobre possíveis oscilações do comportamento higroscópico do material com a variação da temperatura e da umidade relativa.

Capítulo IV

Evaluation of adjustment of empirical models for drying and desorption isotherm of spent coffee grounds

Bruno Trindade Cardoso^{1,2}, Hofsky Vieira Alexandre¹, Cleide Mara Soares^{1,3}, Álvaro Silva Lima^{1,3,*}

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Av. Murilo Dantas 300, Farolândia. CEP: 49032-490, Aracaju-SE, Brasil

²EMBRAPA Tabuleiros Costeiros, Av Beira Mar, 3250. 49025-040, Aracaju-Sergipe, Brasil

³Instituto de Tecnologia e Pesquisa. Av. Murilo Dantas, 300. CEP: 49032-490, Aracaju – SE, Brasil

* To whom correspondence should be addressed: E-mail address:

aslima2001@yahoo.com.br; Phone: +55 7932182115; Fax: +55 7932182190

Abstract

The aim of this study was to evaluate properties of Spent Coffee Ground (SCG), solid residue produced after espresso coffee brewing, useful to optimize drying process. SCG was drying at 35, 45, 55 and 65°C in an oven and the drying kinetics was modeled at each temperature. Moisture desorption isotherms at 35 and 45°C were also determined using dynamic dewpoint method. Color analyses and browning determinations were also carried out. Midilli and Peleg models best described the drying and sorption curves of spent coffee ground, respectively. The drying at 65°C was chosen as the best because at this temperature the drying time and equilibrium moisture content are lower. The drying process didn't change color parameters and browned compounds irrespectively the drying temperature.

Key-word: spent coffee ground, drying, sorption

1. Introduction

Nowadays, the world production of coffee beans reached 144,061 bags of 60 kg, corresponding to an increase of 23 % since 2007 (ICO, 2012), representing the second largest traded commodity in the world after petroleum (Nabais et al., 2008). Brazil stands out as the largest producer (50,826 bags of 60 kg – 35.28% of global production), exporter (26% of global exportation) and one of the largest world's consumer (4.3 kg of roasted coffee beans per capita per year) of coffee (Brasil, 2012).

The coffee beans when subjected to hot aqueous extraction produce a beverage widely known and consumed in the world (Choi et al., 2012). There are many different coffee brewing methods such as moka pot, ibrick or Turkish coffee, espresso and single cup-filter (Alves et al., 2010; Franková et al., 2009). Espresso refers to a coffee beverage from Italy made on request expressly for the occasion – it is brewed by rapidly percolating a small quantity of pressurized, heated water through a compressed cake of finely ground roasted coffee (Navarini and Rivetti, 2010).

Regardless of the form of brewing coffee, whether in restaurants, cafés, consumers at domestic or industrial levels, the process generates tons of spent coffee grounds, a solid residue obtained in production of coffee beverage (Bravo et al., 2011; Tokimoto et al., 2005). According to Silva et al. (1998), the production of spent coffee ground is proportional to the amount of soluble coffee (0.91 kg.kg^{-1}), demonstrating that a large quantity of residue (approximately 6 million tons) is produced (Machado et al., 2011).

Some studies have been performed to check the applicability of spent coffee grounds, such as removal of dyes from aqueous solutions (Kyzas et al., 2012), vermicomposting (Adi and Noor, 2009), livestock feed (Sikka et al., 1985); bioethanol production (Choi et al., 2012), hemicelluloses production (Mussato et al., 2011) and compounds with anti-tumor activity (Ramalakshmi et al., 2009).

An important characteristic of spent coffee ground is the high moisture content (70-75%), which is acquired during the preparation of the beverage (Sikka et al., 1985). The moisture becomes the highly susceptible residue to microbial degradation (Jay, 2005), moreover this characteristic hinders the transportation and storage (Gava, 2002). In order to prevent these disadvantages, moisture content needs to be reduced by drying, and thereby to extend the shelf life of spent coffee ground (now a raw-material).

Drying is the most widely used commercial process for preserving food, and involves simultaneous heat and mass transfer and the drying rate is affected by the heterogeneity and complicated structure of materials (Putranto et al., 2011). The main advantages are the low cost and simplicity of operation if compared with other preservatives methods for extended periods, such as chemical treatments and irradiation (Ribas et al., 2000). However, it is well known that drying may adversely affect the quality (e.g. color and structure) of several products (Ratti, 2001).

The construction of drying curves associated with the adjustment of empirical models offer advantages in development of process and sizing equipment, besides allowing the estimation of drying time and energy consumption of a certain amount of product, which reflects in the economic evaluations of the process (Vilela and Artur, 2008). Moreover, the knowledge of the moisture sorption characteristics of raw-materials is important for predicting its stability during storage, selecting appropriate packaging materials (Sinija and Mishra, 2008; Kaya and Aydin, 2009; Sun, 1999) and to predict the drying end point based on the value of water activity for the safe storage (Alves and Bordin, 1998).

The proposals of this work were to assay the centesimal composition of spent coffee ground and to supply data of drying and desorption isotherms of spent coffee ground scarce in the literature and vital to the use of this residue. Mathematical models were fitted to

experimental data, and the effects of different temperatures and drying time in color parameters was also observed.

2. Material and Methods

2.1. Material

Arabica coffee ground and spent coffee grounds obtained in the espresso preparation were collected in a café and transported and stored at -20°C in Laboratório de Pesquisa em Alimentos do Instituto de Tecnologia e Pesquisa from Aracaju-Sergipe, Brazil.

2.2. Drying curve

The drying experiments were carried out in triplicate at four temperatures (35, 45, 55 e 65°C) using an incubator with air recirculation (Marconi MA-035, Brazil). The samples of spent coffee ground were obtained by quartering, and approximately 25 g of these samples were placed onto petri dishes and dried at the selected temperatures until they reached equilibrium.

During the mass loss the moisture ratio (MR) of samples was calculated using the equation 01.

$$MR = \frac{X_t - X_e}{X_o - X_e} \quad (01)$$

where X_t is the moisture content at any time (g water / g dry matter), X_e is equilibrium moisture content of sample (g water / g dry matter) and X_o is the initial moisture content (g water / g dry matter).

The drying curves were modelled by empirical equations proposed by Midilli, Newton, Page and Wang & Singh, commonly used in agro-industrial designs for dryers (Martinazzo et al., 2007; Resende et al., 2010; Sousa et al., 2006; Santos et al., 2001)

Midilli: $MR = a.exp(-k.t^n) + b.t$ (02)

Newton: $MR = exp(-k.t)$ (03)

Page: $MR = \exp(-k.t^n)$ (04)

Wang & Singh $MR = 1 + at + bt^2$ (05)

In which a, b, k and n are model parameters; and t is the drying time.

2.3. Desorption Isotherm

In order to estimate the equilibrium moisture content in the spent coffee ground, the sorption isotherm was determined at 35 and 45 °C using dynamic dewpoint method. Dried samples (2.0 g) were weighed in aluminum cups and placed in incubator at 35 and 45 °C. The samples were weighed periodically up to a constant value (average deviation < ± 0.0005 g), in which the equilibrium was assumed. The water activity was also determined in this time using a dew point hygrometer (Aqualab Series 3, Decagon Devices, USA). Then, the equilibrium moisture content of the samples was calculated based on the weight change and the initial moisture content (pseudo-equilibrium). The moisture content of the samples was used to generate the isotherm, which were fit to different models (equations 06 to 09).

Peleg $X_e = a.a_w^b + c.a_w^d$ (06)

Oswin $X_e = a \cdot \left[\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right]^b$ (07)

Halsey $X_e = \left[\frac{-a}{\ln(a_w)} \right]^{1/b}$ (08)

GAB $X_e = \frac{m_o C_o k a_w}{(1 - k a_w) \cdot (1 - k a_w + k C_o a_w)}$ (09)

In which X_e is an equilibrium moisture content ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dry solids); m_o is a monolayer moisture content ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dry solids); C_o , a, b, c, d and k are constant models and a_w is a water activity (decimal).

2.4. Centesimal composition

The crude protein (method 15.976.05), lipid (method 15.920.39), and crude fiber (method 15.955.03) contents of the spent coffee ground were determined according to

standard AOAC procedures (AOAC, 1990). Protein content was calculated as nitrogen x 6.25. Ash content was evaluated gravimetrically based on the weight of the sample after burning at 580 °C during 17 h. The carbohydrate was obtained by subtraction, i.e 100-(moisture + crude protein + lipid + crude fiber + ash). The reported values are the average of samples with standard deviation.

2.5. Color and browning compounds measurements

Color analysis was carried out using a Chroma meter Minolta CR-410 (Konica Minolta, USA). Color was expressed in L* (lightness), a* and b* (chromaticity coordinates) CIELab (Commission Internationale de l'Eclairage) scale parameters as described by Summa et al. (2007).

The browned compounds were determined after an aqueous extraction (25 °C) using 1 g of spent coffee ground samples and 10 mL water at 180 rpm and 12 h. The extract was filtered through Whatman No. 1 filter paper. Fifty microliters of spent coffee extracts were diluted up to 2 mL with demineralized water. Browned compounds were measured by the absorbance of samples at 420 nm using a spectrophotometer UV-VIS (Varian 50 Bio, United Kingdom) connected to a thermostatically controlled chamber (25°C) (Bravo et al., 2011). The assay was employed as an index of the development of caramelization and Maillard reaction (Meydav et al., 1977).

2.6. Statistical analysis

The model parameters were estimated using a nonlinear regression through SigmaPlot 11.0® software. The adequacy of the model was analyzed based on the standard error – SE (equation 10), determination coefficient - R² and residues distribution (random or tendentious)

$$SE = \sqrt{\frac{\sum(Y_E - Y_P)^2}{DF}} \quad (10)$$

in which Y_E is the experimental value, Y_P is the predicted value and DF is the degrees of freedom grade of the model.

The statistical analyses for color and browning compounds were performed using Prisma version 3.02 software (GraphPad Software, Inc., USA). A one-way ANOVA was applied for each determination. The Tukey test was applied as a test a posteriori with a level of significance of 95%.

3. Results and Discussion

3.1. Centesimal composition of coffee ground and spent coffee ground

The centesimal composition of coffee ground (CG) and spent coffee ground (SCG) is summarized in Table 1.

Table 1: Centesimal composition (% - g/100g dry basis) of coffee ground and spent coffee ground

Constituent	Coffee ground (%)	Spent Coffee Ground (%)
Carbohydrate	44.86 ± 0.84	49.27 ± 1,04
Crude fiber	21.74 ± 0.84	23.84 ± 0.73
Crude Protein	16.32 ± 0.02	15.02 ± 0.38
Lipid	12.93 ± 0.09	9.08 ± 0.42
Ash	4.15 ± 0.22	2.79 ± 0.13

The moisture contents between the samples of CG (3.59 ± 0.12 5%) and SCG (59.49 ± 0.74 %) are drastically different (15 fold), which suggest the need for drying of the residue to reduce the moisture and consequently the water activity before the use, and thus to prevent the microbial growth and the biodegradation.

Besides the increase in moisture content, other variations in the constituents' contents occur when coffee ground was subjected to the process of brewing espresso. The values of crude protein and ash were lower in SCG, due to the hydrosoluble characteristic of these compounds. Sikka et al. (1985) found an ash content of 3.68 %, similar to value determined in this work. The crude lipid content of CG for this work is similar to the one reported in literature (15,5%) and the lower value found in SCG generated was due to the fact that high pressure (8-12 bar) and steam used in espresso coffee preparation extracts more lipids (Ratnayake et al., 1993), despite the hydrophobic characteristic of this compound. According to Mussatto et al. (2011) carbohydrates are the most important constituents in coffee beans and SCG (43.3%), which is similar to the one found in this work (49.27 %). The content of fiber in CG and SCG are similar.

3.2. Drying curve

The drying curves of SCG undergoing at different drying temperatures are shown in Figure 1. The samples were dried to its equilibrium moisture content at each drying condition. The moisture decreased faster at higher drying temperatures in all cases, as expected (Kaya and Aydin, 2009; Doymaz, 2005). The constant drying rate period was observed at 18.0, 12.0, 11.8 and 11 h for 35, 45, 55 e 65°C, respectively. The time to reach the equilibrium at 35°C was approximately 39% higher than the time required reaching the same moisture content at 65°C. Based on results it can also be verified that the equilibrium moisture content was inversely proportional to temperature, the values are (g.g⁻¹ dry solids): 0.015 (65 °C), 0.027 (55 °C), 0.052 (45 °C) and 0.0801 (35 °C), which corroborate with Corrêa et al. (2006) when he dried the coffee. All curves show a clear exponential tendency and only demonstrated a falling rate period, for this reason Vega et al. (2007) recommended the use of the empirical –

exponential model to fit the data, which were used in this work. Table 2 shows the values of the parameters for all used models.

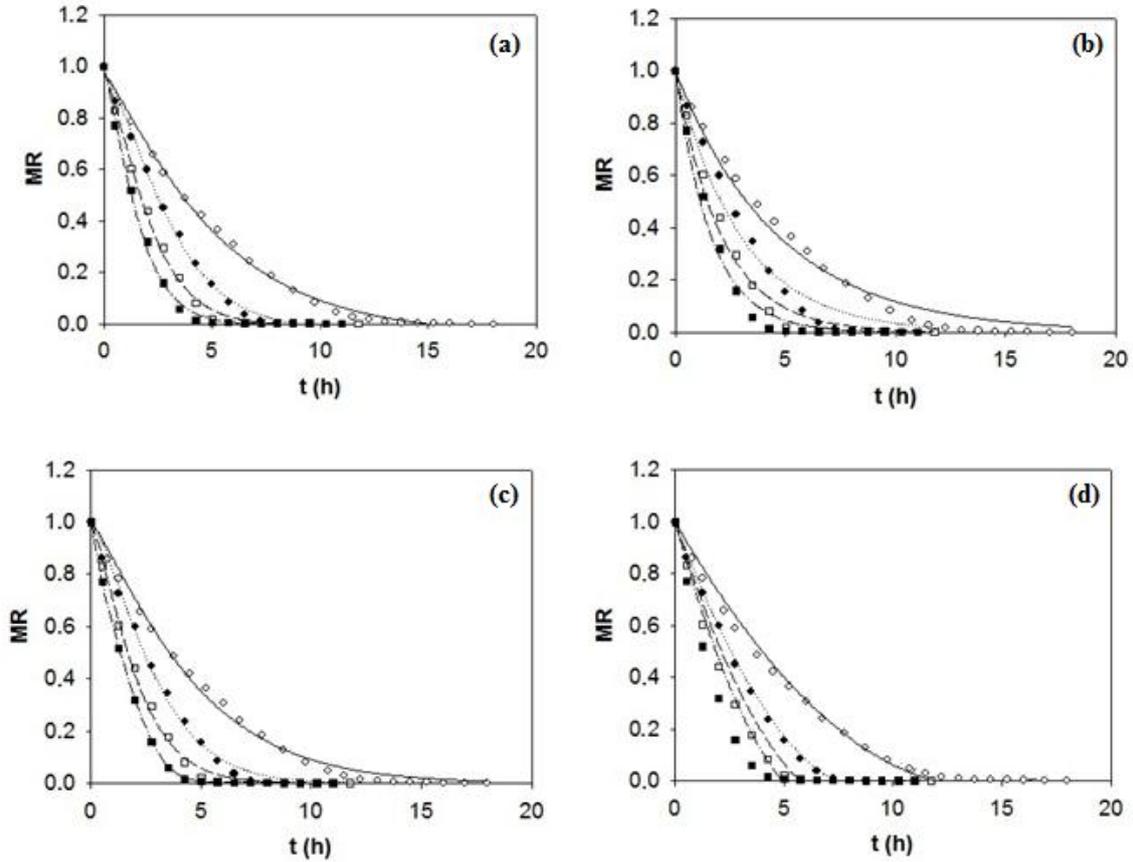


Figure 1. Drying curve of spent coffee ground at different temperatures (○- 35 °C, ●- 45 °C, □- 55 °C and ■- 65 °C) and models (a- Midilli, b- Newton, c- Page and d- Wang & Singh).

Table 2 shows the values of the parameters for all used models. The ceiling on evaluation criteria of the models for SE is 0.05 (Putranto et al., 2011), and according to Madamba et al. (1996) acceptable R^2 of greater than 0.9. Thus, all the parameter are satisfactory, excepted (Newton's model for SE at 45 °C and Wang & Singh's model for SE at 55 and 65 °C and R^2 at 65 °C). The Midilli's model highlighted in the description of the drying kinetics due the highest value of R^2 (0.9966 – 0.9971), the lowest value of SE (0.0167 – 0.00224) and the residues distribution are random.

Table 2: Empirical model parameters and results of the statistical analysis of the models fitted to drying data of spent coffee ground.

Model	T (°C)	Parameters				R ²	SE	Residual Plot
		a	k	n	b			
Midilli	35	0.975	0.146	1,178	-0.0020	0.9971	0.0183	Random
	45	0.965	0.183	1,421	-0.0016	0.9966	0.0224	Random
	55	0.981	0.340	1,318	-0.0007	0.9970	0.0195	Random
	65	0.985	0.499	1,286	-0.0002	0.9977	0.0167	Random
Newton	35		0.215			0.9860	0.0375	Tendentious
	45		0.338			0.9756	0.0536	Tendentious
	55		0.478			0.9861	0.0381	Tendentious
	65		0.6221			0.9900	0.0313	Tendentious
Page	35		0.150	1,204		0.9945	0.0240	Tendentious
	45		0.208	1,371		0.9948	0.0257	Tendentious
	55		0.359	1,292		0.9966	0.0195	Tendentious
	65		0.517	1,260		0.9975	0.0161	Tendentious
Wang & Singh	35	-0.146			0.0052	0.9922	0.0286	Tendentious
	45	-0.227			0.0123	0.9944	0.0267	Random
	55	-0.270			0.0167	0.9477	0.0763	Tendentious
	65	-0.306			0.0208	0.8819	0.1117	Tendentious

It can also be observed that the drying constant “k” for Midilli’s model increases exponentially as the drying air temperature increases, in which the influence of this variable in the spent coffee ground drying process can be described according to the equation 11.

$$k = 0.0028 \cdot \exp(0.0442 \cdot T) \quad R^2 (0.9864) \quad (11)$$

Another way of evaluating the drying process is to observe the quality and stability of dried material. In this sense, the assay of color and browning compounds are generally used, including coffee (Summa et al., 2007; Farah et al., 2006; Sopelana et al., 2011).

The browning compound index to coffee ground of this study was slightly lower than that reported by Sopelana et al. (2011) (0,394 U). Bravo et al. (2011) using a solid-liquid extraction of spent coffee ground (SCG) at 80 °C and 1:7 SCG: water ratio was approximately 0.160 U, which is similar to the value in this work, considering the SCG: water ratio was 1:10.

The parameters value of color (L^* , a^* and b^*) and browning compounds to coffee ground (CG), wet spent coffee ground (WSCG) and spent coffee ground (SCG) dried at different temperature (35 to 65 °C) differed statistically (Table 3).

Table 3. Color and browning compounds parameters for coffee ground and wet and dry spent coffee ground.

Sample	Browning	Color		
	Compounds (U)	L^*	a^*	b^*
CG	0.349 ± 0.023^a	21.3 ± 1.7^a	12.0 ± 0.2^a	14.7 ± 0.2^a
WSCG	$0,107 \pm 0,005^c$	$11,7 \pm 1,2^c$	$4,6 \pm 0,1^c$	$5,3 \pm 0,3^c$
SCG 35	0.240 ± 0.012^b	17.8 ± 0.3^b	8.5 ± 0.6^b	12.0 ± 0.4^b
SCSG 45	0.273 ± 0.024^b	16.2 ± 0.4^b	7.9 ± 0.2^b	$12.7 \pm 0.4^{a,b}$
CSG 55	0.266 ± 0.002^b	16.5 ± 1.0^b	8.1 ± 0.6^b	$12.0 \pm 1.1^{a,b}$
SCG 65	0.264 ± 0.014^b	16.5 ± 1.1^b	7.6 ± 0.6^b	11.0 ± 0.9^b

CG – Coffee ground, WSCG – wet spent coffee ground, SCG – dry spent coffee ground at different temperature 35, 45, 55 and 65 °C. Different letters in a column indicate significant differences ($p < 0.05$) among the samples.

The CG has the highest values for these parameters, probably due to the extraction heat process and pressure to obtain the espresso, which removes soluble solids, such as browning compounds. On the other hand, SCG dried has lower values due to the high water content. SCG dried samples are statistically similar to all different drying temperatures used.

Considering that the quality of dried material wasn't affected by the time and temperature, the drying at 65°C was chosen as the best, since at this temperature the drying time and equilibrium moisture content are lower. Reducing time is viewed as one of the objectives of the drying process optimization (Madamba et al., 1996; Chen, 2008).

3.3. Sorption isotherm

The kinetic models allow the prediction of drying time required to reduce the moisture of the spent coffee grounds to the desired level. On the other hand, the water activity is the most suitable for measuring the stability of a material, particularly about enzymatic degradation and microbial growth (Fennema, 1982). The isotherms for many foods at different temperature are reported in the literature (Belarbi et al., 2000; Arévalo-Pinedo et al., 2006; Basunia and Abe, 2001), but no works have been conducted to assay desorption isotherms for spent coffee ground according to our knowledge.

Desorption isotherms have been built at 35 and 45 °C, due to the detection limit of the apparatus for analysis of water activity (15 to 50 °C). The experimental moisture desorption data of the spent coffee ground obtained at 35 and 45 °C are given in Figure 2. The desorption isotherms follow a sigmoidal curve and are type III according BET classification (IUPAC, 1985). Other works found the same isotherm type for instant coffee (Alves and Bordin, 1998) and coffee ground (Peleg, 1992). According to Labuza and Altunakar (2007) food constituted of mainly sugar and salt are represented by a type III isotherm, in this case the moisture gain is very low up to the point where the crystals begin to dissolve in the absorbed water at the surface of the crystal, which is referred to deliquescent point (for pure crystalline sugar this

point occurred $a_w > 0.8$). This justification agrees with the high carbohydrate content in spent coffee ground (49.27%).

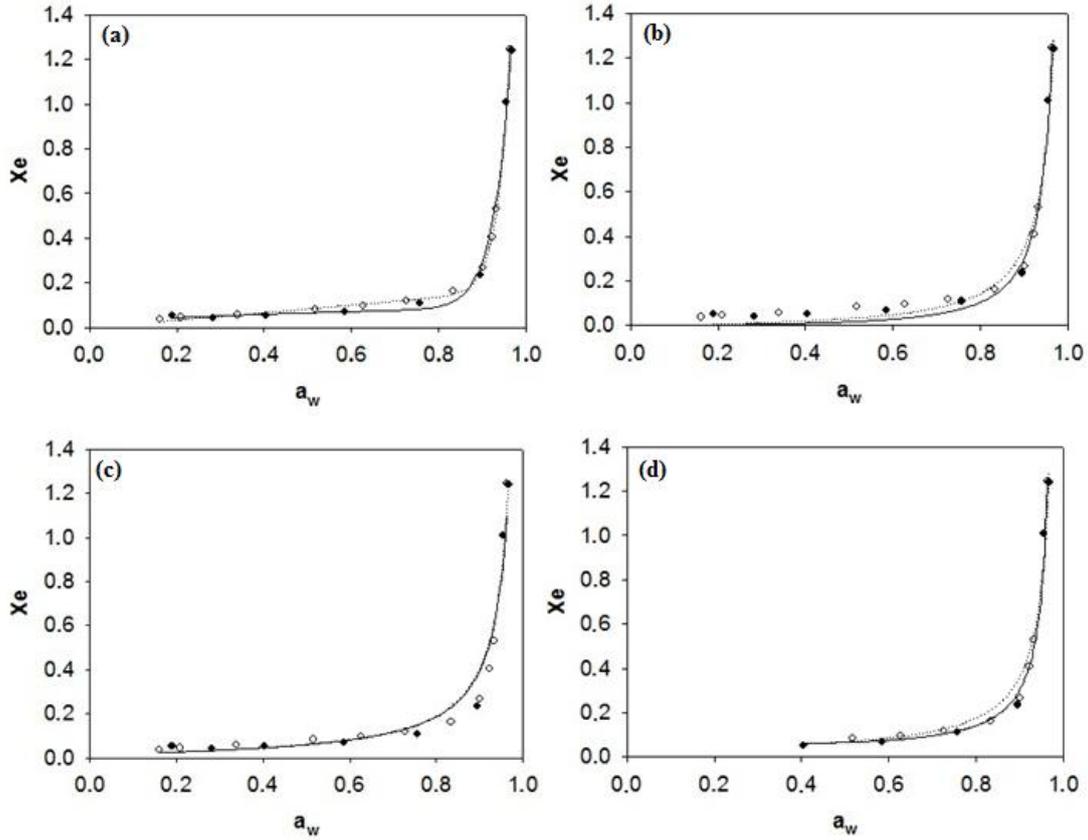


Figure 2: Desorption isotherms of drying spent coffee ground modelled by different equations (a- Peleg, b- Oswin, c- Halsey and d- GAB) at \circ - 35 °C and \bullet - 45 °C.

At $a_w < 0.8$, it is possible to observe that the equilibrium moisture content increases with decreasing temperature. This results may be explained by the higher excitation state of water molecules at higher temperature, decreasing the attractive forces between them (Sinija and Mishra, 2008). Above $a_w = 0.8$, an inversion effect occurred, due to the increased solubility of sugar and consequently reduction of water mobility (Bandhari and Adhikari, 2008). The same trend was observed for grape and apricot, for which the inversion point occurred above 0.8 of water activity (Kaymak-Ertekin and Gedik, 2004).

At constant temperature, the desorption isotherm demonstrates an increase in equilibrium moisture content with increasing water activity. In a general way, both temperature and water activity have significant effect on experimental equilibrium moisture content value (Bahloul et al., 2008)

The results of linear regression analysis of fitting desorption equation to experimental data for the spent coffee ground are present in Table 4. The moisture content models were compared according to the standard error (SE), the coefficient of correlation (R^2) and residue distribution for the studied temperatures. It can be seen that the Peleg model gives the best fit to experimental data of desorption isotherm of spent coffee ground, with the highest R^2 (0.9975 - 0.9996), largest SE (0.0092 – 0.0266) and random residue distribution. A good fit between experimental and predicted data was observed. Thus, the Peleg model can be recommended for prediction of the desorption isotherms of SCG at temperature (35 and 45 °C) and water activity (0.2 to 1.0).

4. Conclusion

The proximate composition of roasted coffee grounds and spent coffee grounds was evaluated. The spent coffee grounds have high moisture content, assimilated during the preparation of the drink, which makes it necessary to perform a drying step prior to use to prevent the microbial growth and the biodegradation. With respect to the constituents of dry matter, the carbohydrates and crude fiber contents of spent coffee are higher, and lipids, crude protein and ash are lower than roasted coffee beans. Midilli and Peleg models best described the drying (at 35, 45, 55 and 65°C) and sorption (at 35 and 45°C) curves of spent coffee ground, respectively. The best drying temperature was 65°C because at this temperature the drying time (11 hour) and equilibrium moisture content (0.015g.g⁻¹ dry solids) are lower.

Color parameters and browned compounds didn't change irrespectively the drying temperature indicating that the quality of the spent coffee grounds is maintained.

Table 4: Estimated parameters (a, b, c, d), standard error (SE) of stimate, determination coefficient (R^2) and residual plots for the desorption isotherm model to spent coffee ground.

Model	T (°C)	Parameters				R^2	SE	Residual Plots
		a	b	c	d			
Peleg	35	0.162	1.043	3.83	33.54	0.9996	0.0092	Random
	45	0.090	0.461	2.64	23.92	0.9975	0.0266	Random
Oswin	35	0.017	1.312	-	-	0.9867	0.0454	Random
	45	0.034	1.077	-	-	0.9845	0.0580	Tendecious
Halsey	35	0.1539	3.652	-	-	0.9641	0.0747	Random
	45	0,1542	3.648	-	-	0.9814	0.0635	Tendecious
GAB		m_0	k	C_0				
	35	0.024	1.018	-2.60		0.9777	0.0618	Random
	45	0.031	1.010	-3.25		0.9460	0.1146	Random

5. References

- Adi, A.J., Noor, Z.M., 2009. Waste recycling: Utilization of coffee grounds and kitchen waste in vermicomposting. *Bioresource Technology*, 100, 1027-1030.
- Alves, R.C., Soares, C., Casal, S., Fernandes, J.O., Oliveira, M.B.P.P., 2010. Acrylamide in espresso coffee: influence of species, roast degree and brew length. *Food Chemistry*, 119, 929-934.
- Alves, R.M.V., Bordin, M.R., 1998. Estimativa da vida útil de café solúvel por modelo matemático. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 18(1), 1-10.
- AOAC, 1990. The Official methods of analysis of the association of official analytical chemists (15th ed.). Arlington, Virginia: the association of official analytical chemists.

- Arévalo-Pinedo, A., Santos, F.L., Arévalo, S.Z.D., Zuniga, A.D.G., Pinedo, R.A., 2006. Desorption isotherms for murici (*Byrsonima sericea*) and inga (*Ingá edulis*) pulps. *Journal of Food Engineering*, 76, 611-615.
- Bahloul, N., Boudhrioua, N., Kechaou, N., 2008. Moisture desorption–adsorption isotherms and isosteric heats of sorption of tunisian olive leaves (*Olea europaea* L.). *Industrial crops and products*, 28, 162–176.
- Bhandari, B.R., Adhikari, B.P., 2008. Water activity in food processing and preservation. In: Chen, X.D., Mujumdar, A.S. (Eds). *Drying technologies in food processing*. first ed.. Blackwell Publishing, Oxford.
- Belarbi, A., Aymard, C., Meot, J.M., Themelin, A., Reynes, M., 2000. Water desorption isotherms for eleven varieties of dates. *Journal of Food Engineering*, 43, 103-107.
- BRASIL - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Saiba Mais – Café., 2012. Disponível. <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cafe/saiba-mais> [Accessed March, 02, 2012].
- Bravo, J., Monente, C., Juárez, I., Peña, M. P., Cid, C., 2011. Influence of extraction process on antioxidant capacity of spent coffee. *Food Research International*, doi:10.1016/j.foodres.2011.04.026.
- Chen, X.D., Mujumdar, A.S., 2008. *Drying technologies in food processing*. first ed.. Blackwell Publishing, Oxford.
- Choi, I.S., Wi, S.G., Kim, S.B., Bae, H.J., 2012. Conversion of coffee residue waste into bioethanol with using popping pretreatment. *Bioresource Technology*, 125, 132-137.
- Corrêa, P.C.; Resende, O.; Ribeiro, D.M., 2006. Drying Characteristics and Kinetics of Coffee Berry. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, 8(1), 1-10.
- Doymaz, I., 2005. Drying behaviour of green beans. *Journal of Food Engineering*, 69, 161–165.
- Farah, A., Monteiro, M.C., Calado, V., Franca, A.S., Trugo, L.C., 2006. Correlation between cup quality and chemical attributes of Brazilian coffee. *Food Chemistry*, 98, 373–380.
- Fennema, O.R., 1982. *Food Chemistry*, Vol. 1., Marcel Decker, New York.
- Franková, A., Drábek, O., Havlík, J., Száková, J., Vanek, A., 2009. The effect of beverage preparation method on aluminium content in coffee infusions. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 103, 1480-1485.
- Gava, A. J., 2002. *Princípios de Tecnologia de Alimentos*, first ed.. Nobel, São Paulo, Brazil.
- International Coffee Organization (ICO), 2010. Total production of exporting countries. <http://www.ico.org/prices/po.htm> [Accessed February, 02, 2013].

- Jay, J.M., 2005. *Microbiologia de alimentos*, sixth ed.. Artmed, Porto Alegre, Brazil.
- IUPAC. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure and Applied Chemistry*. 57(4), 603-619, 1985. Disponível em: <<http://www.iupac.org/publications/pac/pdf/1985/pdf/5704x0603.pdf>>. Acesso em: 22 ago. 2010.
- Kaymak-Ertekin, F., Sultanoglu, M., 2001. Moisture sorption isotherm characteristics of peppers. *Journal of Food Engineering*, 47, 225–231.
- Kyzas, G.Z., Lazaridis, N.K., Mitropoulos, A.C., 2012. Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: equilibrium, reuse and thermodynamic approach. *Chemical Engineering Journal*, 189-190, 148-159.
- Kaya, A., Aydin, O., 2009. An experimental study on drying kinetics of some herbal leaves. *Energy Conversion and Management*, 50, 118-124.
- Machado, E.M.S., Rodriguez-Jasso, R.M., Teixeira, J.A., Mussato, S.I., 2011. Growth of fungal strains on coffee industry residues with removal of polyphenolic compounds, *Biochemical Engineering Journal*, doi:10.1016/j.bej.2011.10.007.
- Madamba, P.S., Driscoll, R.H., Buckle, K.A., 1996. Thin-layer drying characteristics of garlic slices. *Journal of Food Engineering*, 29(1), 75-97.
- Martinazzo, A.P., Corrêa, P.C., Resende, O., Melo, E. C., 2007. Análise e descrição matemática da cinética de secagem de capim limão. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 11(3), 301-306.
- Meydav, S., Saguy, I., Kopelman, I.J., 1977. Browning determination in citrus products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 25(3), 602-604.
- Mussato, S.I., Carneiro, L.M., Silva, J.P.A., Roberto, I.C., Teixeira, J.A., 2011. A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. *Carbohydrate Polymer*, 83, 368-374, 2011
- Nabais, J.V., Carrot, P., Ribeiro-Carrot, M.M.L., Luz, V., Ortiz, A.L., 2008. Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: the coffee endocarp. *Bioresource Technology*, 99, 7224-7231.
- Navarini, L., Rivetti, D., 2010. Water Quality for Espresso Coffee. *Food Chemistry*, 122, 242-428.
- Peleg, M., 1993. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *Journal of Food Process Engineering*, 16(1), 21-37.

- Putranto, A., Chen, X.D., Xiao, Z., Webley, P.A., 2011. Mathematical modeling of intermittent and convective drying of rice and coffee using the reaction engineering approach (REA). *Journal of Food Engineering*, 105, 638-646.
- Ramalakshmi, K., Rao, L.J.M., Takano-Ishikawa, Y., Goto, M., 2009. Bioactivities of low-grade green coffee and spent coffee in different *in vitro* model systems. *Food Chemistry*, 115, 79-85.
- Ratti, C., 2001. Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review. *Journal of Food Engineering*, 49, 311-319.
- Resende, O., Rodrigues, S., Siqueira, V.C., Arcanjo, R.V., 2010. Cinética da secagem de clones de café (*Coffea canephora* Pierre) em terreiro de chão batido. *Acta Amazonica*, 40(2), 247-256.
- Santos, I.J., Couto, S.M., Andrade, E.T., 2001. Cinética de secagem em camada fina do malte verde de cevada. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, 3(1), 53-59.
- Sousa, M.B., Pedroza, J.P., Beltrão, N.E.M., Severino, L.S., Dantas, F.P., 2006. Cinética de secagem do farelo de mamona. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, 8(2), 135-146.
- Sikka, S.S., Bakshi, M.P.S., Ichponani, J.S., 1985. Evaluation *in vitro* of spent coffee grounds as a livestock feed. *Agricultural Wastes*, 13, 315-317.
- Siniya, V.R., Mishra, H.N., 2008. Moisture sorption isotherms and heat of sorption of instant (soluble) green tea powder and green tea granules. *Journal of Food Engineering*, 86, 494-500.
- Silva, M.A., Nebra, S.A., Silva, M.J.M., Sanchez, C.G., 1998. The use of biomass residues in the Brazilian soluble coffee industry. *Biomass and Bioenergy*, 14, 457-467.
- Sopelana, P., Pérez-Martínez, M., López-Galilea, I., de Peña, M.P., Cid, C., 2011. Effect of ultra high temperature (UHT) treatment on coffee brew stability. *Food Research International*, doi:10.1016/j.foodres.2011.07.038.
- Sun, Da-Wen., 1999. Comparison and selection of EMC/ERH isotherm equations for drying and storage of grain and oilseed, *Agricultural Engineering International: CIGR Journal*, 1, 1-9.
- Summa, C.A., Calle, B., Brohee, M., Stadler, R.H., Anklam, E., 2007. Impact of the roasting degree of coffee on the *in vitro* radical scavenging capacity and content of acrylamide. *LWT*, 40, 1849-1854.
- Tokimoto, T., Kawasaki, N., Nakamura, T., Akutagawa, J., Tanada, S., 2005. Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass. *Journal of Colloids Interface Science*, 281, 56-61.

Vilela, C.A.A.; Artur, P.O., 2008. Secagem do açafrão (*Curcuma longa* L.) em diferentes cortes geométricos. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 28, 387-394.

Capítulo V

Avaliação do comportamento higroscópico da borra de café espresso

Bruno Trindade Cardoso^{1,2}, Hofsky Vieira Alexandre¹, Cleide Mara Soares¹, Álvaro Silva Lima¹

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes.

Av. Murilo Dantas, 300. 49032-490, Aracaju-Sergipe, Brasil

² EMBRAPA Tabuleiros Costeiros, Av Beira Mar, 3250. 49025-040, Aracaju-Sergipe, Brasil

Resumo

A borra de café, material sólido gerado após o preparo da bebida, constitui um resíduo produzido em grandes quantidades e que possui compostos importantes em sua composição. Tendo em vista o elevado teor de umidade da borra de café espresso e a necessidade de secagem e armazenamento em condições de estabilidade física, química e biológica, foi avaliado o comportamento higroscópico por meio de isotermas de sorção de umidade a 25, 35 e 45°C, teor de umidade na monocamada e calor isostérico de sorção. Foi constatado que a borra de café apresenta isotermas do tipo III, característica de materiais com elevado teor de açúcares, apresentando pequeno ganho de umidade até atividades de água inferiores a 0,9. As isotermas mostraram-se dependentes da temperatura assim como o teor de umidade na monocamada, obtido a partir do modelo de GAB. O modelo de Peleg obteve o melhor ajuste tanto para as isotermas de dessorção quanto para as de adsorção.

Palavras-chave: borra de café, teor de sólidos solúveis, isotermas.

1. INTRODUÇÃO

O café é uma das bebidas mais consumidas no mundo e o reflexo desse consumo é a elevada produção anual de grãos ao redor do planeta. A produção mundial no ano cafeeiro 2010/2011 foi de 132,9 milhões de sacas de 60 kg e estima-se que em 2020, considerando-se um cenário moderadamente pessimista, a produção precisará alcançar 164,1 milhões de sacas para atender a crescente demanda (VEGRO, 2012).

O preparo da bebida em residências e restaurantes, bem como o processo industrial de produção do café solúvel, gera um resíduo sólido popularmente conhecido como borra de café (BRAVO *et al.*, 2011). A quantidade de borra de café gerada, a qual é proporcional à quantidade de grãos consumidos, a inexistência de estratégias adequadas em termos ambientais para a disposição final (MACHADO *et al.*, 2011), e as potencialidades de re-uso desse resíduo, tais como a remoção de pigmentos catiônicos de efluentes (FRANCA *et al.*, 2009), adubação (LIU e PRICE, 2011), alimentação animal (SIKKA *et al.*, 1985), produção de hemicelulose (MUSSATO *et al.*, 2011) e produção de biodiesel (KONDAMUDI *et al.*, 2008) demonstram a importância de estudos referentes ao seu aproveitamento.

A borra de café gerada na produção do café solúvel possui um teor de umidade que varia entre 75 e 80% (SIKKA *et al.*, 1986), característica que indica a necessidade de uma etapa de secagem previamente ao seu aproveitamento com objetivo de reduzir o teor e a atividade de água do produto, além do seu volume, facilitando o transporte e o armazenamento (RIBAS *et al.*, 2000).

Além dos dados de secagem, a determinação de isotermas de sorção de umidade é necessária para que se possa prever o ponto final de secagem com base em um valor de atividade de água que confira estabilidade ao material contra deterioração (SINIJA e MISHRA, 2008; KAYA e AYDIN, 2009; SUN, 1999; ALVES e BORDIN, 1998). Essas isotermas possibilitam também avaliar o comportamento higroscópico do material, ou seja, a capacidade do material absorver ou liberar vapor d'água em decorrência de alterações na umidade relativa do ar (MEDEIROS *et al.*, 2006). Com base nessas características e na existência de uma relação direta entre reações microbiológicas e bioquímicas com a atividade de água do sistema, a avaliação do comportamento higroscópico constitui uma ferramenta imprescindível na conservação e na estimativa da vida de prateleira de produtos alimentícios (SAHIN e SUMNU, 2006).

Diante do exposto, o presente trabalho objetivou avaliar o comportamento higroscópico da borra de café espresso por meio das isotermas de adsorção e dessorção de umidade desse

resíduo ajustadas a modelos matemáticos. Foi determinado também o tipo de isoterma e de histerese, o efeito da temperatura sobre o comportamento dessas curvas, o teor de umidade na monocamada e o calor isostérico de sorção.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Matéria-prima

A borra de café “espresso” foi coletada em uma cafeteria da cidade de Aracaju, Sergipe, entre os meses de agosto e setembro de 2011. Foram realizadas ao todo 15 coletas, em dias distintos e a borra coletada foi misturada para compor a amostra a ser analisada. Todas as determinações foram realizadas no Laboratório de Pesquisa de Alimentos da Universidade Tiradentes.

2.2 Isotermas de sorção de umidade

Para a obtenção dos dados de adsorção, 9 alíquotas (três para cada temperatura de trabalho) de 2g da amostra de borra de café espresso foram pesadas em cápsulas plásticas apropriadas para a medição de a_w e mantidas em dessecador com sílica-gel, sob vácuo, durante 72 h, a 25°C, para a redução da umidade a níveis mínimos. Após esse período, as cápsulas foram colocadas em dessecador com água na base e levadas para a estufa incubadora, nas temperaturas de trabalho (25, 35°C e 45°C). Periodicamente as amostras foram retiradas do dessecador, submetidas à determinação da atividade de água em higrômetro Aqualab (Aqualab Series 3, Decagon Devices, USA) e pesadas para a obtenção da massa da amostra no pseudo-equilíbrio (m_{eq}). Para as isotermas de dessorção, as cápsulas do experimento anterior foram dispostas em dessecador com água na base e mantidas por 24 h nas temperaturas de trabalho, para obtenção de níveis atividade de água tão elevados quanto possível. Em seguida, foram transferidas para dessecador, contendo sílica-gel, e o conjunto mantido em estufa nas temperaturas de trabalho acima mencionadas. Da mesma forma que na determinação das isotermas de adsorção, a atividade de água e a massa da amostra no pseudo-equilíbrio foram determinadas periodicamente. Concluído o processo de dessorção, as amostras foram completamente secas em estufa com circulação forçada de ar, a 105°C por 6 horas para a determinação a matéria seca (m_s). O teor de umidade da amostra para cada instante após o início do experimento foi calculado por meio da equação (01):

$$X_e = (m_{eq} - m_s) / m_s \quad (01)$$

Aos dados experimentais das curvas de sorção de umidade, foram ajustados modelos bi-paramétricos (equações de Oswin e Halsey), tri-paramétricos (equação de GAB) e tetra-paramétrico (equação de Peleg) (Tabela 01) por meio de regressão não-linear utilizando o programa computacional SigmaPlot versão 11.0.

Tabela 1: Modelos usados para o ajuste das isotermas de sorção de umidade da borra de café espresso.

Nome do modelo	Equação
Peleg	$X_e = a \cdot a_w^b + c \cdot a_w^d$
GAB	$X_e = \frac{m_0 \cdot b \cdot c \cdot a_w}{(1 - b \cdot a_w) \cdot (1 - b \cdot a_w + b \cdot c \cdot a_w)}$
Oswin	$X_e = a \cdot \left[\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right]^b$
Halsey	$X_e = \left[\frac{-a}{\ln(a_w)} \right]^{1/b}$

a, b, c e d são parâmetros de ajuste dos modelos e m_0 é a umidade na monocamada

2.3 Teor de umidade na monocamada

O teor de umidade na monocamada foi determinado por meio da equação de GAB e corresponde ao parâmetro “ m_0 ” do modelo, cuja equação foi descrita na Tabela 01.

2.4. Calor isostérico de sorção

O calor isostérico integral de dessorção (Q_{st}) foi determinado utilizando-se a equação 02, na qual a entalpia de vaporização da água livre (ΔH_v) foi obtida a partir da literatura e o calor isostérico líquido de dessorção (q_{st}) por meio da equação 03, derivada da equação de Clausius-Clayperon. Para a determinação dessa última variável, foram construídas retas plotando-se $\ln(a_w)$ contra $(1/T_K)$ para um teor de umidade específico da borra de café espresso, e a partir da inclinação dessas retas ($-q_{st}/R$) foi obtido o valor de q_{st} . Esse procedimento foi repetido para outros valores do teor de umidade de modo a determinar a dependência de Q_{st} com X_e .

$$Q_{st} = q_{st} + \Delta H_v \quad (02)$$

$$\ln aw = \left(\frac{-q_{st}}{R} \right) \left(\frac{1}{T_K} \right) + C \quad (03)$$

Apesar de ser considerado que q_{st} não varia com a temperatura, o cálculo dessa variável a partir da equação 03 requer a utilização de dados de isotermas em duas ou mais temperaturas (BAHLOUL *et al.*, 2008). No presente caso, foram utilizadas os dados das isotermas a 25, 35 e 45°C.

2.5. Avaliação da qualidade do ajuste dos modelos

A qualidade do ajuste dos modelos aos dados experimentais foi avaliada por meio do coeficiente de determinação (R^2), do gráfico de dispersão dos resíduos e do erro padrão da estimativa, (SE),

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (Y_E - Y')^2}{GL_f}} \quad (04)$$

onde Y é o valor experimental da umidade; Y' é o valor predito pelo modelo; GL é o número de graus de liberdade do modelo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeito da temperatura sobre as isotermas

Com o objetivo de obter informações sobre o comportamento higroscópico da borra de café espresso, foram determinadas as isotermas de adsorção e dessorção de umidade desse resíduo a 25, 35 e 45°C. Normalmente o aumento na temperatura do alimento, a um teor de umidade constante, provoca o aumento na atividade de água, ou em outras palavras, a uma atividade de água constante os alimentos retêm menos água a temperaturas mais altas (BHANDARI e ADHIKARI, 2008). Essa relação, prevista pela equação de Clausius-Clapeyron (deMAN, 1999), pôde ser claramente observada nas isotermas a 45°C, as quais

apresentaram menores valores de X_{eq} durante quase todo o intervalo de atividade de água avaliado, bem como menor inclinação quando comparadas às demais temperaturas (Figura 1).

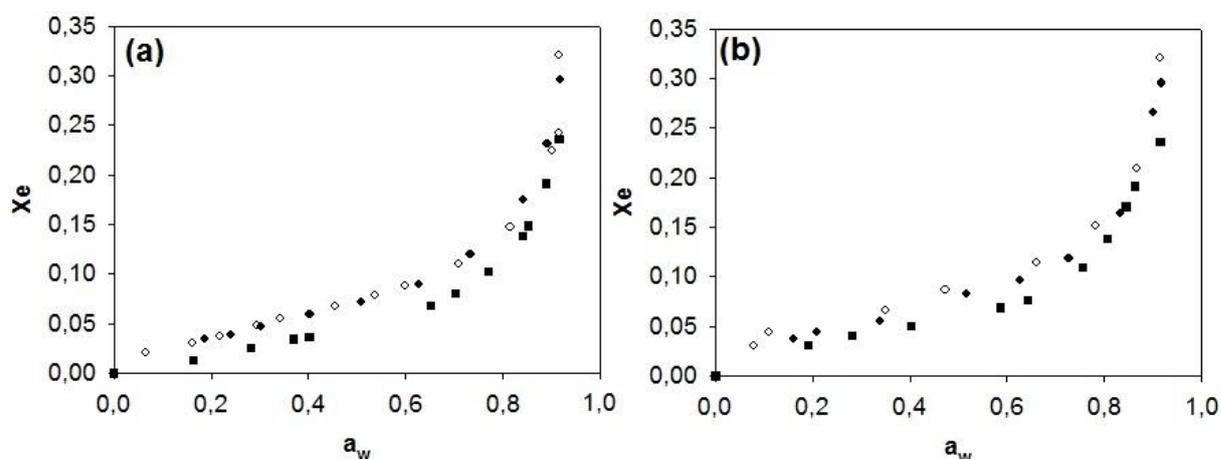


Figura 1. Isotermas de adsorção (a) e dessorção (b) de umidade da borra do café espresso a diferentes temperaturas (○- 25 °C, ●-35, ■-45°C).

Esse comportamento indica que a borra de café espresso é menos higroscópica a 45°C e consequentemente absorverá menores quantidades de água em decorrência de variações na umidade relativa do ar (MEDEIROS *et al.*, 2006). Vários produtos alimentícios apresentaram semelhante tendência de diminuição da higroscopicidade com o aumento da temperatura (TUNÇ e DUMAN, 2007; STENCL *et al.*, 1999; SINIJA e MISHRA, 2008).

As curvas nas demais temperaturas estudadas estão praticamente sobrepostas, de modo que o efeito anteriormente relatado é mais sutil entre 25 e 35°C. Sendo as isotermas da borra de café espresso características de materiais ricos em carboidratos (tipo III segundo a classificação de Brunauer e colaboradores) espera-se que a interação desses compostos com a água diminua a sua disponibilidade e consequentemente a atividade de água (BRUNAUER *et al.*, 1940; LABUZA e ALTUNAKAR, 2007; KAYMAK-ERTEKIN e GEDIK, 2003).

Por outro lado o aumento da temperatura do material aumenta a excitação das moléculas de água e tende a torná-las mais disponíveis aumentando a atividade de água (McLAUGHLIN e MAGEE, 1998). Possivelmente a compensação desses dois fatores seja a causa da proximidade dessas curvas mesmo a temperaturas distintas.

3.2. Ajuste de modelos matemáticos aos dados experimentais

Foi avaliada também a qualidade do ajuste de quatro modelos matemáticos aos dados experimentais das isotermas. A escolha desses modelos considerou a aplicação prévia no ajuste de isotermas de materiais correlatos, como grãos de café torrados e moídos (PELEG, 1993) e café solúvel (ALVES e BORDIN, 1998). Além disso, buscou-se avaliar tanto modelos semi-empíricos quanto empíricos e que apresentassem diferentes números de parâmetros.

Os parâmetros adotados para a avaliação da qualidade do ajuste dos modelos, foram o Erro padrão da estimativa (SE), o coeficiente de determinação (R^2) e o gráfico de distribuição dos resíduos. Foram considerados aceitáveis os modelos que apresentaram gráfico de resíduos com dispersão aleatória em torno do valor horizontal de zero, R^2 superior a 0,90 (MADAMBA *et al.*, 1996; DOYMAZ, 2005) e SE inferior a 0,05 (NURTAMA e LIN, 2010). O modelo que apresentou menores valores de SE e maiores valores de R^2 (MOHAPATRA e RAO, 2005) foi considerado o mais adequado para a descrição das isotermas de sorção de umidade da borra de café espresso dentre aqueles estudados.

Com base nos parâmetros de ajuste avaliados, foi constatado que o modelo de Peleg foi o que melhor ajustou as isotermas de adsorção e dessorção de umidade da borra de café espresso (Figura 02), uma vez que, para esse modelo foram obtidos o maior valor de R^2 e o menor valor de SE, além da distribuição aleatória dos resíduos (Tabela 02).

Em outros estudos foi demonstrado que esse modelo foi adequado para a descrição dos processos de sorção de umidade do café cereja (HENAO *et al.*, 2009), dos grãos de café torrados e moídos (PELEG, 1993), além de outros produtos agroindustriais diversos (SINIJA e MISHRA, 2008; LEWICKI, 1997). Com relação aos demais modelos, apenas o modelo de GAB foi considerado satisfatório para descrever a sorção de umidade da borra de café espresso, uma vez que, apresentou valores de R^2 superiores a 0,9 de SE inferiores a 0,05, e distribuição randômica dos resíduos para todas as temperaturas estudadas e nos processos de adsorção e dessorção.

A análise dos gráficos de adsorção e dessorção na Figura 02 também permite constatar a ocorrência do fenômeno de histerese. Embora o efeito de vários fatores sobre a histerese não seja completamente elucidado, sabe-se que esse fenômeno normalmente é menos pronunciado a temperaturas mais elevadas (FENNEMA, 1996). No presente estudo, essa relação não foi observada, uma vez que a distância entre as curvas de adsorção e dessorção foi praticamente a mesma, independente da temperatura na qual as isotermas foram obtidas.

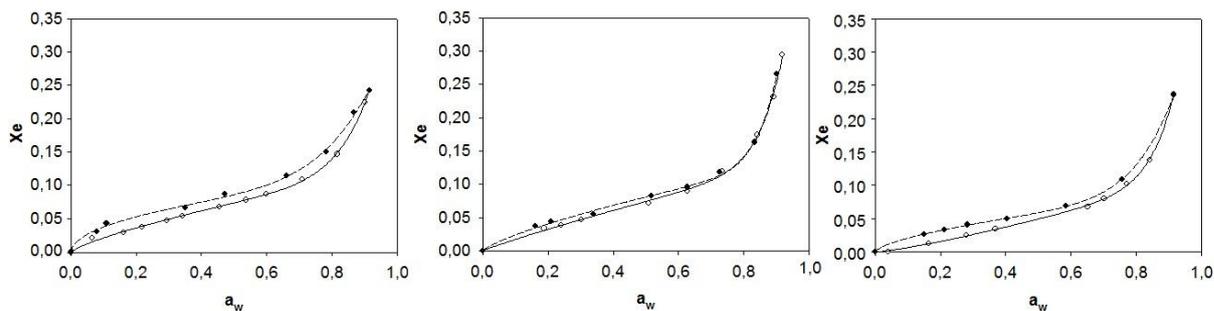


Figura 2. Isotermas de adsorção (○) e dessorção (●) de umidade a 25°C (a), 35°C (b) e 45°C(c) da borra do café espresso ajustadas pelo modelo de Peleg.

Por outro lado, a avaliação do formato da histerese normalmente guarda uma relação bem estabelecida com características dos poros do material em análise. Com isso, é possível estimar a estrutura dos poros do material com base na avaliação da histerese (IUPAC, 1985). Sendo que a borra do café espresso apresenta histerese do tipo H4, segundo a classificação da IUPAC, os poros desse material serão do tipo fenda estreita (IUPAC, 1985).

3.2. Teor de umidade na monocamada

Além do ajuste de modelos aos dados experimentais com o objetivo de realizar predições referentes à absorção ou dessorção de umidade, foi avaliado também o teor de umidade na monocamada (Tabela 03) por meio do ajuste dos dados experimentais das isotermas de dessorção ao modelo de GAB. A determinação desse parâmetro é importante porque possibilita conhecer o ponto de maior estabilidade dos alimentos, uma vez que, excetuada a oxidação lipídica cuja velocidade aumenta quando a_w é inferior a 0,4, as demais reações que causam deterioração aos alimentos cessam quando a amostra é desidratada até o teor de umidade da monocamada (BELL, 2007).

Os valores de umidade da monocamada obtidos no presente estudo são semelhantes àqueles obtidos por LABUZA e ALTUNAKAR (2007) para os grãos de café torrados e moídos ($0,035 \text{ gH}_2\text{O/g}_{\text{bs}}$). Conforme pode ser observado na Tabela 03, a umidade na monocamada diminui com o aumento da temperatura. Essa observação está de acordo com o comportamento da monocamada observado por McLAUGHLIN e MAGEE (1998), muito embora não seja prevista pela equação de GAB, que não prevê dependência com a temperatura.

Tabela 02: Parâmetros dos ajustes dos modelos das isotermas de sorção da borra de café espresso, coeficientes de correlação (R^2), e erros médios estimado (SE).

			a/m ₀	b	c	D	R ²	SE	Resíduos
25°C	Adsorção	Halsey	0,115	4,350	-	-	0,9194	0,0314	Randômica
		Oswin	0,068	0,598	-	-	0,9610	0,0218	Tendenciosa
		GAB	0,039	0,925	20,694	-	0,9974	0,0052	Randômica
		Peleg	0,298	9,630	0,125	0,764	0,9992	0,0025	Randômica
	Dessorção	Halsey	0,126	4,128	-	-	0,8831	0,0361	Tendenciosa
		Oswin	0,0827	0,542	-	-	0,9781	0,0156	Tendenciosa
		GAB	0,0499	0,8827	33,567	-	0,9935	0,0073	Randômica
		Peleg	0,231	6,152	0,117	0,489	0,9977	0,0048	Randômica
35°C	Adsorção	Halsey	0,118	4,287	-	-	0,9177	0,0272	Randômica
		Oswin	0,0682	0,592	-	-	0,9953	0,0065	Tendenciosa
		GAB	-0,035	-22,030	1,043	-	0,9991	0,0029	Randômica
		Peleg	0,139	0,898	0,488	12,767	0,9984	0,0047	Randômica
	Dessorção	Halsey	0,119	4,274	-	-	0,9027	0,0316	Tendenciosa
		Oswin	0,0726	0,573	-	-	0,9881	0,0110	Tendenciosa
		GAB	0,0421	0,920	25,421	-	0,9864	0,0117	Randômica
		Peleg	0,628	14,503	0,137	0,754	0,9985	0,0039	Randômica
45°C	Adsorção	Halsey	0,105	4,597	-	-	0,9711	0,0131	Tendenciosa
		Oswin	0,0444	0,7004	-	-	0,9989	0,0026	Tendenciosa
		GAB	0,0276	0,968	5,830	-	0,9988	0,0028	Randômica
		Peleg	0,116	1,227	0,400	12,516	0,9996	0,0020	Randômica
	Dessorção	Halsey	0,112	4,421	-	-	0,8636	0,0275	Tendenciosa
		Oswin	0,0608	0,5839	-	-	0,9878	0,0082	Tendenciosa
		GAB	0,032	0,946	56,270	-	0,9960	0,0047	Randômica
		Peleg	0,0894	0,628	0,303	7,771	1,0000	0,0005	Randômica

3.4. Calor de dessorção

No presente trabalho, foi determinada a energia requerida para a remoção de água da borra de café espresso por meio do cálculo do calor isostérico de dessorção (Q_{st}). Esse parâmetro mede a quantidade de energia requerida para a remoção de água do material e é calculado pela soma do calor isostérico líquido (q_{st}), correspondente à energia de ligação entre as moléculas de água e do soluto, e a energia requerida para a vaporização da água líquida (ΔH_v) (QUIRIJNS *et al.*, 2005).

Tabela 03: Valores do teor de umidade na monocamada para a dessecção da borra de café espresso

Temperatura (°C)	Parâmetros	Valores
25	Monocamada (gH ₂ O/g _{bs})	0,0499
	R ²	0,9935
35	Monocamada (gH ₂ O/g _{bs})	0,0421
	R ²	0,9864
45	Monocamada (gH ₂ O/g _{bs})	0,0318
	R ²	0,9960

O calor isostérico integral de dessecção para a borra do café foi maior para valores de umidade de equilíbrio mais baixas (Figura 3). Esse comportamento indica que com a perda de umidade durante o processo de desidratação, a interação entre as moléculas do sólido e a água torna-se mais forte, sendo necessária uma quantidade de energia crescente para a secagem. A diminuição do calor isostérico com o aumento do teor de umidade pode ser explicado pelo fato de que, a baixos teores de umidade, a água está em contato mais próximo com o sólido. Quando a umidade aumenta, as camadas de água são sobrepostas e a interação com o sólido torna-se mais fraca (BAHLOUL *et al.*, 2008). Diversos produtos agrícolas apresentaram variação semelhante de Q_{st} com o teor de umidade de equilíbrio (CORRÊA *et al.*, 2005; AVIARA *et al.*, 2004). A mudança de inclinação da curva do calor isostérico coincide com o teor de umidade na monocamada, a qual variou entre 0,0318 a 0,0499.

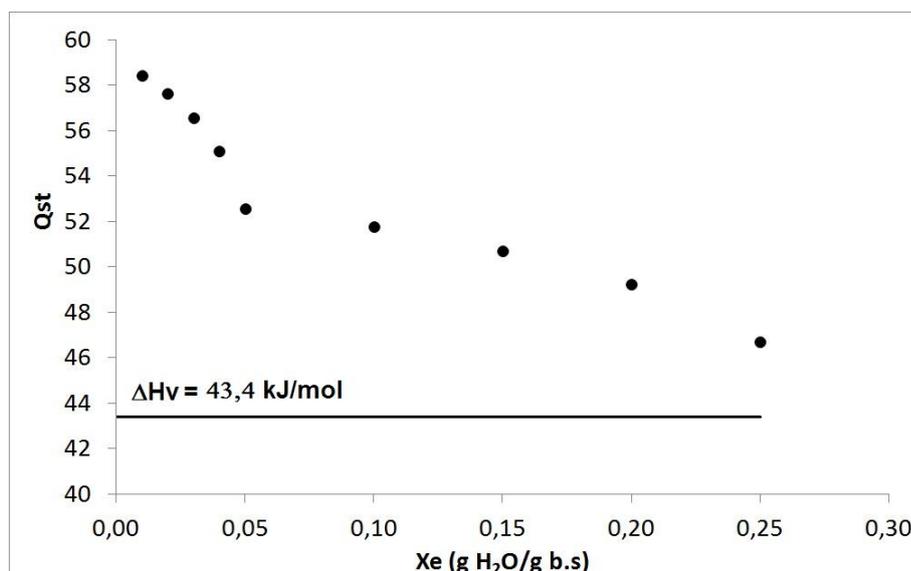


Figura 3. Calor isostérico de dessecção para a borra do café espresso em função do teor de umidade (ΔH_v – entalpia de vaporização da água).

4. CONCLUSÕES

O comportamento higroscópico da borra de café espresso é descrito por isotermas do tipo III, típicas de materiais ricos em carboidratos, o que indica que esse resíduo absorve pequenas quantidades de água valores de atividade de água inferiores a 0,8. O modelo de Peleg foi o mais adequado para descrever a dessorção e adsorção de umidade desse resíduo. O tipo de poro presente na borra de café espresso é do tipo fenda estreita, sendo essa conclusão obtida pelo tipo de histerese (H4) observado nas curvas de sorção. O teor de umidade na monocamada decresceu com o aumento da temperatura, variando entre 0,0499 gH₂O/g_{bs} (25°C) a 0,0318 gH₂O/g_{bs} (45°C).

O calor isostérico integral de dessorção decresceu com o aumento do teor de umidade de equilíbrio variando de 58,4 KJ/mol para um valor de Xe igual a 0,01 gH₂O/g_{bs} a 46,7 para Xe igual a 0,25 gH₂O/g_{bs}.

5. REFERÊNCIAS

- ALVES, R. M. V.; BORDIN, M. R. 1998. Estimativa da Vida Útil de Café Solúvel por Modelo Matemático. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 18(1), p. 1-10, 1998.
- ANDERSON, R. B. Modifications of the Brunauer, Emmet and Teller Equation. *Journal of the American Chemical Society*, 68(4), p. 686-691, 1946.
- AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O.; ONI, S. A. Sorption Equilibrium and Thermodynamic Characteristics of Soya Bean. *Biosystems Engineering*, 87(2), p. 179–190, 2003.
- BAHLOUL, N.; BOUDHRIOUA, N.; KECHAOU, N. Moisture Desorption–Adsorption Isotherms and Isosteric Heats of Sorption of Tunisian Olive Leaves (*Olea europaea* L.). *Industrial crops and products*, 28, p. 162–176, 2008.
- BELL, L. N. Moisture Effects on Food's Chemical Stability. In: Barbosa-Cánovas, G.V.; Fontana JR., A. J.; Schmidt, S. J.; Labuza, T. P. (Eds.) *Water Activity in Foods*, 1 ed., Blackwell Publishing, Ames-Iowa, 2007.
- BHANDARI, B. R.; ADHIKARI, B. P. Water Activity in Food Processing and Preservation. In: Chen, X.D., Mujumdar, A.S. (Eds). *Drying technologies in food processing*. first ed.. Blackwell Publishing, Oxford, 2008.

- BRAVO, J.; MONENTE, C.; JUÁNIZ, I.; PEÑA, M. P.; CID, C. Influence of Extraction Process on Antioxidant Capacity of Spent Coffee. *Food Research International*, doi:10.1016/j.foodres.2011.04.026, 2011.
- BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a Theory of the Van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of American Chemical Society*, 62(7), p. 1723–1732, 1940.
- CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; RESENDE, O.; RIBEIRO, D. M. Obtenção e Modelagem das Isotermas e do Calor Isostérico de Dessorção para Grãos de Trigo. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, 7(1), p. 39-48, 2005.
- DOYMAZ, I., 2005. Drying Behaviour of Green Beans. *Journal of Food Engineering*, 69, p. 161–165.
- deMAN, J. M. Principles of food chemistry, 3 ed. Gaithersburg: Aspen Publishers, Inc., 1999.
- Fennema, O.R. Water and Ice. In: FENNEMA, O.R. (ed.) **Food Chemistry**, third ed.. Marcel Decker, New York, 1996.
- FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; FERREIRA, M. E. Kinetics and Equilibrium Studies of Methylene Blue Adsorption by Spent Coffee Grounds. *Desalination*, 249, p. 267-272, 2009.
- IUPAC. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure and Applied Chemistry*. 57(4), 603-619, 1985. Disponível em: <<http://www.iupac.org/publications/pac/pdf/1985/pdf/5704x0603.pdf>>. Acesso em: 22 ago. 2010.
- KAYA, A.; AYDIN, O. An Experimental Study on Drying Kinetics of Some Herbal Leaves. *Energy Conversion and Management*, 50, p. 118-124, 2009.
- KAYMAK-ERTEKIN, F.; GEDIK, A. Moisture Sorption Isotherm Characteristics of Peppers. *LWT*, 37, p. 429–438, 2004.
- KONDAMUDI, N.; MOHAPATRA, S. K.; MISRA, M. Spent Coffee Grounds as a Versatile Source of Green Energy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, p. 11757-11760, 2008.
- HENAO, J. D.; QUEIROZ, M. R.; HAJ-ISA, N. M. A. Umidade de Equilíbrio de Café Cereja Descascado Baseada em Métodos Estático e Dinâmico. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 13(4), p. 470-476, 2009.
- LABUZA, T. P.; ALTUNAKAR, B. Water Activity Prediction and Moisture Sorption Isotherms. In: BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; FONTANA, JR., A. J.; SCHMIDT, S. J.;

- LABUZA, T. P. (Eds.) *Water Activity in Foods*, 1 ed., Ames-Iowa: Blackwell Publishing, 2007.
- LEWICKI, P. P. The Applicability of the GAB Model to Food Water Sorption Isotherms. *International Journal of Food Science and Technology*, 32, p. 553-557, 1997.
- LIU, K.; PRICE, G. W. Evaluation of Three Composting Systems for the Management of Spent Coffee Grounds. *Bioresource Technology*, doi:10.1016/j.biortech.2011.05.073, 2011.
- MACHADO, E. M. S.; RODRIGUEZ-JASSO, R. M.; TEIXEIRA, J. A.; MUSSATO, S. I. Growth of Fungal Strains on Coffee Industry Residues with Removal of Polyphenolic Compounds. *Biochemical Engineering Journal*, doi:10.1016/j.bej.2011.10.007, 2011.
- MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. Thin-layer drying characteristics of garlic slices. *Journal of Food Engineering*, 29(1), p. 75-97, 1996.
- McLAUGHLIN, C. P.; MAGEE, T. R. A. The Determination of Sorption Isotherm and the Isothermic Heats of Sorption for Potatoes. *Journal of Food Engineering*, 35, p. 267–280, 1998.
- MEDEIROS, M. L.; AYROSA, A. M. I. B.; PITOMBO, R. N. M.; LANNES, S. C. S. Sorption Isotherms of Cocoa and Cupuassu Products. *Journal of Food Engineering*, 73, p. 402–406, 2006.
- MOHAPATRA, D.; RAO, S. A thin layer drying model of parboiled wheat. *Journal of Food Engineering*, 66, p. 513–518, 2005.
- MUSSATO, S. I.; CARNEIRO, L. M.; SILVA, J. P. A.; ROBERTO, I. C.; TEIXEIRA, J. A. A Study on Chemical Constituents and Sugars Extraction From Spent Coffee Grounds. *Carbohydrate Polymer*, 83, p. 368-374, 2011.
- NURTAMA, B.; LI, J. Moisture Sorption Isotherm Characteristics of Taro Flour. *World Journal of Dairy and Food Sciences*, 5(1), p. 1-6, 2010.
- PELEG, M. Assessment of a Semi-empirical Four Parameter General Model for Sigmoid Moisture Sorption Isotherms. *Journal of Food Process Engineering*, 16(1), p. 21-37, 1993.
- QUIRIJNS, E. J.; van BOXTEL, A. J. B.; van LOON, W. K. P.; van STRATEN, G. Sorption Isotherms, GAB Parameters and Isothermic Heat of Sorption. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85, p. 1805-1814, 2005.
- RIBAS, A. I.; CÁNOVAS, G. V. B.; GARZA, S. G.; AÑÓ, V. G. *Métodos Experimentales en la Ingeniería Alimentaria*. Acribia, Zaragoza, 2000.

- SAHIN, S.; SUMNU, S. G. *Physical Properties of Foods*, Springer, New York, 2006.
- SIKKA, S. S.; BAKSHI, M. P. S.; ICHPONANI, J. S. Evaluation *in vitro* of Spent Coffee Grounds as a Livestock Feed. *Agricultural Wastes*, 13, p. 315-317, 1985.
- SINIJA, V. R.; MISHRA, H. N. Moisture Sorption Isotherms and Heat of Sorption of Instant (soluble) Green Tea Powder and Green Tea Granules. *Journal of Food Engineering*, 86, p. 494–500, 2008.
- STENCL, J.; OTTEN, L.; GOTTHARDOVA, J.; HOMOLA, P. Model Comparisons of Equilibrium Moisture Content of Prunes in the Temperature Range of 15-45°C. *Journal of Stored Products Research*, 35, p. 27-36, 1999.
- SUN, DA-WEN. Comparison and Selection of EMC/ERH Isotherm Equations for Drying and Storage of Grain and Oilseed. *Agricultural Engineering International: CIGR Journal*, 1, p. 1-9, 1999.
- TUNÇ, S.; DUMAN, O. Thermodynamic Properties and Moisture Adsorption Isotherms of Cottonseed Protein Isolate and Different Forms of Cottonseed Samples. *Journal of Food Engineering*, 81, p. 133–143, 2007.
- VEGRO, C. L. R. Boas Perspectivas para o Café nos Próximos Anos. In: *AGRIANUAL 2012*. FNP, São Paulo, Brazil, , 2012.

6. CONCLUSÕES

A composição proximal da borra de café espresso demonstrou que esse resíduo assimila grande quantidade de água durante o preparo da bebida o que torna necessária a realização de uma etapa de secagem antes do uso de modo a prevenir sua degradação. Com relação aos constituintes da matéria seca, a borra de café possui teores mais elevados de carboidratos e fibras e mais baixos de lipídios, proteína bruta e cinzas, quando comparados aos grãos de café torrados e moídos.

Os modelos de Midilli e Peleg obtiveram os melhores ajustes para as cinéticas de secagem (a 35, 45, 55 and 65°C) e isotermas de sorção de umidade (a 25, 35 e 45°C), respectivamente. A melhor temperatura de secagem foi 65°C, tendo em vista o menor tempo gasto (11 horas) e a menor umidade de equilíbrio obtida (0,015g.g⁻¹ matéria seca) obtida. Os parâmetros de cor e o índice representativo de compostos marrons não variaram para a borra seca a diferentes temperaturas.

As isotermas de sorção de umidade da borra do café espresso são do Tipo III, características de materiais com elevado teor de carboidratos, indicando que esse material absorve pequenas quantidades de água quando a umidade relativa do ar não for elevada. O tipo de histerese do referido material (H4) indica que seus poros são do tipo fenda estreita. O teor de umidade na monocamada obtido para esse resíduo foi menor para temperatura mais elevadas e o calor integral de dessorção aumentou com a redução do teor de umidade do material.

Capítulo VII

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma vez determinadas informações relevantes para a conservação da borra do café espresso, os próximos estudos referentes ao aproveitamento desse resíduo deverão avaliar:

1. O estabelecimento de estratégias para a coleta do material, tais como tamanho, formato, capacidade e material dos recipientes bem como a periodicidade da coleta;
2. Caracterização de extratos obtidos com solventes de diferentes polaridades;
3. Métodos de separação de extratos que apresentem melhores rendimentos e características de interesse;
4. Efeitos da secagem sobre o rendimento da extração;
5. Scaling-up do processo;

Capítulo VIII

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULLAH, M.; KOC, A. B. Oil Removal from Waste Coffee Grounds Using Two-phase Solvent Extraction Enhanced with Ultrasonication. *Renewable Energy*, 50, p. 965-970, 2013.
- ALVES, R. M. V.; BORDIN, M. R. Estimativa da Vida Útil de Café Solúvel por Modelo Matemático. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 18(1), p. 1-10, 1998.
- ALVES, R. C.; SOARES, C.; CASAL, S.; FERNANDES, J. O.; OLIVEIRA, M. B. P. P. Acrylamide in Espresso Coffee: Influence of Species, Roast Degree and Brew Length. *Food Chemistry*, 119, p. 929-934, 2010.
- ANDRADE, E. C. B. de. *Análise de Alimentos: Uma Visão Química da Nutrição*. 1 ed. São Paulo: Livraria Varela, 2006.
- BAHLOUL, N.; BOUDHRIOUA, N.; KECHAOU, N. Moisture Desorption–Adsorption Isotherms and Isothermic Heats of Sorption of Tunisian Olive Leaves (*Olea europaea* L.). *Industrial crops and products*, 28, p. 162–176, 2008.
- BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; JULIANO, P. Desorption Phenomena in Food Dehydration Process. In: BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; FONTANA JR., A. J.; SCHMIDT, S. J.; LABUZA, T. P. (Eds.) *Water Activity in Foods*, 1 ed., Ames-Iowa: Blackwell Publishing, 2007.
- BELITZ, H. D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. *Food Chemistry*. 4 ed. Garching: Springer, 2009.
- BeMILLER, J. N. Carbohydrate Analysis. In: NIELSEN, S. S. *Food Analysis*. 4 ed., West Lafayette, Springer, 2009.
- BHANDARI, B. R.; ADHIKARI, B. P. Water Activity in Food Processing and Preservation. In: CHEN, X. D.; MUJUMDAR, A. S. (Eds.) *Drying technologies in food processing*. 1 ed., Oxford: Blackwell Publishing, 2008.
- BOTELHO, F. M.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; MARTINS, M. A.; BAPTESTINI, F. M. Análise da Hidratação do Arroz na Parboilização. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 30(3), p. 713-718, 2010.

- BRASIL - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Saiba Mais – Café. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cafe/saiba-mais>, Acesso em 02/03/2012.
- BRAVO, J.; MONENTE, C.; JUÁNIZ, I.; PEÑA, M. P. de; CID, C. Influence of Extraction Process on Antioxidant Capacity of Spent Coffee. *Food Research International*, doi:10.1016/j.foodres.2011.04.026, 2011.
- BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a Theory of the van Der Waals Adsorption of Gases. *Journal of American Chemical Society*, 62(7), p. 1723–1732, 1940.
- CHEN, X. D. Food Drying Fundamentals. In: CHEN, X. D.; MUJUMDAR, A. S. (Eds). *Drying Technologies in Food Processing*, Singapore: Blackwell Publishing, 2008.
- CHOI, I. S.; WI, S. G.; KIM, S. B.; BAE, H. J. Conversion of Coffee Residue Waste Into Bioethanol with Using Popping Pretreatment. *Bioresource Technology*, 125, p. 132-137, 2012.
- CORDEIRO, D. S.; RAGHAVAN, G. S. V.; OLIVEIRA, W. P. Equilibrium Moisture Content Models for *Maytenus ilicifolia* Leaves. *Biosystems Engineering, PH—Postharvest Technology*, 94, p. 221–228, 2006.
- CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; RIBEIRO, D. M. Drying Characteristics and Kinetics of Coffee Berry. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, 8(1), p.1-10, 2006.
- COUTO, R. M.; FERNANDES, J.; SILVA, M. D. R. G. da; SIMÕES, P. C. Supercritical Fluid Extraction of Lipids from Spent Coffee Grounds. *Journal of Supercritical Fluids*, 51, p. 159-166, 2009.
- DAGLIA, M.; TARSIS, R.; PAPETTI, A.; GRISOLI, P.; DACARRO, C.; PRUZZO, C.; GAZZANI, G. Antiadhesive Effect of Green and Roasted Coffee on *Streptococcus mutans*' Adhesive Properties on Saliva-coated Hydroxyapatite Beads. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, p. 1225-1229, 2002.
- DEIBLER, K. D.; ACREE, T. E.; LAVIN, E. H. Aroma Analysis of Coffee Brew by Gas Chromatography-Olfactometry. *Developments in Food Science*, 40, p. 69-78, 1998.
- del CASTILLO, M. D.; AMES, J. M.; GORDON, M. H. Effect of Roasting on the Antioxidant Activity of Coffee Brews. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, p. 3698-3703, 2002.
- deMAN, J. M. Principles of Food Chemistry, 3 ed. Gaithersburg: Aspen Publishers, Inc., 1999.

- DOYMAZ, I. Drying Behaviour of Green Beans. *Journal of Food Engineering*, 69, p. 161–165, 2005.
- EIRA, M. T. S.; SILVA, E. A. A.; CASTRO, R. D.; DUSSERT, S.; WALTERS, C.; BEWLEY, D.; HILHORST, H. W. M. Coffee Seed Physiology. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 18(1), p. 149-163, 2006.
- ESQUIVEL, P.; JIMÉNEZ, V. M. Functional Properties of Coffee and Coffee By-Products. *Food Research International*, 46, p. 488–495, 2012.
- FENNEMA, O. R. Food Chemistry, Vol. 1., Marcel Decker: New York, 1982.
- FENNEMA, O. R. Water and Ice. In: FENNEMA, O. R. (ed.) Food Chemistry, 3 ed., Marcel Decker: New York, 1996.
- MATHLOUTHI, M.; ROGE, B. Water Vapour Sorption Isotherms and the Caking of Food Powders. *Food Chemistry*, 82, p. 61–71, 2003.
- MARTINAZZO, A. P.; CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; MELO, E. C. Análise e Descrição Matemática da Cinética de Secagem de Capim Limão. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 11(3), 301-306, 2007.
- MEDEIROS, M. L.; AYROSA, A. M. I. B.; PITOMBO, R. N. M.; LANNES, S. C. S. Sorption Isotherms of Cocoa and Cupuassu Products. *Journal of Food Engineering*, 73 p. 402–406, 2006.
- MORAIS, S. A. L.; AQUINO, F. J. T.; NASCIMENTO, P. M.; NASCIMENTO, E. A.; CHANG, R. Compostos Bioativos e Atividade Antioxidante do Café Conilon Submetido a Diferentes Graus de Torra. *Química Nova*, 32(2), p.327-331, 2009.
- FONTANA, JR., A. J. Measurement of Water Activity, Moisture Sorption Isotherms, and Moisture Content of Foods. In: BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. et al. (Eds). Water activity in foods, 1 ed., cap. 6, Oxford: Blackwell Publishing, 2007.
- FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; FERREIRA, M. E. Kinetics and Equilibrium Studies of Methylene Blue Adsorption by Spent Coffee Grounds. *Desalination*, 249, p. 267-272, 2009.
- GEORGE, S. E.; RAMALAKSHMI, K.; RAO, L. J. M. A Perception on Health Benefits of Coffee. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48, p. 464-486, 2008.
- GIVENS, D. L.; BARBER, W. P. In Vivo Evaluation of Spent Coffee Grounds as a Ruminant Feed. *Agricultural Wastes*, 18, p. 69-72, 1986.
- GOULA, A. M.; KARAPANTSIOS, T. D.; ACHILIAS, D. S.; ADAMOPOULOS, K. G. Water Sorption Isotherms and Glass Transition Temperature of Spray Dried Tomato Pulp. *Journal of Food Engineering*, 85(1), p.73-83, 2008.

- KAYA, A.; AYDIN, O. An Experimental Study on Drying Kinetics of Some Herbal Leaves. *Energy Conversion and Management*, 50, p. 118-124, 2009.
- KIRANOUDIS, C. T.; MAROULIS, Z. B.; TSAMI, E.; MARINOS-KOURIS, D. Equilibrium Moisture Content and Heat of Desorption of Some Vegetables. *Journal of Food Engineering*, 20, p. 55-74, 1993.
- HENAO, J. D.; QUEIROZ, M. R.; HAJ-ISA, N. M. A. Umidade de Equilíbrio de Café Cereja Descascado Baseada em Métodos Estático e Dinâmico. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 13(4), p. 470-476, 2009.
- KONDAMUDI, N.; MOHAPATRA, S. K.; MISRA, M. Spent Coffee Grounds as a Versatile Source of Green Energy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, p. 11757-11760, 2008.
- LABUZA, T. P.; ALTUNAKAR, B. Water Activity Prediction and Moisture Sorption Isotherms. In: BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; FONTANA, JR., A. J.; SCHMIDT, S. J.; LABUZA, T. P. (Eds.) *Water Activity in Foods*, 1 ed., Ames-Iowa: Blackwell Publishing, 2007.
- LEWICKI, P. P. The Applicability of the GAB Model to Food Water Sorption Isotherms. *International Journal of Food Science and Technology*, 32, p. 553-557, 1997.
- LIU, K.; PRICE, G. W. Evaluation of Three Composting Systems for the Management of Spent Coffee Grounds. *Bioresource Technology*, doi:10.1016/j.biortech.2011.05.073, 2011.
- MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. Thin-layer Drying Characteristics of Garlic Slices. *Journal of Food Engineering*, 29(1), p. 75-97, 1996.
- McLAUGHLIN, C. P.; MAGEE, T. R. A. The Determination of Sorption Isotherm and the Isothermic Heats of Sorption for Potatoes. *Journal of Food Engineering*, 35, p. 267-280, 1998.
- MURTHY, P. S.; NAIDU, M. M. Sustainable Management of Coffee Industry By-Products and Value Addition – a Review. *Resources, Conservation and Recycling*, 66, p. 45-58, 2012.
- MUSSATO, S. I.; CARNEIRO, L. M.; SILVA, J. P. A.; ROBERTO, I. C.; TEIXEIRA, J. A. A Study on Chemical Constituents and Sugars Extraction from Spent Coffee Grounds. *Carbohydrate Polymers*, 83, p. 368-374, 2011.
- MUTHUKUMARAPPAN, K.; GUNASEKARAN, S. Modeling Moisture Diffusion in Food Grains during Adsorption. In: JUN, S.; IRUDAYARAJ, J. M. (eds.) *Food Processing Operations Modeling*, 2 ed., Londres: Taylor & Francis Group, 2009.

- NAVARINI, L.; RIVETTI, D. Water Quality for Espresso Coffee. *Food Chemistry*, 122, p. 242-428, 2010.
- OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Barueri, São Paulo: Manole, 2006.
- OLIVEIRA, R.; OLIVEIRA, W. P.; PARK, K. J. Determinação da Difusividade Efetiva da Raiz de Chicória. *Engenharia Agrícola*, 26(1), p. 181-189, 2006.
- PARRAS, P.; MARTÍNEZ-TOMÉ, M.; JÍMENEZ, A. M.; MURCIA, M. A. Antioxidant Capacity of Coffees of Several Origins Brewed Following Three Different Procedures. *Food Chemistry*, 102, p. 582-592, 2007.
- PARK, K. J.; VOHNIKOZA, Z.; BROD, F. P. R. Evaluation of Drying Parameters and Desorption Isotherms of Garden Mint Leaves (*Mentha crispa* L.). *Journal of Food Engineering*, 51(3), p. 193-199, 2002.
- PELEG, M. Assessment of a Semi-empirical Four Parameter General Model for Sigmoid Moisture Sorption Isotherms. *Journal of Food Process Engineering*, 16(1), p. 21-37, 1993.
- PEREDA, J. A. O. Tecnologia de Alimentos: Componentes dos Alimentos e Processos. 1 ed. Porto Alegre: Artmed, 2005.
- PROTHON, F.; AHRNÉ, L. M. Application of the Guggenheim, Anderson and De Boer Model to Correlate Water Activity and Moisture Content During Osmotic Dehydration of Apples. *Journal of Food Engineering*, 61, p. 467-470, 2004.
- PUTRANTO, A.; CHEN, X. D.; XIAO, Z.; WEBLEY, P. A. Mathematical Modeling of Intermittent and Convective Drying of rice and Coffee Using the Reaction Engineering approach (REA). *Journal of Food Engineering*, 105, p. 638-646, 2011.
- REID, D. S. Water Activity: Fundamentals and Relationships. In: BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; FONTANA JR., A. J.; SCHMIDT, S. J.; LABUZA, T. P. (eds.) Water activity in foods: fundamentals and applications. Iwoa: Blackwell Publishing, 2007.
- RIBAS, A. I.; CÁNOVAS, G. V. B.; GARZA, S. G.; AÑÓ, V. G. Métodos Experimentales en la Ingeniería Alimentaria. Zaragoza: Acribia, 2000.
- ROOS, Y. H. Water Activity and Glass Transitions. In: BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; FONTANA JR., A. J.; SCHMIDT, S. J.; LABUZA, T. P. (eds.) Water activity in foods: fundamentals and applications. Iwoa: Blackwell Publishing, 2007.
- SANTOS, M. H.; BATISTA, B. L.; DUARTE, S. M. S.; ABREU, C. M. P. GOUVÊA, C. M. C. P. Influência do Processamento e da Torrefação sobre a Atividade Antioxidante do Café (*coffea arabica*). *Química Nova*, 30(3), p. 604-610, 2007.

- SAHIN, S.; SUMNU, S. G. *Physical Properties of Foods*, Springer: New York, 2006.
- SIKKA, S. S.; BAKSHI, M. P. S.; ICHPONANI, J. S. Evaluation In Vitro of Spent Coffee Grounds as a Livestock Feed. *Agricultural Wastes*, 13, p. 315-317, 1985.
- SILVA, M. A.; NEBRA, S. A.; SILVA, M. J. M.; SANCHEZ, C. G. The Use of Biomass Residues in the Brazilian Soluble Coffee Industry. *Biomass and Bioenergy*, 14, p. 457-467, 1998.
- SINIJA, V.R.; MISHRA, H. N. Moisture Sorption Isotherms and Heat of Sorption of Instant (Soluble) Green Tea Powder and Green tea Granules. *Journal of Food Engineering*, 86, p. 494–500, 2008.
- SUN, DA-WEN. Comparison and Selection of EMC/ERH Isotherm Equations for Drying and Storage of Grain and Oilseed. *Agricultural Engineering International: CIGR Journal*, 1, p. 1-9, 1999.
- SUN, DA-WEN; WOODS, J. L. Low Temperature Moisture Transfer Characteristics of Wheat in thin layers. *Transactions of ASAE*, 37, p. 1919-1926, 1994.
- TOKIMOTO, T.; KAWASAKI, N.; NAKAMURA, T.; AKUTAGAWA, J.; TANADA, S. Removal of Lead Ions in Drinking Water by Coffee Grounds as Vegetable Biomass. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281, p. 56-61, 2005.
- TOLABA, M. P.; PELTZER, M.; ENRÍQUEZ, N.; POLLIO, M. L. Grain Sorption Equilibria of Quinoa Grains. *Journal of Food Engineering*, 61, p. 365–371, 2004.
- VEGRO, C. L. R. Boas Perspectivas para o Café nos Próximos Anos. In: *AGRIANUAL 2012*. FNP: São Paulo.
- VILELA, C. A. A.; ARTUR, P. O. Secagem do Açafrão (*Curcuma longa* L.) em Diferentes Cortes Geométricos. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 28, p. 387-394, 2008.
- VELIC, D.; PLANINIC, M.; TOMAS, S.; BILIC, M. Influence of Airflow Velocity on Kinetics of Convection Apple Drying. *Journal of Food Engineering*, 64, p. 97–102, 2004.