

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

MARCELA DE PAULA RAMOS
MAYRA CODO DE OLIVEIRA

**Estudo da Solubilidade em Etanol e
Extração Alcoólica da Manteiga de Cacau**

São Paulo
2010

MARCELA DE PAULA RAMOS

MAYRA CODO DE OLIVEIRA

**Estudo da Solubilidade em Etanol e
Extração Alcoólica da Manteiga de Cacau**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo.

Área de Concentração: Separações Térmicas e
Mecânicas.

Orientador: Prof. Dr. Wilson Miguel Salvagnini

São Paulo

2010

RESUMO

Os experimentos realizados tiveram como objetivo o desenvolvimento de um processo eficiente para extração de manteiga de cacau do líquido do cacau com etanol. Como resultado da extração, obtém-se ao final do processo pó de cacau e manteiga de cacau. A análise dos dados neste relatório é feita principalmente por balanços de massa dos dados de entrada e saída no processo e sub-processos.

No levantamento de dados para utilização no balanço de massa da coluna, obteve-se as curvas de solubilidade para etanol com concentração 99,8% (anidro) e 92,8% (hidratado). Os dados experimentais foram obtidos tanto pela massa de saturação de manteiga como pela variação de temperatura da solução até a obtenção do ponto de névoa. Apesar de baixa, a solubilidade máxima foi encontrada para uma temperatura de 75 °C, para o etanol anidro.

As curvas de solubilidade foram utilizadas para o cálculo de vazões na coluna utilizada para a extração da manteiga de cacau. A coluna foi operada com etanol hidratado, alimentado em contracorrente ao líquido de cacau

A porcentagem de manteiga de cacau presente no líquido de cacau foi determinada pelo método Soxhlet. Obteve-se que para a matéria-prima utilizada, a porcentagem inicial de manteiga consiste em aproximadamente 32% de sua massa.

Pelo sistema proposto, a manteiga de cacau extraída representou 28% da massa de líquido de cacau, o que indica um rendimento de 89%. No entanto, devido à baixa solubilidade da manteiga de cacau em etanol, a massa necessária de etanol para o processo de extração foi maior que a esperada inicialmente.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Mapa da produção de sementes de cacau.....	11
Figura 2 - Teobromina.....	13
Figura 3 - Processo de produção do chocolate.....	14
Figura 4 – Manteiga de cacau.....	16
Figura 5 – Esquema da coluna de extração utilizada no experimento para extração de manteiga de cacau.....	19
Figura 6 - Foto da coluna de extração utilizada no experimento.	19
Figura 7 - Esquema do Soxhlet utilizado no experimento.	21
Figura 8 - Processo global do experimento realizado (extração alcoólica de manteiga de cacau)	25
Figura 9 - Liquor de cacau.	26
Figura 10- Curva de solubilidade para Etanol 92,8%.	32
Figura 11 - Curva de solubilidade média para Etanol 92,8%.....	32
Figura 12 - Curva de solubilidade para Etanol 99,8%.	33
Figura 13 - Curva de solubilidade média para Etanol 99,8%.....	33
Figura 14 - Curva de solubilidade média da Manteiga de Cacau em Etanol.	34
Figura 15 - Curvas de solubilidade para óleo de oliva e óleo de canola em etanol (RAO; ARNOLD, 1956)	35
Figura 16 - Curva de solubilidade para azeotrópo hexano + etanol.	37
Figura 17 - Curva de solubilidade média para a manteiga de cacau em azeotrópo hexano+etanol.	38
Figura 18 - Curva de solubilidade média da Manteiga de Cacau em azeotrópo Hexano + Etanol.....	39
Figura 19 - Curvas de solubilidade da manteiga de cacau em etanol 99,8%, etanol 92,8% e hexano + etanol.	39

Figura 20 - (a) Torta recuperada após a filtração a vácuo, (b) etanol + componentes do cacau após a filtração a vácuo, (c) pó de cacau filtro da saída do extrator.43

Figura 21 - (a) Mistura etanol+ manteiga de cacau durante o aquecimento e agitação para dissolução, (b) torta obtida após a filtração a vácuo, (c) manteiga de cacau após a recristalização.44

Figura 22 - Simplificação do processo global e definição das entradas e saídas com auxílio de um volume de controle.46

Figura 23 - Esquema das correntes de entrada e saída da coluna de extração. ...50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Massa inicial de manteiga de cacau e etanol no ensaio para etanol 92,8%.	31
Tabela 2 - Massa inicial de manteiga de cacau e etanol no ensaio para Etanol 99,8%.	31
Tabela 3 - Dados experimentais para Etanol 92,8%.....	31
Tabela 4 - Dados experimentais para Etanol 99,8%.....	32
Tabela 5 - Cálculo da solubilidade para Etanol 92,8%.....	32
Tabela 6 - Cálculo da solubilidade para Etanol 99,8%.....	32
Tabela 7 - Massa inicial de manteiga de cacau e solvente.....	37
Tabela 8 - Dados experimentais para os ensaios com solvente.....	37
Tabela 9 - Cálculo da solubilidade para azeotrópo hexano + etanol.....	38
Tabela 10 - Massas de entrada e saída de cada componente no sub-processo de extração.....	41
Tabela 11 - Valores consolidados do sub-processo de extração, cálculo do balanço de massa e porcentagem de perda do processo.	42
Tabela 12 – Massa de etanol utilizada e massa de manteiga de cacau obtida em cada ensaio e a solubilidade em massa de manteiga por massa de etanol	43
Tabela 13 - Valores consolidados do sub-processo de recristalização, cálculo do balanço de massa e porcentagem de perda do processo.	44
Tabela 14 - Valores consolidados do sub-processo de evaporação, cálculo do balanço de massa e porcentagem de perda do processo.	45
Tabela 15 - Valores globais de entrada e saída dos componentes do processo...	46
Tabela 16 - Balanços de massa globais para o etanol, o cacau e total do processo.	47
Tabela 17 – Valores de entrada e saída dos ensaios realizados no Soxhlet para determinação do teor de manteiga.....	48

Tabela 18 - Porcentagem da quantidade de massa de manteiga de cacau existente em cada pó de cacau, determinado pelo método Soxhlet.	48
Tabela 19 - Valores de porcentagem de manteiga de cacau presente no liquor de cacau obtida pelo método Soxhlet e pelo balanço de massa com os dados colhidos durante o processo.....	49
Tabela 20 - Dados obtidos experimentalmente na operação da coluna de extração.....	50
Tabela 21 - Massa de etanol utilizada em cada ensaio.....	50
Tabela 22 - Comparação entre a massa de etanol utilizada e a calculada segundo a equação da solubilidade para retirar a massa obtida de manteiga de cacau em cada ensaio.....	52
Tabela 23 - Massa de etanol utilizada e manteiga obtida em casa experimento e a solubilidade de manteiga em etanol calculada por estes valores experimentais.	52

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVO	11
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1	CACAU	12
3.2	MANTEIGA DE CACAU	16
3.3	ETANOL	17
3.4	HEXANO	18
3.5	EXTRAÇÃO DE ÓLEOS POR SOLVENTES	18
3.6	MÉTODO SOXHLET	21
4	MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1	MATERIAIS	23
4.1.1	Equipamentos	23
4.1.2	Reagentes	23
4.2	MÉTODOS	23
4.2.1	Curvas de Solubilidade	23
4.2.2	Processo global em escala laboratorial	25
4.2.3	Método Soxhlet	29
4.2.4	Extração em coluna	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1	CURVAS DE SOLUBILIDADE	31
5.1.1	Curvas de solubilidade de manteiga de cacau em etanol 92,8% e 99,8% 31	
5.1.2	Comparação das curvas de solubilidade de manteiga de cacau em etanol com a literatura	38
5.1.3	Curvas de solubilidade de manteiga de cacau na mistura azeotrópica de hexano e etanol	39

5.1.4	Comparação da solubilidade da manteiga de cacau obtida nos três solventes utilizados.....	42
5.2	PROCESSO GLOBAL EM ESCALA LABORATORIAL.....	43
5.2.1	Extração alcoólica	43
5.2.2	Recristalização da manteiga	46
5.2.3	Evaporação	48
5.2.4	Resultados globais do processo	48
5.3	MÉTODO SOXHLET	50
5.4	COMPARAÇÃO ENTRE O PROCESSO GLOBAL E O MÉTODO SOXHLET.....	51
5.5	EXTRAÇÃO EM COLUNA	52
6	CONCLUSÃO.....	56
7	CONCLUSÃO.....	58
8	BIBLIOGRAFIA	58

1 INTRODUÇÃO

O processo de extração é um processo de separação de um líquido de um sistema sólido-líquido, a partir do uso de um solvente. No relatório a seguir, apresentou-se a metodologia utilizada na extração alcoólica de manteiga de cacau.

Assim, tendo como problema a elaboração de um processo de separação de manteiga de cacau do líquido de cacau, será estudada como solução a extração tendo como solvente etanol. Essa opção foi considerada visto que a implantação do processo de extração com solventes é mais barata que do processo de expressão e sua eficiência é maior. Em relação ao solvente, o etanol possui características toxicológicas, preço e oferta mais atraentes frente a outros solventes.

Como não existem dados de solubilidade da manteiga de cacau em álcool etílico na literatura, a primeira parte do trabalho consistiu no levantamento destas.

Após a obtenção das curvas, estudou-se o processo de extração, pois estas são essenciais para a determinação do reciclo de solvente utilizado, tornando o processo mais viável.

2 OBJETIVO

O estudo desenvolvido tem como objetivo traçar curvas de solubilidade da manteiga de cacau em etanol e a utilização dos dados no processo de extração alcoólica da manteiga de cacau. Pretende-se futuramente a utilizar os dados obtidos em escala industrial, de forma que se obtenha um processo alternativo à prensa hidráulica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CACAU

O grão de cacau, ingrediente essencial do chocolate, é a semente da pequena árvore *Theobroma cacao*. Originária de regiões de floresta pluviais do norte da América do Sul é cultivada hoje em todas as regiões de selva tropical úmida, principalmente dentro dos 17 graus de latitude do equador (BECKETT, 1994).



Figura 1 – Mapa da produção de sementes de cacau.

Fonte: <http://www.vreelandassociates.com/pdfs/Cocoa%20growing%20map.jpg>

Dentro do fruto se encontram entre 30 – 40 sementes, incluídas em uma polpa. Cada semente é composta por duas folhas germinais (cotilédones) e uma pequena planta embrionária, e envolta por uma casca (BECKETT, 1994). Grande parte do alimento armazenado nos cotilédones é composta por uma gordura chamada manteiga de cacau, a qual chega a ser metade do peso da semente.

As árvores de cacau eram cultivadas pelos astecas no México muito antes da chegada dos europeus. Os grãos eram apreciados, tanto por sua utilização como moeda, como para a produção de uma bebida picante chamada “chocolatl” (BECKETT, 1994). O chocolate era preparado tostando-se os grãos do cacau em vasilhas de barro antes de moê-las entre pedras. Adicionava-se a mistura água fria, especiarias e mel, agitando até adquirir uma consistência espumosa.

As primeiras sementes de cacau foram levadas a Europa por Colombo, somente por curiosidade, e passaram a ser comercializadas como uma bebida nova.

O chocolate tem duas características fundamentais que o distinguem: seu sabor e textura. Todos os chocolates, independente do tipo, têm que ser livres de sabores desagradáveis e incorporar pelo menos algum dos sabores agradáveis que o consumidor irá associar ao produto. Uma particularidade básica da textura é que deve ser sólido à temperatura ambiente (20–25°C) e deve fundir rapidamente na temperatura da boca (37°C) (BECKETT, 1994). O processamento do chocolate está relacionado com a aquisição destes critérios, e está dedicado por tanto, a bem desenvolver o sabor do produto – a utilização do fruto sem tratamento acarretaria em um sabor desagradável – e a tratá-lo de forma que fique livre de material áspero.

O processamento do cacau se inicia com a fermentação e secagem das amêndoas, seguido pela sua fragmentação e o descasque. Os cotilédones fragmentados resultantes são

torrados e denominados nibs. Dependendo do processo utilizado, a ordem das etapas pode ser alterada e dependendo da qualidade, cor e aroma desejados, pode ser adicionada a etapa de alcalinização. O produto resultante é moído e denominado líquido de cacau.

A composição do líquido de cacau é de 55-58% de manteiga de cacau, 8-9% de proteínas, 6% de amido, 12% de fibras, 6% de cinzas, 2% de teobromina, 0.5% de cafeína e 10-12% de outras substâncias (BROCHERS; KLEEN; HANNUM; GRESHWIN,2000).

A Teobromina ($C_7H_8N_4O_2$, ou 3,7-dimetilxantina, ou 3,7-Dihidro-3,7-dimetil-1H-prine-2,6-diona) é um alcalóide da família das metilxantinas, que inclui também compostos similares como a teofilina e a cafeína. A Teobromina isolada apresenta-se na forma de um fino pó branco, inodoro e amargo. Encontrada no cacau e no chocolate, pode ser consumida pelos humanos em grande quantidade, não constituindo grande perigo para a saúde. Ela possui propriedades diuréticas e vasodilatadoras, sendo ainda um estimulante cardíaco. Não possui, contudo propriedades estimulantes (como a cafeína ou a teofilina, por exemplo).

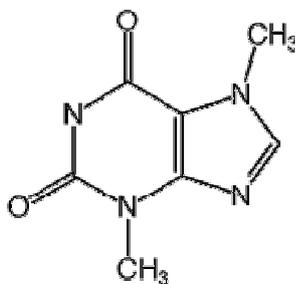
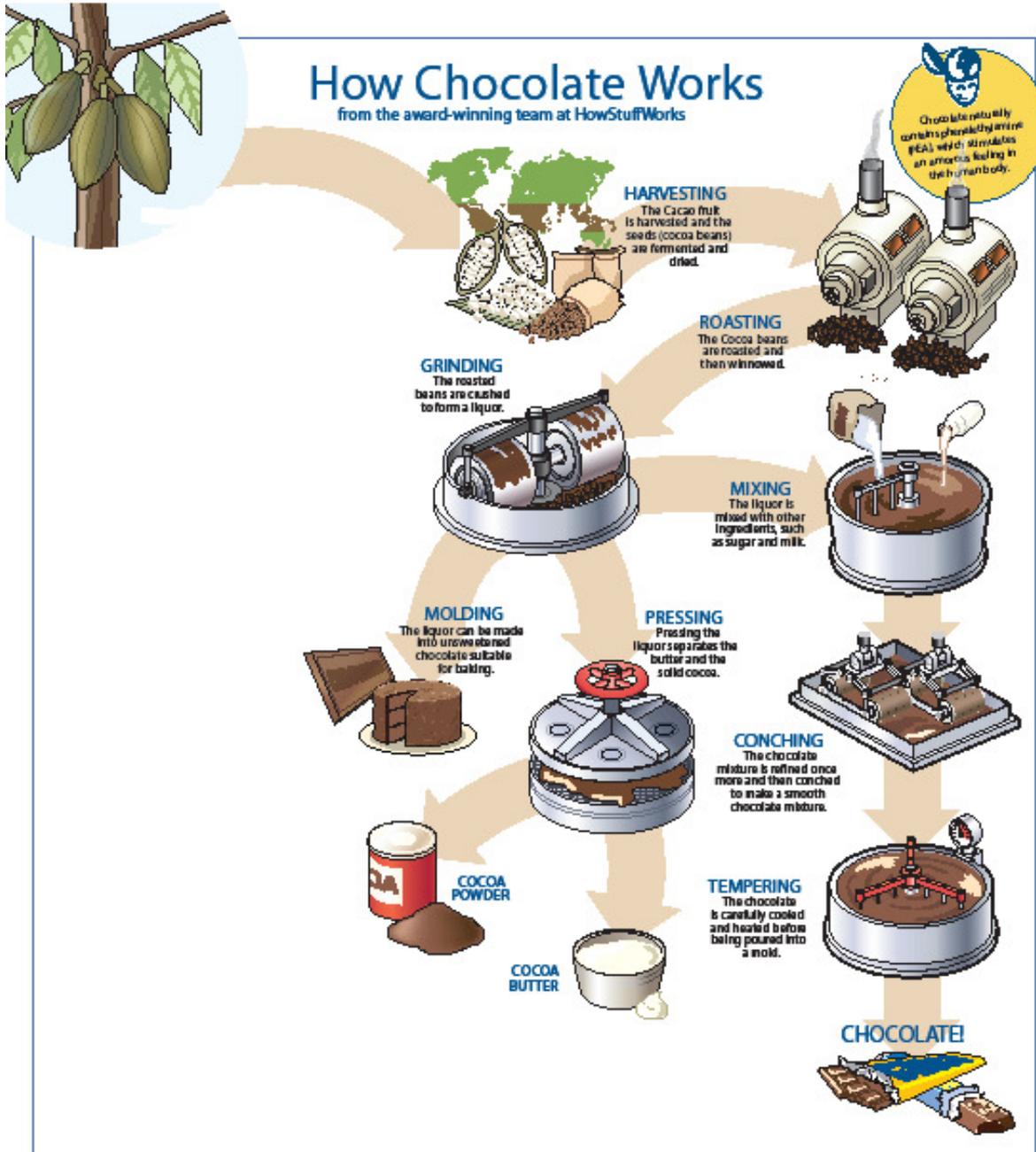


Figura 2 - Teobromina.

Fonte: <http://www.dq.fct.unl.pt/cadeiras/qpn1/molweb/2003/Teobromina/teobromina-%20teo.htm>

Abaixo, uma figura com exemplo de processo de produção do chocolate:



3.2 MANTEIGA DE CACAU

A manteiga de cacau é a gordura natural da semente do cacau. É uma gordura viscosa, muito dura a temperaturas inferiores a 32°C, e amolece em uma margem de temperatura muito pequena, sendo muito líquida na temperatura do nosso sangue. São estas propriedades que conferem ao chocolate a qualidade de ser muito duro e frágil a temperaturas frias, e fundir-se completamente na boca. É o único componente do cacau presente no chocolate branco (BECKETT, 1994).

A manteiga de cacau e o pó são separados por uma prensa hidráulica, inicialmente desenvolvida por Conrad van Houten em 1828. As prensas hidráulicas atualmente trabalham com temperatura da alimentação de líquido de cacau entre 90-100°C e pressão de operação de 40-50 MPa. O teor de manteiga de cacau do líquido de cacau desse processo é reduzido de 55% a 10-24%. Os métodos alternativos são o expeller e a extração com solventes. Posteriormente, a manteiga de cacau pode ser refinada ou desodorizada (BECKETT, 1994).

Além de ser um ingrediente indispensável na fabricação de chocolate, a manteiga de cacau é muito usada em formulações cosméticas e dermatológicas. Possui propriedades hidratantes e emolientes, ou seja, recupera a oleosidade do tecido perdida durante o ressecamento causado por exposições ao sol ou frio excessivo. Sendo um excelente hidratante, é facilmente absorvida pela pele, atingindo as camadas mais profundas, tornando-a mais suave. Também é capaz de regenerar a fibra capilar deixando-a macia e maleável. Assim, a manteiga de cacau é usada na fabricação de cremes e loções hidratantes e sabões como xampus e sabonetes. Na indústria farmacêutica, a manteiga de cacau é um veículo importante na fabricação de óvulos e supositórios (Fonte: Inovam Brasil).



Figura 4 – Manteiga de cacau.

http://www.sabaoeglicerina.com.br/images/produtos200/manteiga_cacau.jpg

3.3 ETANOL

O álcool etílico ou etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) é uma substância orgânica obtida da fermentação de açúcares, hidratação do etileno ou redução a acetaldeído. O etanol é o mais comum dos alcoóis. Os alcoóis são compostos que têm grupos hidroxila ligados a átomos de carbono sp^3 . No Brasil, tal substância é também muito utilizada como combustível de motores de explosão, constituindo assim um mercado em ascensão para um combustível obtido de maneira renovável e o estabelecimento de uma indústria de química de base, sustentada na utilização de biomassa de origem agrícola e renovável (Fonte: Jornal da Associação de Defesa do Meio Ambiente Araucária).

Portanto, a oferta de etanol no Brasil é grande e possibilita preços reduzidos, quando comparados com os outros alcoóis e solventes orgânicos, além disto, ele tem baixa toxicidade quando comparado com os mesmos. Estas duas características, o torna uma opção viável na extração de óleos.

O seu uso é vasto: em bebidas alcoólicas, na indústria farmacêutica, como solvente químico e como combustível.

3.4 HEXANO

O hexano, ou n-hexano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), é um dos compostos alifáticos de maior importância e é utilizado como solvente em muitas indústrias (GOMES; D'ANDREA, MENDES; SIQUEIRA, 2010). Atualmente é o solvente utilizado em maior escala para a extração de óleos vegetais, devido à alta solubilidade de lipídeos em neste solvente orgânico.

O hexano é um líquido inflamável e nocivo. Seus efeitos toxicológicos envolvem danos ao sistema nervoso central e periférico (GOMES; D'ANDREA, MENDES; SIQUEIRA, 2010).

3.5 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS POR SOLVENTES

Extração é o processo de separação de um líquido num sistema sólido-líquido com o uso de um solvente. Seu resultado é a recuperação maior de óleo e a obtenção de uma torta mais seca em relação ao processo de expressão, sendo capaz de remover praticamente todo óleo disponível. É um processo meramente físico, pois o óleo transferido para o solvente é recuperado sem nenhuma reação química.

A extração de óleos vegetais com solventes concorre na indústria com o processo de prensagem mecânica, que retira o líquido de um sistema sólido que contém uma fração líquida. A eficiência deste processo raramente ultrapassa 90% e o investimento inicial (custo da prensa) é mais elevado que o de um sistema de extração com solventes, porém, sua vantagem é que o produto final está livre de produtos químicos dissolvidos, sendo assim um processo mais seguro.

Atualmente, para o processo de extração de óleos vegetais utiliza-se como solvente o hexano, porém devido sua alta toxicidade e a busca para reduzir a dependência de derivados do petróleo, leva à necessidade de serem pesquisados solventes alternativos. Assim, são utilizados como alternativa os alcoóis de cadeia curta, onde os óleos possuem alta solubilidade a temperaturas elevadas e baixa solubilidade à temperatura ambiente, propiciando a separação de fase do óleo e do solvente sem a necessidade de evaporação. O uso do etanol para substituir o hexano apresenta boas perspectivas comerciais, uma vez que o etanol pode ser obtido a partir de diferentes fontes vegetais a preços competitivos. Além disso, o etanol não é tóxico, e embora também inflamável, é menos perigoso que o hexano. A obtenção de etanol a partir da cana de açúcar coloca o Brasil em uma posição privilegiada para desenvolver novas tecnologias visando à eliminação de derivados de petróleo.

Os processos de extração com solvente operam de modo contínuo e contracorrente. Os produtos obtidos são uma torta saturada com solvente e a micela (solvente contendo aproximadamente 25-30% do seu peso em óleo), sendo que o solvente, tanto da torta quanto da micela, é recuperado.

Para o estudo, foi primeiramente estudado o processo de produção da manteiga de cacau em uma escala laboratorial.

A configuração do primeiro experimento realizado foi:

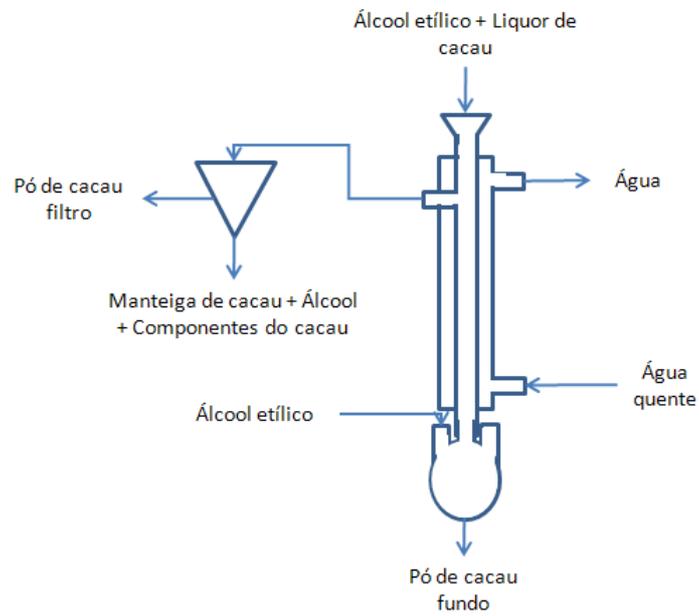


Figura 5 – Esquema da coluna de extração utilizada no experimento para extração de manteiga de cacau.

Na segunda parte, o experimento teve a seguinte configuração:



Figura 6 - Foto da coluna de extração utilizada no experimento.

Para os dois equipamentos a operação é igual. Entra pela parte superior da coluna de extração líquido de cacau. Em contracorrente, é adicionado etanol a uma vazão constante. O sistema é aquecido por um banho termostático, com temperatura 77,5 °C. O etanol de saída, rico em manteiga, componentes do cacau (corantes, aromas e teobromina) e pó de cacau, passa por uma filtração simples (funil + papel filtro), onde fica retido o pó de cacau (pó de cacau do filtro). Pelo fundo da coluna, após o término do processo, retira-se o pó de cacau, partículas mais grossas que não conseguiram ser arrastadas pelo etanol em contracorrente.

3.6 MÉTODO SOXHLET

Soxhlet é um aparelho de laboratório inventado em 1879 por Franz Von Soxhlet. Ele foi originalmente desenvolvido para a extração de lipídeos de um material sólido. Porém seu uso não é limitado para a extração de lipídeos (JENSEN, 2007).

Tipicamente, uma extração por Soxhlet pode ocorrer quando o desejado composto tem uma limitada solubilidade em um solvente e as impurezas são insolúveis no solvente. Se o desejado composto tem uma alta solubilidade em um solvente, em seguida uma simples filtração pode ser utilizada para separar os compostos insolúveis (JENSEN, 2007).

Um material sólido contendo o composto desejado é colocado dentro de um papel de filtro, que é carregado na câmara principal do extrator Soxhlet. E em outra seção do aparelho é colocado o solvente. O Soxhlet, em seguida, é equipado com um refrigerante (condensador). O solvente é aquecido a refluxo. O vapor de solvente desloca-se para o braço, e ocorre o refluxo na câmara com o filtro e os sólidos. O refrigerante garante que qualquer vapor esfrie e escorra de volta para dentro da câmara habitação do material sólido. A câmara que contém o material sólido lentamente se enche com o solvente quente. Alguns

dos compostos desejados então se dissolvem no solvente quente. Quando a câmara está quase cheia, ela é esvaziada automaticamente por um sifão ao lado do braço, e o solvente corre de volta para o balão de destilação. Este ciclo pode ser a repetido muitas vezes, durante horas ou dias. Durante cada ciclo, uma porção de compostos não voláteis dissolve no solvente. Depois de muitos ciclos o composto desejado está concentrado no balão de destilação. Após a extração o solvente é removido, obtendo-se os compostos extraídos. A porção não solúvel extraída do sólido permanece no filtro, e é normalmente descartada.



Figura 7 - Esquema do Soxhlet utilizado no experimento.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Equipamentos

Agitador magnético, almofariz com pistilo, balança analítica, banho termostático, béqueres, bomba centrífuga, bomba de vácuo, bureta, conta-gotas, cronômetro, erlenmeyers, espátula, estufa, evaporador de película descendente, extrator, filtro de Bunchen, funil, kitassato, pipeta, pisseta, placa de agitação e aquecimento, proveta, recipiente de três bocas, seringa, Soxhlet, termômetro.

4.1.2 Reagentes

Líquor de cacau, manteiga de cacau desodorizada, etanol 99,8%, hexano.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Curvas de Solubilidade

Foram traçadas curvas de solubilidade para manteiga de cacau em etanol para duas concentrações diferentes: 99,8%, 92,8%. Também foi traçada a curva de solubilidade para manteiga em uma mistura azeotrópica de hexano e etanol 99,8%

Foram tomados pontos a cada 10°C para temperaturas entre 10 °C e 70 °C e a 75 °C.

Para construir as curvas de solubilidade foram feitos três ensaios para cada concentração de etanol e para a mistura etanol/hexano, de forma a minimizar os erros experimentais.

Em cada ensaio serão coletados pontos por dois métodos:

- Método de saturação de massa, que consiste na adição de manteiga de cacau ao solvente até a saturação do mesmo, verificada visualmente.
- Método do ponto de névoa que consiste na adição de uma massa conhecida de manteiga de cacau ao solvente a uma determinada temperatura, sendo que o meio não fique saturado. A temperatura é então reduzida até que a solução fique turva, indicando a temperatura de saturação (ponto de névoa).

Primeiramente, o banho termostático foi ajustado para uma temperatura de 8 °C. Em um béquer foi colocada uma massa inicial de manteiga de cacau, em seguida o conjunto formado pelo béquer, manteiga de cacau e conta-gotas foi pesado. O béquer com manteiga de cacau foi aquecido até que a mesma se tornasse líquida.

Colocou-se 150g de etanol (ou 100g da mistura etanol/hexano) no recipiente de três bocas com agitador magnético e termômetro. O recipiente de três bocas foi mantido sob agitação durante todo o experimento.

Ajustou-se a temperatura do recipiente definida: nos casos em que a temperatura do experimento era menor do que a ambiente utilizou-se o banho termostático para resfriar o ambiente e nos casos onde a temperatura definida for maior que a temperatura ambiente, a mesma foi ajustada com a ajuda da manta de aquecimento.

Quando o volume do recipiente atingiu a temperatura definida, adicionou-se com o auxílio de um conta-gotas a manteiga de cacau em sua forma líquida até que a solução atinja sua saturação – momento em que a mesma tornou-se turva.

Pesou-se a massa final do conjunto formado pela manteiga de cacau, béquer e conta-gotas, anotando-se assim a massa de saturação à temperatura definida.

Com a utilização da manta de aquecimento, aumentou-se em 5 °C a temperatura para que a solução não estivesse mais saturada. A temperatura foi reduzida até observar-se o ponto de névoa, dessa forma obteve-se a temperatura do ponto de névoa.

O procedimento acima foi repetido para todas as temperaturas estudadas.

4.2.2 Processo global em escala laboratorial

O processo global realizado para a extração da manteiga de cacau com etanol teve o seguinte fluxo:

Sub-processos:

Azul = Extração

Verde = Recristalização

Vermelho = Evaporação

Obs: O para simplificação o etanol hidratado será denominado apenas álcool.

4.2.2.1 Extração alcoólica

Para minimizar o erro do balanço de massa, foram realizados 5 ensaios no extrator.

Para cada ensaio, pesou-se em um béquer a massa de cacau e a massa de etanol hidratado. A massa utilizada nos ensaios de 1 a 4 era de líquido de cacau e no ensaio 5 era dos pós de cacau que foram recolhidos nos outros quatro ensaios (foi uma segunda passagem pela coluna).



Figura 9 - Líquor de cacau.

Essa mistura inicial (lama) permaneceu sob agitação e aquecimento ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) constantes em uma placa. O sistema de extração foi iniciado, sendo o banho de água mantido a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a vazão de etanol para extração de $9,3\text{ g/min}$. Ao topo da coluna, em contra corrente ao etanol, adicionou-se com o auxílio da seringa a lama numa vazão de 1 mL/min . Após toda lama ser adicionada, o etanol hidratado continuou sendo alimentado à coluna até o líquido do interior ficar transparente. No ensaio 1 e 2 o etanol utilizado para a extração era novo, porém para a otimização do processo (reciclagem de solvente), decidiu-se utilizar o etanol recuperado nos ensaios 3,4 e 5 (etanol de saída do extrator, após o resfriamento e filtração para recuperação de manteiga).

O etanol de saída, após a filtração simples (funil + papel filtro), foi levado à geladeira por 24 horas e o papel filtro com o pó de cacau permaneceu à temperatura ambiente para a secagem do pó de cacau de filtro. O pó de cacau de fundo também foi retirado e secado à temperatura

ambiente por 24 horas. Após a secagem completa dos pós de cacau (fundo e topo), estes foram macerados no almofariz com pistilo e armazenados em frascos. Após o período de resfriamento, parte da manteiga presente no etanol de saída formou um precipitado com o etanol, de cor esbranquiçada. Com o auxílio de um filtro a vácuo e papel de filtro pode ser recolhido o precipitado em forma de torta. Levou-se a torta à estufa a 60 °C por 24 horas, para que o etanol presente fosse evaporado, sobrando apenas a manteiga de cacau e os componentes do cacau.

4.2.2.2 Recristalização da manteiga

Como a manteiga de cacau retirada da estufa continha componentes do cacau, esta foi recristalizada para sua purificação.

Fundiu-se 35,67 g da manteiga obtida pela extração na estufa a 60 °C por 20 minutos. A manteiga foi colocada em um erlenmeyer e foi mantida sob agitação constante e à temperatura de 70 °C. Adicionou-se aproximadamente 50g de etanol hidratado a cada 5 minutos, até ser observada a dissolução total da manteiga no etanol. A proporção obtida para a solubilidade da manteiga a 70 °C foi de 1g de manteiga por 37g de etanol hidratado. Após a dissolução completa, a mistura (ainda quente) foi filtrada em um papel de filtro comum em um funil. Permaneceu no papel de filtro um pó marrom. A mistura, inicialmente amarela transparente, conforme esfriava se tornava cada vez mais turva. Ao atingir a temperatura ambiente, a mistura foi levada à geladeira, por onde permaneceu durante 24 horas.

No dia seguinte, pode-se observar a presença de um precipitado ao fundo do erlenmeyer. Filtrou-se a vácuo o conteúdo do erlenmeyer, e levou-se a torta obtida à estufa a 60 °C até a evaporação completa do etanol presente. Foram obtidos 30,16 g de manteiga, livre de outros componentes do cacau.

4.2.2.3 Evaporação

Após o etanol dos cinco ensaios ser filtrado para a remoção dos precipitados, foi passado no evaporador, onde se obteve etanol hidratado e 250 mL de concentrado. Resfriou-se o concentrado na geladeira por 24 horas, e após esse período, filtrou-se a vácuo. Obteve-se uma torta que foi levada à estufa a 60 °C até a evaporação total do etanol presente. Foram obtidas 32,19g de manteiga ao final do processo. O líquido obtido pela filtração, rico em componentes do cacau, foi retornado ao pó de filtro.

4.2.3 Método Soxhlet

Para conhecer o teor de manteiga de cacau presente no líquido do cacau e nos pós de cacau após duas passagens pela coluna (filtro e fundo), foram realizados três ensaios no Soxhlet. Colocou-se 20g de cacau em um filtro comum, que foi inserido no Soxhlet. Como solvente, usou-se aproximadamente 500g de etanol 99,5%. O sistema permaneceu em funcionamento por 3 horas. Após esse período, secou-se e pesou-se o conteúdo do filtro e levou-se o etanol à geladeira por 24 horas. Depois do período de resfriamento, a mistura etanol + precipitado foi filtrada a vácuo, e a torta obtida foi levada à estufa a 60 °C até a evaporação total do etanol presente nela. Finalmente, pesou-se a massa de manteiga obtida.

4.2.4 Extração em coluna

Foram realizados 4 ensaios na coluna de extração, dois utilizando etanol hidratado (ensaios 6 e 7) e dois com etanol reciclado (ensaios 8 e 9), ou seja, o etanol obtido após a retirada

de manteiga nos primeiros dois ensaios. Tal análise tem como objetivo verificar a solubilidade da manteiga no etanol hidratado puro e no recuperado.

Para cada ensaio, pesou-se em um béquer a massa de líquido de cacau. O sistema de extração foi iniciado, sendo o banho de água mantido a 77,5°C. A vazão do etanol foi mantida ao longo de cada ensaio. A velocidade volumétrica foi medida com auxílio de uma proveta e um cronômetro. No topo da coluna, em contra corrente ao etanol, adicionou-se com o auxílio de uma colher o líquido de cacau a cada 1 minuto. No ensaio 6 e 7 o etanol utilizado para a extração era novo, porém, para a otimização do processo (reciclagem de solvente), decidiu-se utilizar o etanol recuperado para os ensaios 8 e 9 (etanol de saída do extrator, após o resfriamento e filtração para recuperação de manteiga), sendo que no ensaio 8 o etanol reciclado de uma passagem e no ensaio 9 o etanol reciclado de duas passagens pela coluna.

O etanol de saída, após a filtração simples (funil + papel filtro), foi levado à geladeira por 24 horas. Após o período de resfriamento, parte da manteiga presente no etanol de saída formou um precipitado com o etanol, de cor esbranquiçada. Com o auxílio de um filtro a vácuo e papel de filtro pode ser recolhido o precipitado em forma de torta. Levou-se a torta à estufa à 60°C por 24 horas, para que o etanol presente fosse evaporado, sobrando apenas a manteiga de cacau e os componentes do cacau.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CURVAS DE SOLUBILIDADE

5.1.1 Curvas de solubilidade de manteiga de cacau em etanol 92,8% e 99,8%

Primeiramente foram medidas as massas de etanol e manteiga de cacau a serem utilizadas durante os ensaios:

**Tabela 1 - Massa inicial de manteiga de cacau e etanol no ensaio para etanol 92,8%.
Etanol 92,8%**

Ensaio	Massa Inicial de manteiga (g)	Massa de etanol (g)
1	64,92	300,20
2	67,59	300,07
3	70,39	300,00

**Tabela 2 - Massa inicial de manteiga de cacau e etanol no ensaio para Etanol 99,8%.
Etanol 99,8%**

Ensaio	Massa Inicial de manteiga (g)	Massa de etanol (g)
1	87,00	150,04
2	86,74	150,02
3	172,92	150,09

Durante os ensaios foram coletados os seguintes dados:

Tabela 3 - Dados experimentais para Etanol 92,8%.

Etanol 92,8%								
Ensaio 1			Ensaio 2			Ensaio 3		
T (°C)	M (g)	T. Névoa (°C)	T (°C)	M (g)	T. Névoa (°C)	T (°C)	M (g)	T. Névoa (°C)
10	64,51	16	10	67,13	11	10	69,66	13
20	64,3	21	20	66,75	21	20	69,08	27
30	64,06	31	30	66,24	27	30	68,8	30
40	63,55	39	40	65,43	38	40	68,11	40
50	62,56	49	50	64,29	50	50	67,18	51
60	61,32	60	60	62,31	61	60	65,64	68
70	59,77	69	70	60,2	68	70	63,92	66
75	58,69	75	75	58,53	75	75	61,83	75

Tabela 4 - Dados experimentais para Etanol 99,8%.

Etanol 99,8%								
Ensaio 1			Ensaio 2			Ensaio 3		
T (°C)	M (g)	T. Névoa (°C)	T (°C)	M (g)	T. Névoa (°C)	T (°C)	M (g)	T. Névoa (°C)
10	84,64	12	10	85,24	13	10	170,81	14
20	84,27	21	20	82,64	20	20	169,42	21
30	81,61	27	30	81,04	28	30	167,67	28
40	78,1	39	40	77,61	39	40	162,89	36
50	72,23	51	50	73,61	49	50	160,2	50
60	66,39	59	60	66,76	60	60	152,52	59
70	58,43	69	70	57,27	67	70	143,87	69
75	52,07	75	75	51,65	75	75	136,86	75

Foi calculada a solubilidade para cada temperatura e ponto de névoa, onde:

$$Sol. = \frac{m_{manteiga}}{m_{álcool}} \times 100\%$$

Os resultados obtidos foram:

Tabela 5 - Cálculo da solubilidade para Etanol 92,8%.
Etanol 92,8%

Ensaio 1		Ensaio 2				Ensaio 3					
Saturação 1		Névoa 1		Saturação 2		Névoa 2		Saturação 3		Névoa 3	
T(°C)	% Massa	T(°C)	% Massa	T(°C)	% Massa	T(°C)	% Massa	T(°C)	% Massa	T(°C)	% Massa
		16	0,14			11	0,15			13	0,24
		21	0,20			21	0,28			27	0,44
30	0,29	31	0,29	30	0,45	27	0,45	30	0,53	30	0,53
40	0,46	39	0,46	40	0,72	38	0,72	40	0,76	40	0,76
50	0,79	49	0,79	50	1,10	50	1,10	50	1,07	51	1,07
60	1,20	60	1,20	60	1,76	61	1,76	60	1,58	60	1,58
70	1,72	69	1,72	70	2,46	68	2,46	70	2,16	66	2,16
75	2,08	75	2,08	75	3,02	75	3,02	75	2,85	75	2,85

Tabela 6 - Cálculo da solubilidade para Etanol 99,8%.

Etanol 99,8%											
Ensaio 1			Ensaio 2				Ensaio 3				
Saturação 1		Névoa 1	Saturação 2		Névoa 2	Saturação 3		Névoa 3			
T (°C)	% Massa	T(°C)	% Massa	T(°C)	% Massa	T(°C)	% Massa	T(°C)	% Massa	T(°C)	% Massa
		12	1,57			13	1,00			14	1,41
		21	1,82			20	2,73			21	2,33
30	3,59	27	3,59	30	3,80	28	3,80	30	3,50	28	3,50
40	5,93	39	5,93	40	6,09	39	6,09	40	6,68	36	6,68
50	9,84	51	9,84	50	8,75	49	8,75	50	8,47	50	8,47
60	13,74	59	13,74	60	13,32	60	13,32	60	13,59	60	13,59
70	19,04	69	19,04	70	19,64	67	19,64	70	19,36	69	19,36
75	23,28	75	23,28	75	23,39	75	23,39	75	24,03	75	24,03

Com os dados traçados foram traçados as curvas de solubilidade por ensaio e média:

Curvas de Solubilidade por ensaio - Etanol 92,8%

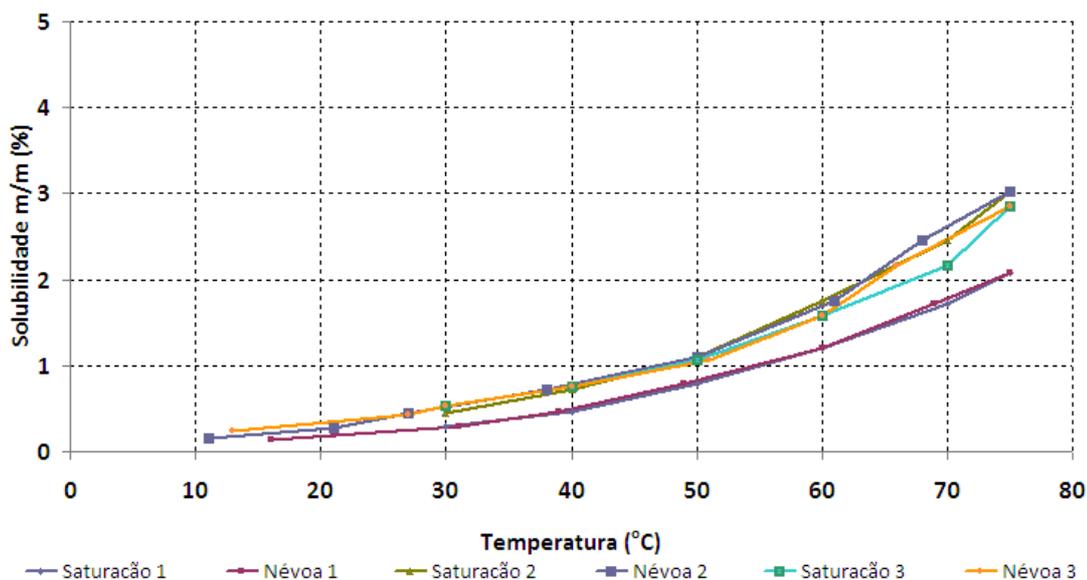


Figura 10- Curva de solubilidade para Etanol 92,8%.

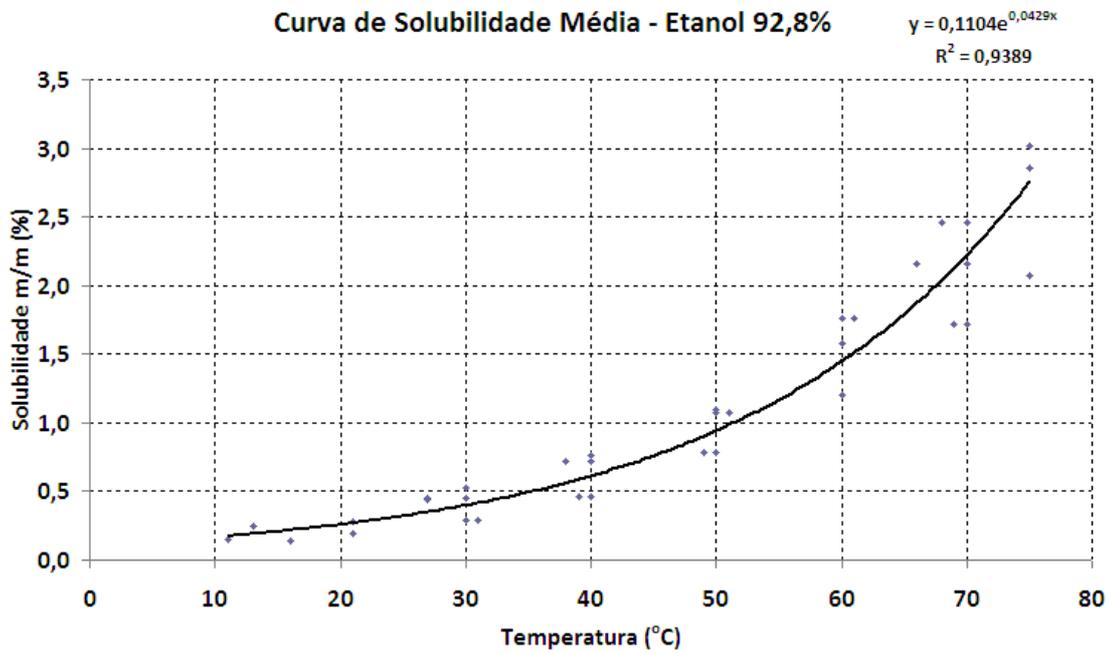


Figura 11 - Curva de solubilidade média para Etanol 92,8%.

Curvas de Solubilidade por ensaio - Etanol 99,8%

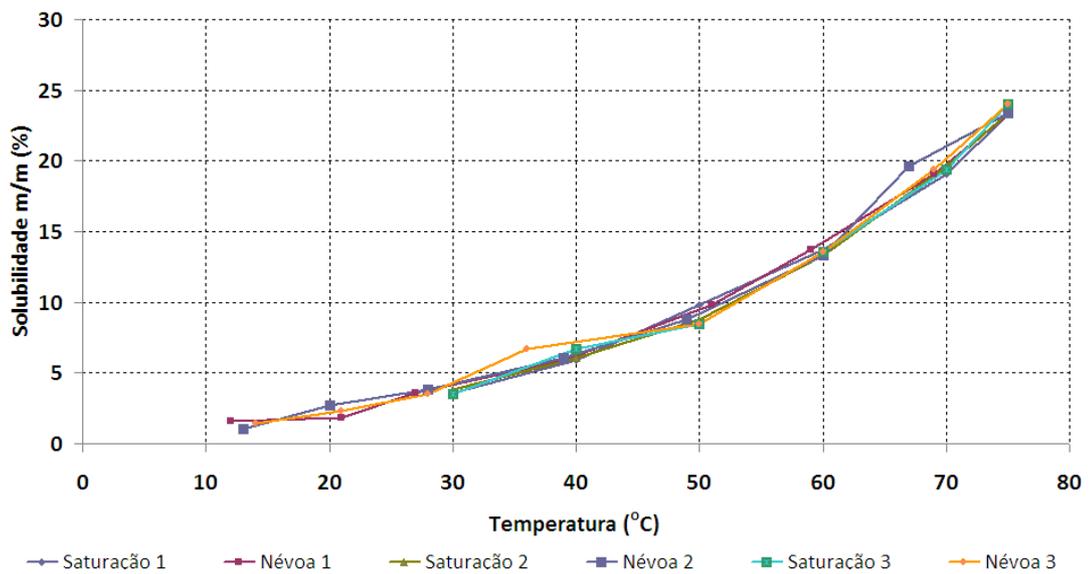


Figura 12 - Curva de solubilidade para Etanol 99,8%.

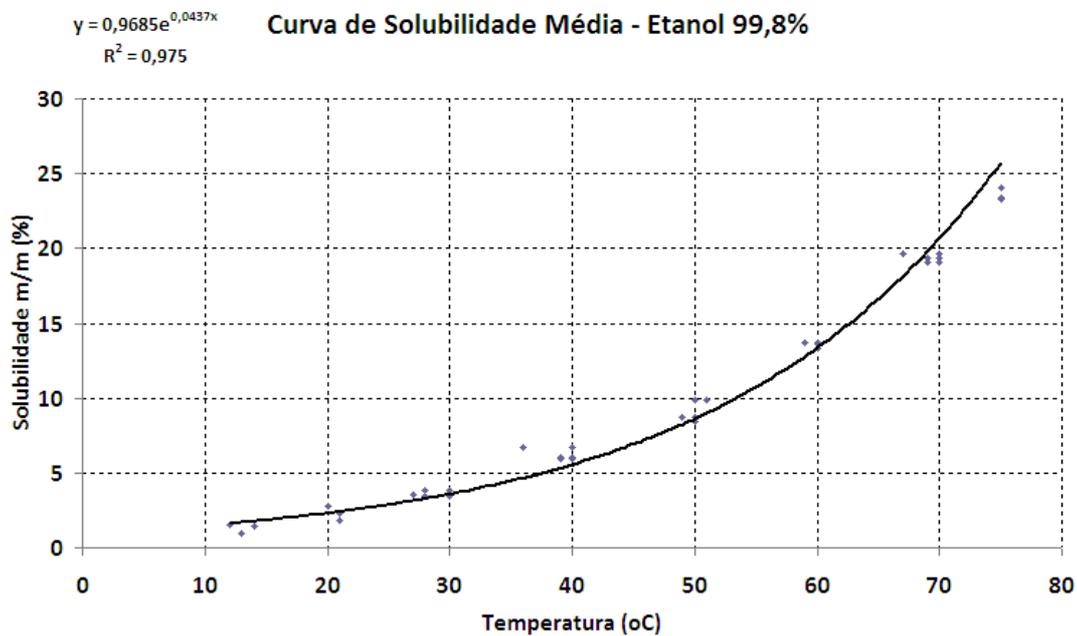


Figura 13 - Curva de solubilidade média para Etanol 99,8%.

Pelas curvas por ensaio nota-se que os ensaios do etanol 99,8% tiveram resultados mais parecidos entre si do que o do etanol 92,8%. O ensaio que teve resultado mais diferente para este teor de etanol foi o primeiro, e pode ser considerado que isto ocorreu devido o processo de retirada da curva estar sendo feito pela primeira vez, o que levou a um maior erro.

Também pode ser observado que os dois métodos (saturação e névoa) utilizados para as medidas forneceram dados muito próximos.

Foi escolhido o ajuste exponencial para a obtenção da curva média, e os valores de R^2 encontrados foram próximos de 1, o que justifica tal ajuste.

As equações obtidas para as curvas médias foram:

$$S = 0,1104 e^{0,0429T} \text{ (etanol 92,8\%)}$$

$$S = 0,9685 e^{0,0437T} \text{ (etanol 99,8\%)}$$

A partir das curvas médias, foi traçado o Diagrama de Solubilidade da Manteiga de Cacau em Etanol:

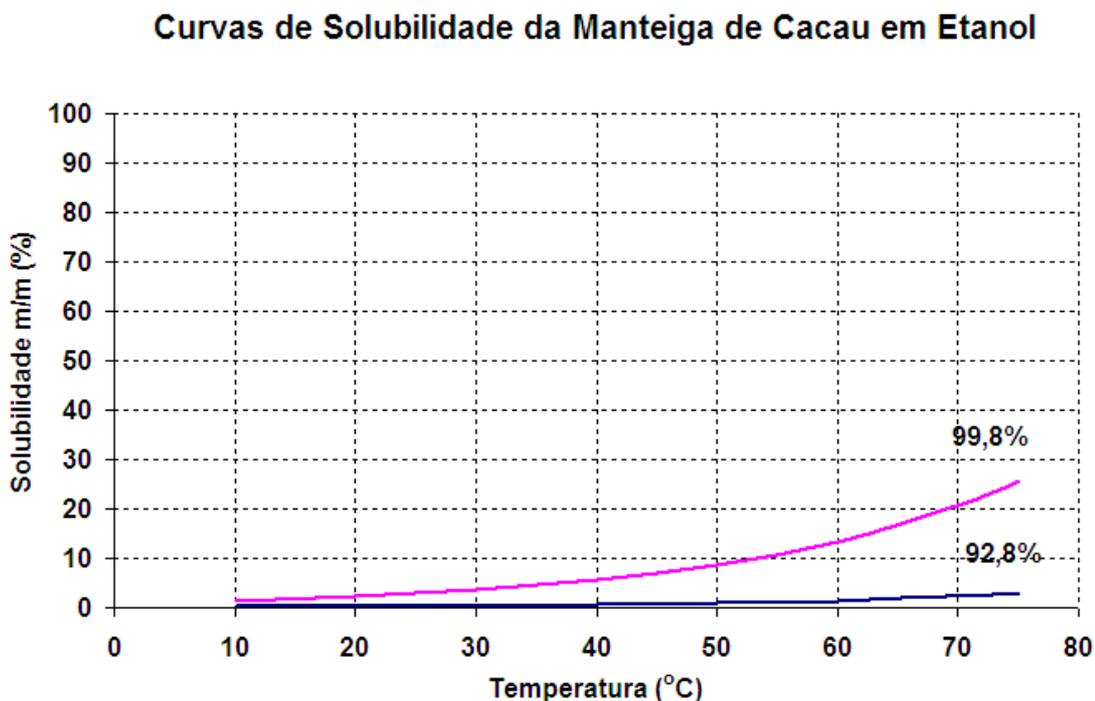


Figura 14 - Curva de solubilidade média da Manteiga de Cacau em Etanol.

O comportamento das curvas foi o esperado, sendo que a solubilidade da manteiga aumenta com a temperatura e diminui quanto maior o teor de água no etanol.

A baixas temperaturas (10°C a 30°C) a solubilidade da manteiga de cacau é muito baixa e não varia muito com o teor do etanol. A partir de 30°C essa diferença se acentua, sendo que no etanol 92,8% a solubilidade se mantém muito baixa (T= 75°C solubilidade = 2,8%) e no etanol 99,8% à mesma temperatura ela aumenta para 25,7%.

5.1.2 Comparação das curvas de solubilidade de manteiga de cacau em etanol com a literatura

A curva obtida foi comparada com curvas da literatura. Como não existe na literatura as curvas de solubilidade da manteiga de cacau em etanol, comparou-se a obtida experimentalmente com as curvas de solubilidade de óleo de oliva e óleo de canola em etanol:

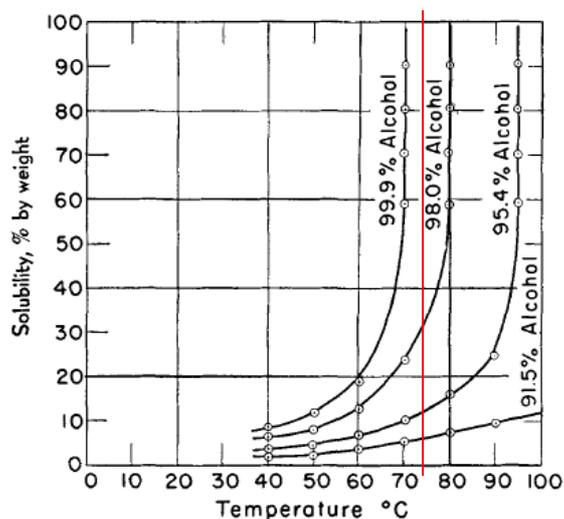


FIG. 5. Solubility curves for olive oil

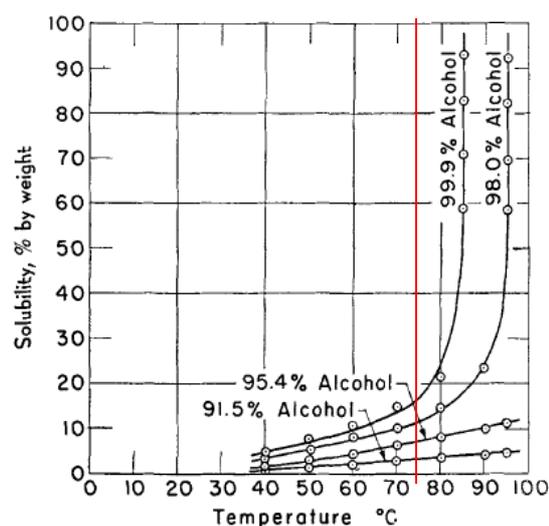


FIG. 6. Solubility curves for rapeseed oil.

Figura 15 - Curvas de solubilidade para óleo de oliva e óleo de canola em etanol (RAO; ARNOLD, 1956)

Observa-se que à 75°C em etanol 99,9% o óleo de oliva é 100% solúvel e o de canola é 18%.

Portanto pode-se considerar os resultados obtidos experimentalmente para a manteiga de cacau satisfatórios, considerando seu perfil de solubilidade entre o óleo de oliva e o de canola.

A comparação do diagrama da manteiga de cacau com o do óleo de canola leva a hipótese que a manteiga de cacau é 100% solúvel a temperaturas superiores a 80°C em etanol com baixo teor de água (acima de 98% de pureza).

5.1.3 Curvas de solubilidade de manteiga de cacau na mistura azeotrópica de hexano e etanol

Como o hexano é o solvente mais utilizado para a extração de óleos vegetais, foi levantada uma curva de solubilidade para a manteiga de cacau em uma mistura azeotrópica de etanol e hexano. Para a pressão de 1 bar, a proporção molar hexano/etanol no azeotropo é de 0,66/ 0,44 (ONKEN; GMEHLING, 1986).

Primeiramente foram medidas as massas de solvente e manteiga de cacau a serem utilizadas durante os ensaios:

Tabela 7 - Massa inicial de manteiga de cacau e solvente.

Solvente (Hexano + Etanol)		
Ensaio	Massa Inicial de manteiga (g)	Massa de solvente (g)
1	198,29	100,01
2	161,85	100,01
3	187,56	100,00

Durante os ensaios foram coletados os seguintes dados:

Tabela 8 - Dados experimentais para os ensaios com solvente.

Solvente (Hexano + Etanol)								
Ensaio 1			Ensaio 2			Ensaio 3		
T (°C)	M (g)	T. Névoa (°C)	T (°C)	M (g)	T. Névoa (°C)	T (°C)	M (g)	T. Névoa (°C)
10	146,79	14	10	132,02	11	10	163,61	10,5
20	96,32	19	20	56,97	19	20	87,57	17

Foi calculada a solubilidade para cada temperatura e ponto de névoa, onde:

$$Sol. = \frac{m_{manteiga}}{m_{álcool}} \times 100\%$$

Os resultados obtidos foram:

Tabela 9 - Cálculo da solubilidade para azeotrópo hexano + etanol.

Azeotrópo Hexano + Etanol											
Ensaio 1			Ensaio 2				Ensaio 3				
Saturação 1		Névoa 1	Saturação 2		Névoa 2	Saturação 3		Névoa 3			
T(°C)	% Massa	T(°C)	% Massa	T(°C)	% Massa	T(°C)	% Massa	T(°C)	% Massa	T(°C)	% Massa
											24,0
10,0	51,5	14,0	51,5	10,0	29,8	11,0	29,8	10,0	24,0	10,5	
20,0	102,0	19,0	102,0	20,0	104,9	19,0	104,9	20,0	100,0	17,0	100,0

Com os dados traçados foram traçados as curvas de solubilidade por ensaio e média:

Curvas de Solubilidade por ensaio - Hexano + etanol

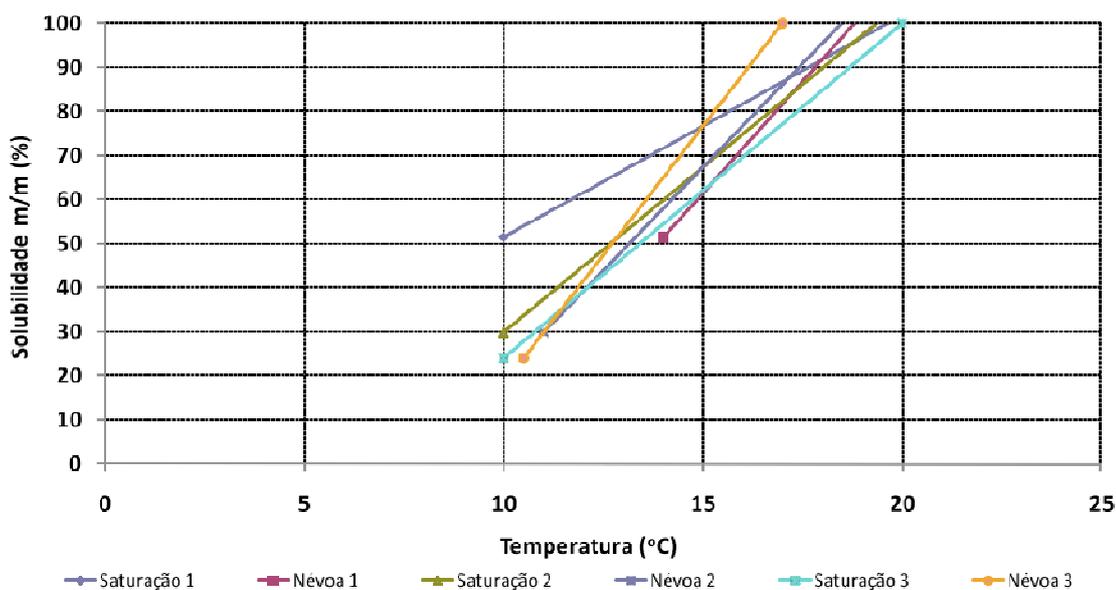


Figura 16 - Curva de solubilidade para azeotrópo hexano + etanol.

Pelas curvas por ensaio nota-se que os dados tomados tanto pelo ponto de névoa quanto pelo ponto de saturação tiveram resultados similares, exceto para curva do ponto de saturação do ensaio 1. Nota-se também que os três ensaios forneceram resultados muito próximos.

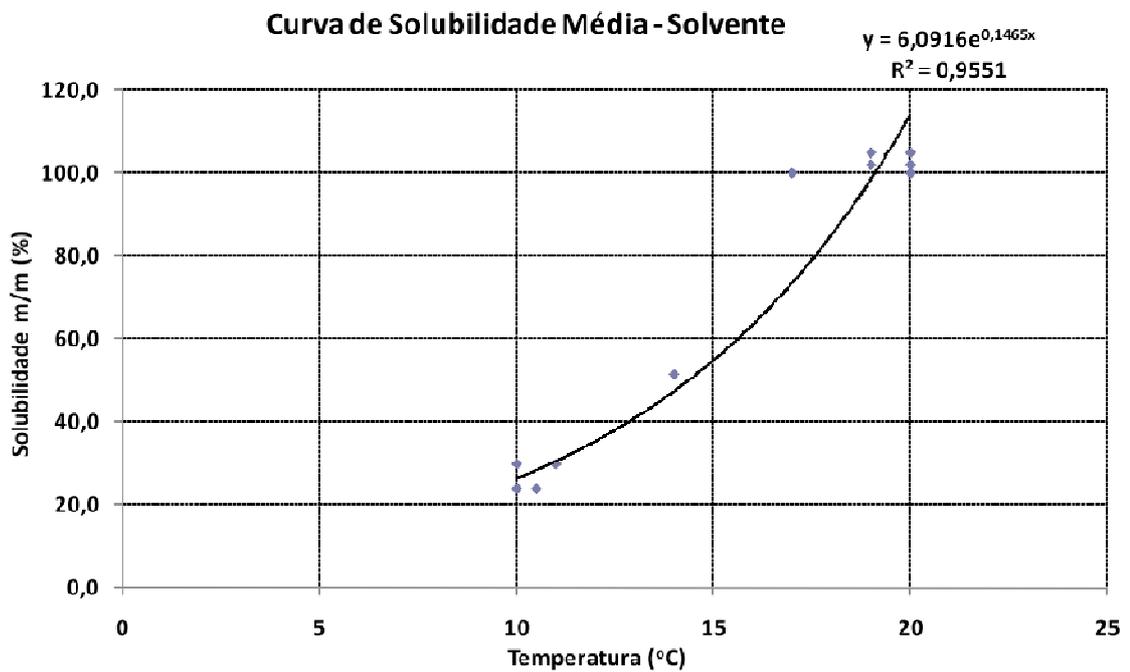


Figura 17 - Curva de solubilidade média para a manteiga de cacau em azeotrópo hexano+etanol.

Foi escolhido o ajuste exponencial para a obtenção da curva média, e para o valor de R^2 ser mais próximo de 1 foi desconsiderado o valor obtido pelo método da saturação a 10°C no ensaio 1.

A equação obtida para a curva média foi:

$$S = 6,0916e^{0,1465x} (\text{solvente})$$

A partir das curvas médias, foi traçada a curva de solubilidade da manteiga de cacau na mistura Hexano + Etanol:

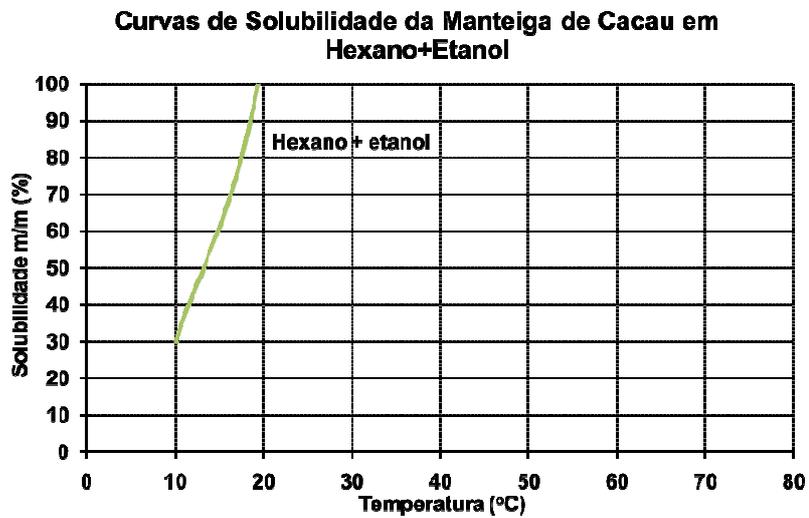


Figura 18 - Curva de solubilidade média da Manteiga de Cacau em azeotrópo Hexano + Etanol.

O comportamento das curvas foi o esperado, sendo que a solubilidade dos óleos é alta em solventes apolares, como o hexano.

5.1.4 Comparação da solubilidade da manteiga de cacau obtida nos três solventes utilizados

Abaixo o gráfico da curva de solubilidade de manteiga de cacau nos três solventes utilizados, etanol 99,8%, etanol 92,8% e a mistura azeotrópica de hexano + etanol:

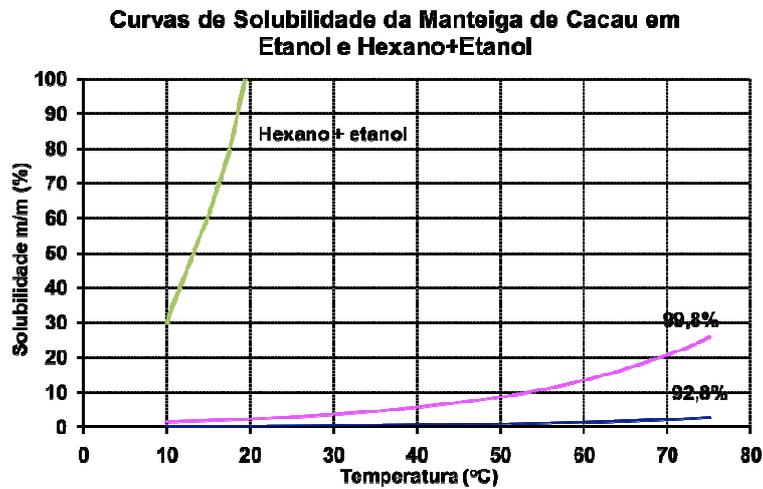


Figura 19 - Curvas de solubilidade da manteiga de cacau em etanol 99,8%, etanol 92,8% e hexano + etanol.

Nota-se que a solubilidade na mistura hexano + etanol da manteiga de cacau é muito maior que em etanol 99,8% e 92,8%.

Este resultado já era esperado, já que o hexano é um solvente apolar, portanto com melhor eficiência para solubilização de óleos.

Como a solubilidade na manteiga de cacau nos solventes sem hexano é menor, este trabalho busca viabilizar a utilização de etanol para o processo de extração da manteiga de cacau devido às vantagens econômicas e toxicológicas desse solvente.

5.2 PROCESSO GLOBAL EM ESCALA LABORATORIAL

Para o processo global, os resultados estão separados por sub-processos:

5.2.1 Extração alcoólica

Para a extração alcoólica, foram obtidos os seguintes dados:

Tabela 10 - Massas de entrada e saída de cada componente no sub-processo de extração.

Componente	Ensaio					Total	
	1	2	3	4	5		
Entrada	Líquor de cacau (g)	50,00	51,12	49,98	75,00	70,90*	297,00
	Etanol lama (g)	50,00	100,00	100,19	150,02	207,03	607,24
	Etanol Extração (g)	1.522,65	1.422,38	1.394,93**	1.786,32**	2.216,95**	8.343,23
	Etanol Limpeza (g)	114,30	193,06	113,66	115,69	117,32	654,03
Saída	Pó de cacau filtro (g)	17,12	20,49	18,27	21,84	37,28	115,00
	Pó de cacau fundo (g)	12,70	12,70	26,39	26,39	26,39	104,57
	Etanol + componentes do cacau (g)	1.277,15	1.493,44	1.340,38	1.624,66	2.273,63	8.009,26
	Manteiga de cacau (g)	6,59	6,60	5,08	10,83	6,57	35,67

*Pó de cacau que já havia passado pela coluna de extração;

**Etanol reciclado

Para podermos realizar o balanço de massa para a extração, devemos calcular as massas totais utilizadas e retiradas dos componentes, levando em consideração a segunda passagem do pó de cacau no ensaio 5 e a reciclagem do etanol nos ensaios 3,4 e 5:

Tabela 11 - Valores consolidados do sub-processo de extração, cálculo do balanço de massa e porcentagem de perda do processo.

	Componente	Total	% Perda
Entrada	Líquor de cacau (g)	226,10	4.432,40
	Etanol (g)	4.206,30	
Saída	Pó de cacau (g)	148,67	36,93
	Etanol + componentes (g)	2.611,06	
	Manteiga de cacau (g)	35,67	

Onde:

- Massa licor de cacau entrada = soma das massas de licor de cacau entrada dos ensaios 1,2,3 e 4;

- Massa de etanol de entrada = (soma das massas do etanol de limpezas dos cinco ensaios) + (soma das massas do etanol para lama dos cinco ensaios) + (soma das massas do etanol de extração dos ensaios 1 e 2);
- Massa de pó de cacau saída = (soma das massas de pó de cacau filtro para todos os ensaios) + (soma das massas de pó de cacau fundo para todos os ensaios) – (massa de pó de cacau de entrada no ensaio 5);
- Massa de (etanol + componentes do cacau) saída = (soma das massas de (etanol + componentes do cacau) para todos os ensaios) – (soma das massas de etanol de extração dos ensaios 3, 4 e 5);
- Massa de manteiga de cacau = soma das massas de manteiga de cacau de todos os ensaios.

Assim, obtemos que a perda total na extração é de 36,93%. A perda foi alta, principalmente pelas perdas de etanol durante a operação da coluna de extração.

Observa-se também que foram necessários 117,92 g de etanol para a extração de 1 grama de manteiga, valor que seria maior caso não houvesse reciclo de etanol nos últimos três ensaios.

O pó de cacau do filtro apresentou coloração marrom clara e grãos finos, enquanto o pó de cacau do fundo apresentou coloração mais escura, assim como tamanho de grão maior. O etanol final apresentou-se transparente, porém marrom escuro e com bastante odor de cacau.

Utilizando a equação da solubilidade em função da temperatura para manteiga de cacau no etanol hidratado temos que à 75°C a solubilidade é de 0,028 g manteiga/ g etanol.

Para os 4 primeiros ensaios foi calculada a solubilidade no processo:

$$\text{Solubilidade} = \text{Massa de manteiga obtida} \div \text{Massa de etanol utilizada}$$

Tabela 12 – Massa de etanol utilizada e massa de manteiga de cacau obtida em cada ensaio e a solubilidade em massa de manteiga por massa de etanol.

Componente	Ensaio			
	1	2	3	4
Etanol (g)	1.686,95	1.715,44	1.608,78**	2.052,03**
Manteiga de cacau (g)	6,59	6,6	5,08	10,83
M manteiga/ M etanol	0,0039	0,0038	0,0032	0,0053

** Etanol reciclado

Pelos resultados acima, conclui-se que a solubilidade a 75 °C para a manteiga de cacau em etanol foi similar para os quatro ensaios, sendo considerada a mesma para o etanol novo e o etanol reciclado. Porém essa solubilidade obtida pelos ensaios foi menor que a obtida pela curva de solubilidade, o que leva à hipótese de que a solubilidade da manteiga de cacau no etanol é diferente quando se existe no meio o líquido de cacau. A retirada de outros componentes do cacau pelo etanol prejudica a solubilidade da manteiga.

Na figura abaixo, algum dos produtos da extração alcoólica:

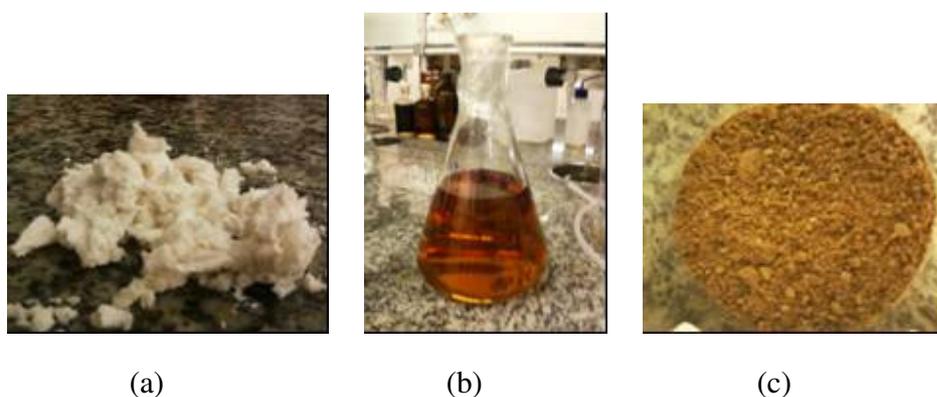


Figura 20 - (a) Torta recuperada após a filtração a vácuo, (b) etanol + componentes do cacau após a filtração a vácuo, (c) pó de cacau filtro da saída do extrator.

5.2.2 Recristalização da manteiga

A seguir, a tabela com as massas utilizadas e recuperadas na recristalização da manteiga de cacau obtida na extração e a porcentagem de perda do processo:

Tabela 13 - Valores consolidados do sub-processo de recristalização, cálculo do balanço de massa e porcentagem de perda do processo.

	Componente	Total	% Perda
Entrada	Etanol (g)	1.353,39	6,60
	Manteiga de cacau + impurezas (g)	35,67	
Saída	Etanol + componentes do cacau (g)	1.267,26	1.297,42
	Manteiga de cacau (g)	30,16	

A recristalização foi teve menos perdas que a extração devido à menor complexidade da operação.

Da tabela acima podemos concluir que a solubilidade da manteiga de cacau à 70°C é de 37,94 g de etanol/ g de manteiga, o que mostra que se pode reduzir o volume de etanol utilizado na extração e se obter a mesma quantidade de manteiga de cacau.

Na figura abaixo, duas fotos tiradas durante a recristalização:

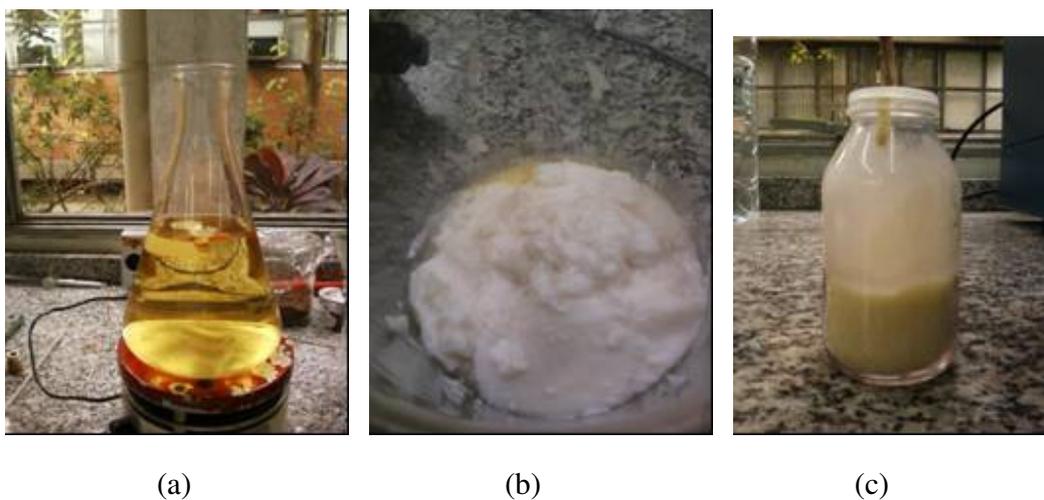


Figura 21 - (a) Mistura etanol+ manteiga de cacau durante o aquecimento e agitação para dissolução, (b) torta obtida após a filtração a vácuo, (c) manteiga de cacau após a recristalização.

5.2.3 Evaporação

Abaixo, a tabela com as massas utilizadas e recuperadas na evaporação do etanol + componentes do cacau obtidas na extração e na recristalização e a porcentagem de perda do processo:

Tabela 14 - Valores consolidados do sub-processo de evaporação, cálculo do balanço de massa e porcentagem de perda do processo.

	Componente		Total	% Perda
Entrada	Etanol + componentes do cacau (g)	3.878,32	3.878,32	
	Etanol (g)	3.542,76		7,68
Saída	Manteiga de cacau (g)	32,19	3.580,38	
	Concentrado (g)	5,43		

A evaporação também sofreu menos perdas que a extração devido à menor complexidade da operação.

5.2.4 Resultados globais do processo

Para poder efetuar os balanços globais para do processo, foi necessária a construção da tabela com os valores consolidados, sendo que:

- Massa líquido de cacau = soma das massas de licor de cacau entrada dos ensaios 1,2,3 e 4;
- Massa de etanol de entrada = (massa do etanol entrada na extração) + (massa do etanol de entrada na recristalização);
- Massa de etanol de saída = massa do etanol de saída da evaporação;
- Massa de pó de cacau = massa de pó de cacau de saída obtida na extração;

- Massa de manteiga de cacau = (massa de manteiga de cacau recristalizada) + (massa de manteiga de cacau obtida na evaporação).

Tabela 15 - Valores globais de entrada e saída dos componentes do processo.

Componente		
Entrada	Liquor de cacau (g)	226,10
	Etanol (g)	5.559,69
Saída	Pó de cacau (g)	148,67
	Etanol (g)	3.542,76
	Manteiga de cacau (g)	62,35
	Concentrado (g)	5,43

Simplificando o processo e utilizando o volume de controle, temos:

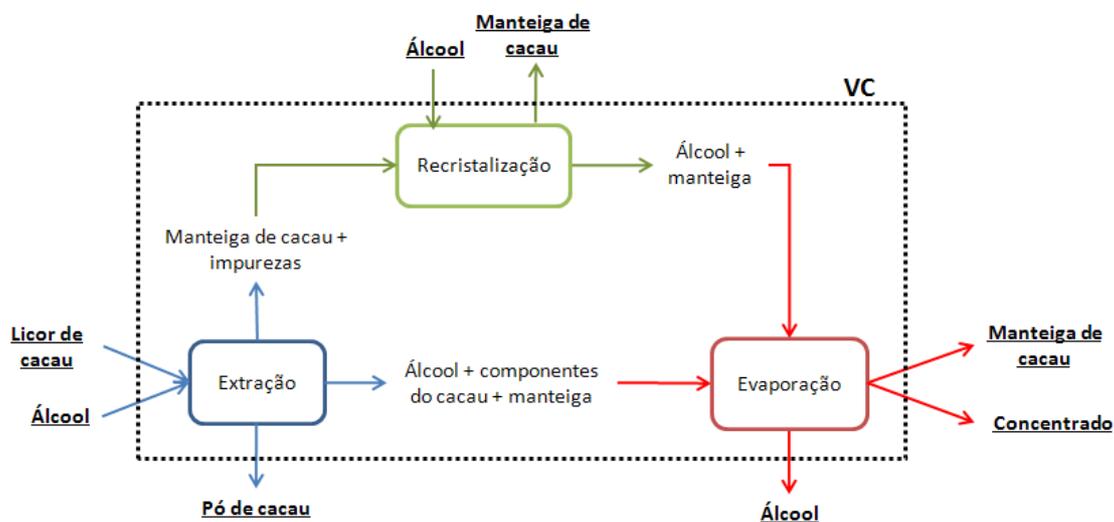


Figura 22 - Simplificação do processo global e definição das entradas e saídas com auxílio de um volume de controle.

Seja o formato do balanço de massa:

$$Entrada = Saída + Perdas$$

Foram realizados os balanços de massa para o etanol, o cacau e o processo, obtiveram-se os seguintes resultados:

Tabela 16 - Balanços de massa globais para o etanol, o cacau e total do processo.

	Entrada	Saída	% Perda
Etanol (g)	5.559,69	3.542,76	36,28
Cacau (g)	226,10	211,02*	6,67
Total (g)	5.785,79	3.753,78	35,12

*Saída de cacau = Manteiga de cacau + Concentrado + pó de cacau

A partir destes dados, pode-se concluir a perda total do processo foi grande (35,12%) devido às perdas de etanol (36,28%). As perdas com o cacau foram baixas, podendo-se então considerar o processo satisfatório no que diz respeito à recuperação do produto desejado.

No processo global foram necessárias 89,17 g de etanol por grama de manteiga obtida, valor inferior ao da extração, pois foi levada em conta também a recristalização.

Dividindo a massa total de manteiga de cacau pela massa de licor de cacau, obtemos que a massa extraída da manteiga de cacau representa 27,58% da massa de líquido de cacau utilizada. Como na literatura temos que a porcentagem de manteiga de cacau no licor é de até 50%, utilizamos o Soxhlet para determinar a massa real de manteiga no líquido utilizado.

5.3 MÉTODO SOXHLET

Para os ensaios realizados no Soxhlet (licor de cacau, pó de cacau filtro ensaio 5 e pó de cacau de fundo ensaio 5), foram obtidos os seguintes resultados:

Tabela 17 – Valores de entrada e saída dos ensaios realizados no Soxhlet para determinação do teor de manteiga.

	Componente	Ensaio		
		Licor de cacau	Pó de filtro 5	Pó de fundo 5
Entrada	Cacau (g)	25,08	20,00	20,00
	Etanol 99,5%(g)	772,73	503,00	501,17
Saída	Cacau (g)	14,59	18,23	17,06
	Manteiga de cacau (g)	7,97	1,43	0,94
	Etanol 99,5% (g)	764,58	483,46	482,95

Calculou-se para cada ensaio a porcentagem de manteiga presente no cacau de entrada (massa manteiga/ massa cacau *100):

Tabela 18 - Porcentagem da quantidade de massa de manteiga de cacau existente em cada pó de cacau, determinado pelo método Soxhlet.

Ensaio	% manteiga de cacau
Licor de cacau	31,78
Pó de filtro 5	7,15
Pó de fundo 5	4,70

5.4 COMPARAÇÃO ENTRE O PROCESSO GLOBAL E O MÉTODO SOXHLET

O etanol retirado no Soxhlet era mais claro que o etanol retirado na extração, o que leva a concluir que quanto menos água no etanol, menor a retirada de corantes do licor de cacau, isto é, os corantes têm maior solubilidade na água do que no etanol.

Conclui-se que o pó de cacau de filtro apresenta mais manteiga que o pó de cacau de fundo, porém mesmo assim, nota-se que o processo de extração conseguiu uma retirada satisfatória da manteiga de cacau do licor, conclusão reforçada pelo dado que no licor de cacau utilizado apenas 31,78% de sua massa era de manteiga e no experimento obteve-se manteiga de cacau correspondente a 27,58% da massa do licor de cacau utilizado. Assim, o rendimento do processo realizado, em termos de extração de manteiga de cacau, foi de:

$$\eta = (27,58/31,78)*100 = 86,79\%$$

O que representa um ótimo rendimento.

Para o processo global, utilizando os valores obtidos pelo Soxhlet, foi realizado um balanço de massa para a manteiga de cacau considerando o sistema com duas passagens pela coluna, assim:

Massa total de manteiga = Massa de manteiga extraída + Massa de manteiga no pó de cacau de filtro + Massa de manteiga de cacau no pó de fundo

$$Massa\ total\ de\ manteiga = 62,35 + (0,0715 \cdot 77,72) + (0,047 \cdot 78,18) = 71,58\ g$$

Sendo que a massa de licor de cacau de entrada foi de 226,10g então temos que:

$$(71,58/226,10) \cdot 100 = 31,66\% \text{ de manteiga de cacau no licor de cacau}$$

Pelo método Soxhlet e pelo balanço de massa com os dados do ensaio, chega-se à mesma porcentagem de manteiga de cacau no licor de cacau, mais um fator que reforça a eficiência do processo proposto.

Tabela 19 - Valores de porcentagem de manteiga de cacau presente no líquido de cacau obtida pelo método Soxhlet e pelo balanço de massa com os dados colhidos durante o processo.

Ensaio	% manteiga de cacau
Soxhlet	31,78
Balanço de massa do processo	31,66

5.5 EXTRAÇÃO EM COLUNA

Para a extração em coluna, foram obtidos os seguintes dados:

Tabela 20 - Dados obtidos experimentalmente na operação da coluna de extração.

Dados Experimentais	Ensaio			
	6	7	8*	9**
Temperatura (°C)	77,50	77,50	77,50	77,50
Massa líquido (g)	618,29	111,24	155,75	168,78
Vazão etanol (mL/s)	1,26	0,76	0,71	0,71
Tempo processo (s)	6.360	5.700	6.300	5.340
Densidade etanol (g/mL)	0,81	0,81	0,82	0,81
Massa manteiga obtida (g)	39,90	14,29	15,56	20,30

*Etanol reciclado uma vez

**Etanol reciclado duas vezes

Pelos dados acima, pode-se obter a massa de etanol utilizada em cada ensaio, onde:

$$M_{etanol} = V_{z_{etanol}} \times \rho_{etanol} \times t$$

Sendo:

M_{etanol} = massa de etanol utilizada no processo (g);

$V_{z_{\text{etanol}}}$ = vazão volumétrica de etanol (mL/s);

ρ_{etanol} = densidade do etanol (g/mL);

t = tempo do processo (s).

Portanto, para cada ensaio temos os seguintes valores:

Tabela 21 - Massa de etanol utilizada em cada ensaio.

	Ensaio			
	6	7	8*	9**
Massa etanol (g)	6.491,02	3.508,92	3.703,95	3.994,23

*Etanol reciclado uma vez

**Etanol reciclado duas vezes

A coluna de extração pode ser simplificada pelo esquema abaixo:

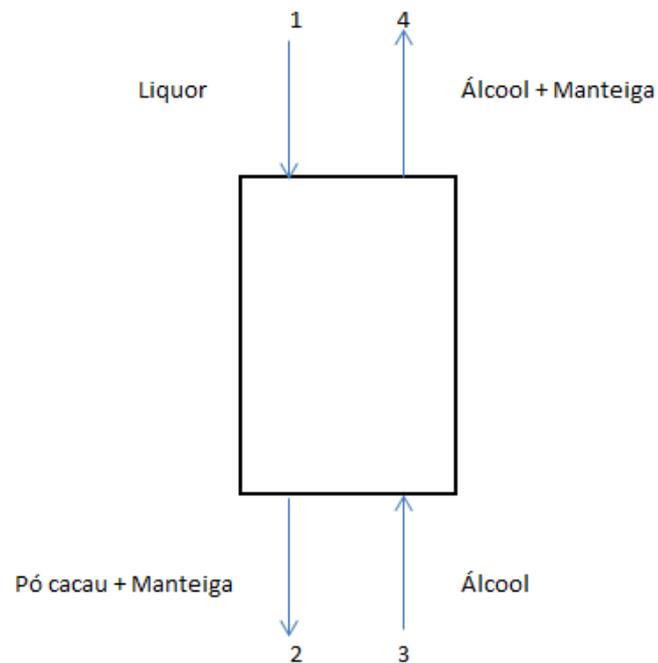


Figura 23 - Esquema das correntes de entrada e saída da coluna de extração.

Seja o balanço de massa global:

$$M_{entra} = M_{sai}$$

$$M_{entra} = M_{liquor} + M_{etanol3}$$

$$M_{liquor} = M_{manteiga1} + M_{p61}$$

$$M_{sai} = M_{p62} + M_{manteiga2} + M_{etanol4} + M_{manteiga4}$$

Portanto:

$$M_{manteiga1} + M_{p61} + M_{etanol3} = M_{p62} + M_{manteiga2} + M_{etanol4} + M_{manteiga4}$$

Obtém-se a massa de etanol necessária para a massa de manteiga obtida em cada ensaio, assumindo que a mistura etanol + manteiga de cacau que sai da coluna está em equilíbrio.

Da curva de solubilidade da manteiga no etanol 92,8%:

$$M_{manteiga4} \div M_{etanol4} = 0,1104 \times e^{0,0429T}$$

Onde T = temperatura na coluna (°C).

Assim, tem-se a massa de etanol necessária para a retirada da manteiga de cacau obtida:

Tabela 22 - Comparação entre a massa de etanol utilizada e a calculada segundo a equação da solubilidade para retirar a massa obtida de manteiga de cacau em cada ensaio.

Massa de etanol (g)	Ensaio			
	6	7	8*	9**
Experimental	6.491,02	3.508,92	3.703,95	3.994,23
Calculada	1.300,42	465,74	507,13	661,62

*Etanol reciclado uma vez

**Etanol reciclado duas vezes

A massa de etanol utilizada foi muito maior do que a necessária, o que mostra que a solubilidade da manteiga no etanol foi reduzida pela presença de outros componentes do cacau.

Calculou-se então a solubilidade da manteiga no etanol hidratado a 77,5°C com os dados obtidos experimentalmente na coluna.

Tabela 23 - Massa de etanol utilizada e manteiga obtida em casa experimento e a solubilidade de manteiga em etanol calculada por estes valores experimentais.

	Ensaio			
	6	7	8*	9**
Massa de manteiga (g)	39,900	14,290	15,560	20,300
Massa de etanol (g)	6.491,016	3.508,920	3.703,950	3.994,230
Solubilidade (g manteiga/g etanol)	0,006	0,004	0,004	0,005

*Etanol reciclado uma vez

**Etanol reciclado duas vezes

Pode-se notar que para todos os ensaios a solubilidade obtida foi similar, mas inferior à esperada (0,031 g manteiga/ g etanol).

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos pode-se considerar que as curvas de solubilidade obtidas para a manteiga de cacau em etanol foram satisfatórias e que a metodologia utilizada para sua obtenção foi eficaz.

Em geral, pode-se concluir que o comportamento das curvas de solubilidade obtidas foi o esperado, pois a solubilidade da manteiga aumenta com a temperatura e diminui quanto maior o teor de água no etanol, como a solubilidade de todos os óleos em etanol. A solubilidade foi considerada baixa, pois o valor máximo desta no maior teor de etanol e temperatura medida foi 25,7%. Tal conclusão mostra que em um processo de extração alcoólica de manteiga de cacau será necessário a utilização de um volume grande de etanol, ou será necessário trabalhar à temperatura e pressão elevadas.

Após a análise dos dados obtidos, podemos concluir que o processo estudado é de grande eficiência, porém necessita ser aperfeiçoado para uma menor utilização de etanol. Pelo método em escala laboratorial e na coluna de extração, não foram encontradas diferenças significativas entre a extração de manteiga de cacau com o etanol novo ou reciclado.

A quantidade de manteiga presente no líquido de cacau usado era inferior a quantidade presente na literatura, apenas 31,78%.

O etanol utilizado no processo foi o hidratado, e mesmo assim foi extraída quase toda a manteiga do líquido de cacau. A única diferença que se notou entre a utilização na extração com o etanol hidratado (processo) e o etanol 99,5% (Soxhlet) foi que o segundo ficou com uma coloração mais clara quando comparado com o primeiro. Com isso, conclui-se que os corantes e aromas do cacau são mais solúveis na água do que no etanol.

A recristalização da manteiga também foi uma etapa importante, pois permitiu que a manteiga de cacau ficasse livre de qualquer outro componente do cacau ou impureza, adquirindo uma coloração bem mais clara que a manteiga sem recristalizar.

O pó de cacau do filtro apresentou-se fino e marrom claro, sendo o indicado para a venda. O teor de manteiga máxima que deve estar presente neste pó é de 12% assim, como pelo processo obteve-se o teor de manteiga de 7,15%, o resultado foi muito satisfatório. Já o pó de cacau de fundo, de cor marrom mais escura e grãos maiores, embora com pouco teor de manteiga (4,5%), não se apresentou dentro da especificação procurada, sendo principalmente constituído pela casca dos grãos de cacau. Como a massa obtida dos dois tipos de pó de cacau (filtro e fundo), foi aproximadamente a mesma (77,72g e 78,18g respectivamente), então se conclui, juntamente com o baixo teor total de manteiga de cacau no líquido, que a matéria prima era de baixa qualidade.

O retorno do concentrado, que era um líquido viscoso, marrom escuro e com o odor característico do cacau, obtido na evaporação ao pó de cacau foi essencial, pois tanto o pó de cacau de filtro quanto o de fundo não apresentaram odor de cacau. Esta mistura permitiu o retorno ao pó de cacau de suas características de grande importância, ou seja, aroma e teobromina.

Na coluna extração os resultados obtidos mostram que a solubilidade da manteiga de cacau no etanol foi inferior à calculada pela curva de solubilidade. Tal fenômeno foi observado também nos ensaios na coluna de extração em escala laboratorial. Porém para os dois casos as solubilidades obtidas são similares, o que leva a conclusão que existe uma interferência dos outros compostos presentes no líquido de cacau. O fato de o etanol novo ter o mesmo desempenho que o etanol reciclado leva a conclusão que o etanol reciclado não solubiliza mais os outros compostos do líquido, somente a manteiga, o que torna viável o reciclo do etanol diminuindo os gastos com o solvente.

7 CONCLUSÃO

Gostaríamos de agradecer às Srtas. Denise Trigilio e Sandra Petho, pessoas cujo auxílio possibilitou as pesquisas realizadas e a elaboração deste relatório.

8 BIBLIOGRAFIA

- BECKETT, S.T., **Fabricación y utilización industrial del chocolate**. Editorial Acribia S.A., Zaragoza, Espanha, 1994.
- BROCHERS, A . T.; KLEEN, C.L.; HANNUM, S.M.; GRESHWIN, M.E. **Cocoa and Chocolate: Composition, Bioavailability, and Health Implications**. Journal of Medicinal Food, v. 3, n. 2, p. 77-105, 2000.
- BRUM, A.A.S.; ARRUDA, L.F., REGITANO-D'ARCE, M.A.B. **Métodos de extração e qualidade da fração lipídica de matérias-primas de origem vegetal e animal**. Química nova, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 849-854, 2009.
- COLLINS, Peter M. **Dictionary of carbohydrates**. CRC Press, 2005, 1282 p.
- FREITAS, S.P. ET AL. **Extração e fracionamento simultâneo do óleo da castanha-do-Brasil com etanol**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 27 (supl.), p. 14-17, ago.2007.
- GOMES, Paulo C. F. de Lima; D'ANDREA, Éverton D.; MENDES, Camila B. and SIQUEIRA, Maria Elisa P. B. de. **Determination of benzene, toluene and N-hexane in urine and blood by headspace solid-phase microextraction/gas-chromatography for the biomonitoring of occupational exposure**. J. Braz. Chem. Soc. [online]. 2010, vol.21, n.1, pp. 119-126
- JENSEN, W.B. **The Origin of the Soxhlet Extractor**. Journal of Chemical Education v.84 No. 12, p.1913, December 2007.
- JOHNSON, L.A.; LUSAS, E.W. **Comparison of Alternative Solvents for Oils Extraction**. Journal of the American Oils Chemists' Society. V. 60, n. 2, p. 229-240, 1983.
- KHAN, L.M.; HANNA, M.A. **Expression of Oils from Oilseeds – A review**. Journal of Agricultural Engineering Research. V. 28 n. 6, p. 495-503, 1983.

- RAO, R. K., KRISHNA, M. G., ZAHEER, S. H., and ARNOLD, L. K., **Alcoholic Extraction of Vegetable Oils. I. Solubilities of Cottonseed, Peanut, :Sesame, and Soybean Oils in Aqueous Ethanol**, J. Am. Oil Chemists' Soc., 32, 420-423 (1955).
- RAO, R. K., and ARNOLD, L. K., **Alcoholic Extraction of Vegetable Oils. II!. Solubilities of Babassu, Coconut, Olive, Palm, Rapeseed, and Sunflower Seed Oils in Aqueous Ethanol**, J. Am. Oil Chemists' Soc., 38, 389-391 (1956).
- RITTNER, H. **Extraction of vegetable oils with ethyl alcohol**. Oléagineux. V, 47, n. 1, p. 29-42, 1992.
- ONKEN, V.; GMEHLING, J. **Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Organic Hydroxi Compounds: Alcohols**. Vol 1 - Part 2.a. Dechema, Germany, 1986.
- <http://www.dq.fct.unl.pt/cadeiras/qpn1/molweb/2003/Teobromina/teobromina-%20teo.htm>
- http://www.ufrgs.br/Alimentus/feira/opconser/opc_evapor.htm
- http://www.inovam.com.br/manteiga_cacau.htm
- <http://amarnatureza.org.br/site/etanol,28636/>