



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE CAFEÍNA
DA CASCA DE CAFÉ

Gislaine Fernandes

Uberlândia
2007



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE CAFEÍNA
DA CASCA DE CAFÉ

Gislaine Fernandes

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia - MG

2007

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

F363e Fernandes, Gislaine, 1981-
Extração e purificação de cafeína da casca de café / Gislaine Fernandes. - 2007.
107 f. : il.

Orientador: José Roberto Delalibera Finzer.

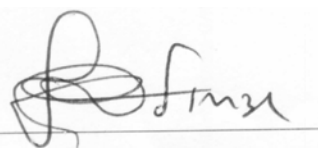
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

1. Cafeína - Teses. I. Finzer, José Roberto Delalibera. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

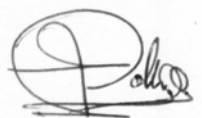
CDU: 663.93

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 21/03/2007.

BANCA EXAMINADORA:



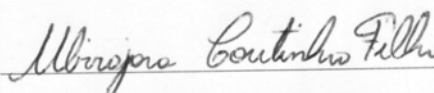
Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer
Orientador (PPG-EQ/UFU)



Prof.ª Dr.ª Fernanda de Paula Collares
(FEA/UNICAMP)



Prof. Dr. Mauro Marques Burjaili
(PPG-EQ/UFU)



Prof. Dr. Ubirajara Coutinho Filho
(PPG-EQ/UFU)

Dedico este trabalho à minha mãe
querida, pelo amor e incentivo constante
a minha realização pessoal e profissional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que me deu as forças necessárias em todos os momentos que eu precisei para vencer todas as dificuldades e barreiras encontradas nestes dois anos e por mais esta vitória em minha vida.

Aos meus irmãos Leonardo e Rodrigo pela confiança em mim depositada.

Ao meu amor pelo companheirismo, incentivo, apoio e dedicação que sempre me deu e por me ajudar nos momentos mais difíceis desta caminhada.

Em especial ao orientador professor José Roberto Delalibera Finzer que dedicou tempo e conhecimento a este trabalho, pelos ensinamentos, idéias e conselhos e por ter sempre me incentivado e acreditado em minhas capacidades, além da oportunidade única de fazer parte do meu crescimento profissional.

Ao professor Jose Romário Limaverde pelos ensinamentos durante todo este tempo que enriqueceu minha vida profissional, e por ser sempre compreensivo, terno e paciente em todos os momentos.

Aos professores Luiz Cláudio Oliveira Lopes e Ubirajara Coutinho Filho pelos ensinamentos transmitidos, conselhos e pela amizade.

As minhas amigas Alaine Cardoso Silva, Margarete Martins Pereira Ferreira e Marília Assunta Sfredo que enriqueceram a minha vida profissional e pessoal com muita amizade.

À aluna de graduação e amiga Emilia Gonçalves Mota, pela colaboração na parte experimental do trabalho

Aos amigos de Curso de Pós-Graduação: Líbia, Andréia, Ricardo Correia, José Luiz, Ricardo Pirez, Adriene e Janaina pelo tempo de convivência, fornecendo grande força e amizade na realização deste trabalho e a todos aqueles que não citei, mas que fizeram parte da minha história.

Aos Funcionários da Faculdade de Engenharia Química, que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, em especial ao Silvino, José Henrique, Roberta, Thiago, Zuleide e Cleide, que sempre me ajudaram.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro através da bolsa de estudos.

E a todas as pessoas que de uma forma ou de outra, contribuíram à sua maneira na realização e conclusão deste trabalho.

NUNCA DESISTIR...
ESTA É UMA DAS GRANDES VITÓRIAS DE NOSSAS VIDAS!

SUMÁRIO

Índice de Figuras.....	i
Índice de Tabelas.....	iv
Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - A CAFEÍNA.....	5
2.1 – A cafeína no mundo	9
2.2 - Efeitos fisiológicos da cafeína	10
2.3 - Metabolismo da cafeína.....	13
2.4 - Mecanismos de ação e performance da cafeína.....	14
2.5 - Possíveis efeitos colaterais da cafeína.....	16
2.6 - Extração da cafeína.....	16
CAPÍTULO 3 - A CASCA DE CAFÉ.....	20
3.1 - Composição da casca de café.....	22
3.2 - Utilização da casca de café.....	23
CAPÍTULO 4 - TÉCNICAS DE PURIFICAÇÃO.....	26
4.1. – Adsorção.....	26
4.1.1 - Tipos de adsorção.....	27
4.1.2 - Adsorção na interfase líquido-sólido.....	28
4.1.3 - Isotermas de adsorção.....	38
4.1.3.1 - Isotermas de Langmuir e Freundlich.....	29
4.1.3.2 - Formas das isotermas.....	31
4.1.4 - Carvão ativado.....	33
4.2 - Extração líquido-líquido.....	37

CAPÍTULO 5 - MATERIAIS E MÉTODOS	38
5.1 - Torrefação e moagem da casca de café.....	39
5.2 - Extração da cafeína com água.....	40
5.3 -Determinação da cafeína.....	42
5.3.1 - Determinação da curva padrão de cafeína com água.....	43
5.4 - Extração de cafeína com clorofórmio.....	44
5.4.1 - Determinação da curva padrão de cafeína com clorofórmio.....	44
5.5 - Extração da cafeína para a purificação.....	45
5.6 - Purificação da cafeína com carvão ativado.....	45
5.7 - Purificação da cafeína com hidróxido de potássio.....	47
5.8 - Purificação utilizando carvão ativado e hidróxido de potássio.....	48
5.9 - Planejamento Experimental.....	48
5.9.1 - Determinação das condições ótimas operacionais da purificação utilizando carvão ativado e hidróxido de potássio.....	51
5.10 - Ajuste dos resultados experimentais de purificação aos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.....	52
5.11 - Estudo cinético da purificação de cafeína utilizando equações similares aos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.....	53
5.12 - Cinética da extração com “reação química” de purificação da cafeína utilizando hidróxido de potássio.....	53
5.13 - Extração líquido-líquido.....	55
CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
6.1 - Conteúdo de umidade da casca de café torrada.....	56
6.2 – Extração e determinação da cafeína utilizando água como agente extrator.....	56
6.3 - Extração da cafeína com o clorofórmio.....	63
6.4 - Purificação com carvão ativado.....	66
6.5 - Purificação com hidróxido de potássio.....	70
6.6 - Purificação utilizando carvão ativado e hidróxido de potássio.....	74

6.7 – Ajuste das isothermas de Langmuir e Freundlich na purificação de cafeína utilizando carvão ativado.....	80
6.8 - Estudo cinético dos dados de purificação utilizando carvão ativado.....	82
6.9 - Estudo cinético dos dados de purificação utilizando hidróxido de potássio.....	84
6.10 - Estudo cinético da extração com “reação química” da purificação utilizando hidróxido de potássio.....	85
6.11 - Coeficiente de partição.....	88
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES.....	89
7.1 - Quanto ao diâmetro médio da casca de café.....	89
7.2 - Quanto à purificação da cafeína utilizando carvão ativado.....	89
7.3 - Quanto à purificação da cafeína utilizando hidróxido de potássio.....	90
7.4 - Quanto ao ajuste dos dados experimentais de purificação utilizando carvão ativado às isothermas de Langmuir e de Freundlich.....	90
7.5 - Quanto ao estudo cinético dos dados de purificação utilizando carvão ativado.....	90
7.6 - Quanto ao estudo cinético dos dados de purificação utilizando hidróxido de potássio.....	90
7.7 - Quanto à determinação das condições ótimas operacionais do processo de purificação utilizando carvão ativado com hidróxido de potássio.....	91
7.8 - Quanto ao estudo cinético da remoção de cor utilizando hidróxido de potássio.....	91
CAPÍTULO 8 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	92
ANEXO A - DETERMINAÇÃO DE CAFEÍNA PELO MÉTODO DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ.....	93
ANEXO B - DETERMINAÇÃO DE CAFEÍNA SEM TRATAMENTO APÓS AS EXTRAÇÕES.....	94
ANEXO C - AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR E DE FREUNDLICH AOS DADOS DE PURIFICAÇÃO UTILIZANDO KOH.....	96

ANEXO D - TITULAÇÃO COM HCL PARA DETERMINAÇÃO DA COR EM MOL/L.....	98
ANEXO E - DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DE “REAÇÃO”	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Participação de cada estado na produção nacional de café.....	2
Figura 1.2 - Contribuição das regiões do estado de Minas Gerais na produção de café em 2 006.....	2
Figura 2.1 - Fórmulas estruturais da xantina e de seus três derivados naturais.....	5
Figura 2.2 - Metabolismo da cafeína em humanos. (Os números entre os parênteses são os percentuais de composto metabolizado (CYP 1A2 – citocromo P450; NAT2 – N-acetiltransferase; XO – xantina oxidase; AFMU – 5-acetilamina-6-formilamina-3-metiluracil).....	15
Figura 3.1 – Partes do fruto do café.....	20
Figura 3.2 - Etapas de processamento do café, em via seca e úmida.....	21
Figura 3.3 - Esquema industrial do processamento do café.....	22
Figura 4.1 - Quantidade Adsorvida versus Pressão relativa.....	31
Figura 4.2 - Estrutura do carvão ativado.....	33
Figura 4.3 - Porosidade do Carvão Ativado.....	34
Figura 4.4 - Representação de uma unidade microcristalina de um carvão ativado.....	35
Figura 5.1 – Fluxograma do processo de extração e purificação da cafeína.....	38
Figura 5.2 – Torrefador de café da marca Mecamau: 1: Cilindro rotativo; 2: Moinho; 3: Gaveta para coleta do material torrado; 4: Gaveta para coleta do material triturado.....	39
Figura 5.3 - Extrator de solúveis Polti modelo Espresso 3000.....	41
Figura 5.4 - Curva padrão para determinação de cafeína utilizando água como agente extrator...43	
Figura 5.5 - Curva padrão para determinação de cafeína utilizando clorofórmio como agente de extração.....	45

Figura 6.1 - Tempo de extração para diferentes diâmetros de partículas.....	58
Figura 6.2 - Cafeína extraída em função do diâmetro de partícula.....	58
Figura 6.3 - Massa de cafeína extraída para diferentes diâmetros de casca de café.....	61
Figura 6.4 - Porcentagem de cafeína extraída para amostras com diferentes diâmetros.....	61
Figura 6.5 - Cafeína extraída pelo clorofórmio em função do tempo de agitação.....	63
Figura 6.6 - Cafeína extraída sem purificação.....	65
Figura 6.7 - Teor de pigmento removido em função do tempo de agitação e massa de carvão ativado.....	66
Figura 6.8 - Teor de pigmento removido para o tempo de agitação de 1 minuto.....	67
Figura 6.9 - Teor de pigmento removido para o tempo de agitação de 3 minutos.....	67
Figura 6.10 - Teor de pigmento removido para o tempo de agitação de 5 minutos.....	68
Figura 6.11 - Teor de pigmento removido para o tempo de agitação de 7 minutos.....	68
Figura 6.12 - Teor de pigmento removido para o tempo de agitação de 10 minutos.....	69
Figura 6.13 - Amostra de cafeína purificada com uma massa de carvão ativado de 0,03 gramas e um tempo de agitação de 10 minutos.....	69
Figura 6.14 - Teor de pigmento removido em função do tempo de agitação e volume de hidróxido de potássio.....	70
Figura 6.15 - Teor de pigmento removido para o tempo de agitação de 1 minuto.....	71
Figura 6.16 - Teor de pigmento removido para o tempo de agitação de 3 minutos.....	71
Figura 6.17 - Teor de pigmento removido para o tempo de agitação de 5 minutos.....	72
Figura 6.18 - Teor de pigmento removido para o tempo de agitação de 7 minutos.....	72
Figura 6.19 - Teor de pigmento removido para o tempo de agitação de 10 minutos.....	73
Figura 6.20 - Amostra de cafeína purificada com um volume de hidróxido de potássio de 5 mL e um tempo de agitação de 10 minutos.....	73

Figura 6.21 - Gráfico de pareto com os efeitos estimados sobre a teor de pigmento removido.....	75
Figura 6.22 - Superfície de resposta a partir de dados do tempo de agitação e volume de hidróxido de potássio para a teor de pigmento removido.....	77
Figura 6.23 - Curvas de Contorno a partir dos dados de tempo de agitação e volume de hidróxido de potássio para a percentagem de pigmento removido.....	79
Figura 6.24 - Purificação com carvão ativado e hidróxido de potássio.....	78
Figura 6.25 - Valores da percentagem de pigmento removido utilizando uma massa de carvão ativado de 0,1, 0,15 e 0,20 gramas ajustados ao modelo de Langmuir.....	80
Figura 6.26 - Valores da percentagem de pigmento removido utilizando uma massa de carvão ativado de 0,1, 0,15 e 0,20 gramas ajustados ao modelo de Freundlich.....	81
Figura 6.27 - Valores da percentagem de pigmento removido utilizando carvão ativado ajustados a equação similar modelo de Freundlich.....	82
Figura 6.28 - Valores da percentagem de pigmento removido utilizando hidróxido de potássio ajustados a uma equação empírica similar a equação de Freundlich.....	84
Figura 6.29 - Coeficiente de partição em função do volume de KOH utilizado na purificação.....	88
Figura C.1 - Valores da percentagem de pigmento removido utilizando hidróxido de potássio ajustados ao modelo de Freundlich.....	96

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades da cafeína.....	6
Tabela 2.2 - Solubilidade da cafeína em água	7
Tabela 2.3 - Quantidade de cafeína presente em bebidas e alimentos.....	9
Tabela 2.4 - Consumo de café no período de 1986-1992 (mil sacas de 60kg).....	10
Tabela 3.1 - Composição da casca de café, dos cultivares Catuaí, Rubi e Mundo Novo.....	23
Tabela 3.2 - Quantidade de nutrientes por tonelada de casca de café.....	24
Tabela 4.1 - Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.....	29
Tabela 4.2 - Classificação dos poros segundo seu diâmetro.....	33
Tabela 5.1 – Características do carvão ativado utilizado na purificação da cafeína.....	46
Tabela 5.2 – Absorbância encontrada na varredura realizada na amostra a ser purificada.....	47
Tabela 5.3 - Matriz de planejamento para um planejamento a três níveis.....	49
Tabela 5.4 - Níveis das variáveis selecionadas.....	52
Tabela 6.1 - Umidade da casca de café torrada.	56
Tabela 6.2 - Determinação da cafeína em amostras de 5 gramas de casca torrada.....	57
Tabela 6.3 -Determinação da cafeína em uma amostra de 5 gramas de casca torrada com diâmetro médio de 2,03 mm.....	59
Tabela 6.4 - Determinação da cafeína em uma amostra de 5 gramas de casca torrada com diâmetro médio de 0,92 mm.....	59
Tabela 6.5 - Determinação da cafeína em uma amostra de 5 gramas de casca torrada com diâmetro médio de 0,36 mm.....	60
Tabela 6.6 - Quantidade de cafeína extraída em 10 extração em uma amostra com diâmetro médio de 0,3585 mm.....	62

Tabela 6.7 - Quantidade de cafeína extraída com clorofórmio a temperatura ambiente (26,8 °C).....	63
Tabela 6.8 - Quantidade de cafeína residual extraída.....	64
Tabela 6.9 - Quantidade de cafeína total extraída.....	64
Tabela 6.10 – Teor de pigmento removido em função da massa de carvão ativado.....	65
Tabela 6.11 Teor de pigmento removido em função do volume de hidróxido de potássio.....	70
Tabela 6.12 - Matriz do delineamento e resposta (percentagem de cor removida).....	74
Tabela 6.13 - Efeitos principais e de interação sobre a percentagem de cor removida.....	74
Tabela 6.14 - Resultados da regressão para a resposta percentagem de cor removida.....	75
Tabela 6.15 - Valores de q e y das equação de Freundlich e Langmuir.....	78
Tabela 6.16 - Valores dos parâmetros ajustados as equações de Langmuir e Freundlich para a purificação utilizando carvão ativado.....	78
Tabela 6.17 - Valores de q e y das equações similares ao modelo de Freundlich e Langmuir.....	81
Tabela 6.18 - Valores dos parâmetros ajustados a equações similares ao modelo de Langmuir e Freundlich para a purificação utilizando carvão ativado.....	81
Tabela 6.19 - Valores dos parâmetros ajustados as equações empíricas similares ao modelo de Langmuir e Freundlich para a purificação utilizando o hidróxido de potássio.....	83
Tabela 6.20 - Parâmetros da Equação 6.5 ajustada no <i>software</i> TABLECURVE.....	83
Tabela 6.21 - Parâmetros da Equação 6.6 ajustada <i>software</i> TABLECURVE.....	84
Tabela 6.22 - Valores dos parâmetros utilizados na regressão para o método de excesso da espécie A.....	86
Tabela 6.23 - Valores dos parâmetros utilizados na regressão para o método de excesso da espécie B.....	86
Tabela B.1 - Determinação do conteúdo de cafeína em cada extração.....	94

Tabela C.1 - Valores dos parâmetros q e y utilizados na equação de Freundlich e Langmuir.....	97
Tabela C.2 - Valores dos parâmetros ajustados as equações de Langmuir e Freundlich para a purificação utilizando hidróxido de potássio	97
Tabela D.1 - Titulação da solução de hidróxido de potássio na quantidade de 1 mL utilizado na purificação da solução clorofórmica em diferentes tempos de agitação.....	98
Tabela D.2 - Titulação da solução de hidróxido de potássio na quantidade de 3 mL utilizado na purificação da solução clorofórmica em diferentes tempos de agitação.....	99
Tabela D.3 - Titulação da solução de hidróxido de potássio na quantidade de 5 mL utilizado na purificação da solução clorofórmica em diferentes tempos de agitação.....	99
Tabela D.4 - Titulação da solução de hidróxido de potássio na quantidade de 7 mL utilizado na purificação da solução clorofórmica em diferentes tempos de agitação.....	99
Tabela D.5 - Titulação da solução de hidróxido de potássio na quantidade de 10 mL utilizado na purificação da solução clorofórmica em diferentes tempos de agitação.....	100
Tabela D.6 - Titulação da solução de hidróxido de potássio na quantidade de 15 mL utilizado na purificação da solução clorofórmica em diferentes tempos de agitação.....	101
Tabela D.7 - Titulação da solução de hidróxido de potássio na quantidade de 20 mL utilizado na purificação da solução clorofórmica em diferentes tempos de agitação.....	100

RESUMO

O Brasil é o maior produtor e exportador de café do mundo. Somente no ano de 2006 foram produzidas aproximadamente 41.573.000 sacas de café (60 kg) beneficiadas. Durante o beneficiamento do fruto de café seco gera-se uma massa apreciável de casca de café que varia de acordo com a variedade do café. Visando agregar valor comercial à casca de café, este trabalho trata da extração e purificação da cafeína presente na casca de café. Para a extração da cafeína utilizou-se um extrator de café do tipo *Polti*. Foram realizadas extrações em amostras com vários diâmetros médio de partícula, a fim de analisar a influência do diâmetro da casca de café na extração da cafeína. Nos experimentos de purificação, 5 gramas de casca de café torrada foi percolada com água obtendo-se 150 mL de extrato. Foi efetuada uma extração líquido-líquido, em quatro etapas sequenciais, utilizando porções de 30 mL de clorofórmio para a remoção da cafeína. A solução clorofórmica foi submetida à purificação utilizando carvão ativado e solução de hidróxido de potássio (0,1 mol/L). Para quantificar a percentagem efetiva de pigmentos removidos da solução, as amostras foram analisadas em um espectrofotômetro operando com comprimento de onda de 319 nm. Os resultados da purificação com o carvão ativado foram ajustados ao modelo de Langmuir e Freundlich. O modelo de Freundlich apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais e os resultados da purificação, utilizando hidróxido de potássio, foram ajustados a uma equação similar à do modelo de Freundlich. Efetuou-se um estudo para a determinação das condições ótimas de purificação e os resultados da otimização operacional mostraram que o melhor resultado em termos da purificação com carvão ativado consistiu no tratamento com concentração de 0,15 gramas de carvão ativado em um volume de 10 mL do extrato agitados por 7 minutos. Com relação ao hidróxido de potássio, obtiveram-se as condições otimizadas, processando a solução previamente adsorvida e otimizada com carvão ativado, variando-se as quantidades de hidróxido de potássio. O melhor resultado consistiu de tempo de agitação de 6,3 minutos e volume de hidróxido de potássio de 17,84 mL. Também foi proposto um estudo cinético para explicar a possível “reação” que ocorre entre as impurezas que originam a cor na solução clorofórmica e o hidróxido de potássio, mas o modelo de “reação química” proposto não se aplicou neste processo de purificação, devido aos altos valores encontrados para a ordem da reação e também pela variação da constante da taxa de velocidade de reação com a concentração do reagente.

Palavras-chave: Extração de cafeína; casca de café; purificação de cafeína.

ABSTRACT

In 2006, Brazil consolidated its position as the world's largest producer and exporter of coffee, when were produced around 41.573.000 bags (60 kg) of benefited coffee. During the processing of dry coffee fruit, a big amount of coffee husk mass is generated in accordance with coffee variety. Aiming at adding commercial value to coffee husk, this work deals of extration and refining of caffeine in the coffee husk. Caffeine extraction was done using a trademark coffee extractor - *Polti*. In order to analyze influence of the diameter of coffee husk in caffeine extraction, samples with several average diameter particle was carried out. In refining experiments, 5 grams of coffee husk roasted was extracted with water getting itself 150 mL of extract. Liquid-liquid extraction was done in four sequential stages, using 30 mL of chloroform for the removal of the caffeine. The chloroformic solution was submitted to refining using activated coal and potassium hydroxide solution (0.1 mol/L). To quantify the effective percentage of removed pigments from the solution, the samples had been analyzed in one spectrophotometer operating with wave length of 319 nm. Refining results using activated coal had been adjusted to Langmuir and Freundlich models. Results of the refining using potassium hydroxide had been adjusted by a similar equation of Freundlich's model. A study to get the most excellent refining conditions was done and the result of this operational optimization show that the treatment with 0.15g activated coal and 10mL of the extract, agitated by 7 minutes were the best conditions. With regard to potassium hydroxide treatment, it started using the solution previously treated and optimized with activated coal. Optimum result consisted of agitation time of 6.3 minutes and a potassium hydroxide volume of 17.84mL. It was proposed a kinetic study to explain possible "reaction" between impurities in chloroformic solution, that probably it can originate the color, and potassium hydroxide solution. The model considered for the "chemical reaction" did not represent this refining process, by the following reasons: it presented a high value for the order of the reaction, as well as an ample variation of the value of reaction rate constant.

Keywords: Caffeine extraction; coffee husk; refining caffeine.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Atualmente, um crescente interesse na utilização eficiente de subprodutos agroindustriais. Muitos processos estão sendo desenvolvidos para que estes subprodutos se transformem em matéria-prima para a produção de espécies químicas de maior valor agregado como etanol, enzimas, ácidos orgânicos, aminoácidos, cogumelos (BRAND et al., 2000).

Para se ter uma idéia do impacto ambiental dos resíduos gerados no processamento do café, apenas 6% do café processado constitui a porção destinada à produção de pó de café, os outros 94% são subprodutos como água de lavagem, polpa e casca (YOSHIDA, 2005).

O beneficiamento do café gera subprodutos, como a casca de café, e apresenta rendimento de acordo com a variedade do café. Segundo Sfredo (2006), ao se beneficiar o café da variedade Acaia, obtém-se uma quantidade de casca de aproximadamente 60% em massa, da variedade Mundo Novo 53,4% e da variedade Catuaí, aproximadamente 48,5%.

De acordo com a estimativa realizada pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), em 2006 o Brasil produziu 41.573.000 sacas de café (60 kg) beneficiadas, das quais 77,1% foram de café Arábica e 22,9% de café Robusta. O estado de Minas Gerais é responsável por mais de 50% desta produção, como mostra a Figura 1.1, ou seja, em Minas Gerais foram produzidas 21.142.000 sacas (60 kg) de café beneficiados, dos quais 99,6% é da espécie Arábica, sendo que a região do Triângulo Mineiro, Alto Paranaíba e Noroeste do estado produziram cerca de 18,8% do café colhido em Minas Gerais, ou seja, mais de 3.970.000 sacas de café beneficiadas. Já as regiões Sul e Centro-Oeste de produziram 55% do café colhido no estado e as regiões da Zona da Mata, Jequitinhonha, Mucurui, Rio Doce, região Central e Norte apresentaram uma produção de cerca de 26,2% do café colhido em Minas Gerais, como mostra a Figura 1.2 (<http://www.conab.gov.br>).

Considerando apenas a produção do estado de Minas Gerais, pode-se dizer que a quantidade mínima de casca gerada com esta produção de café da espécie Arábica é de aproximadamente $1,19 \times 10^6$ toneladas.

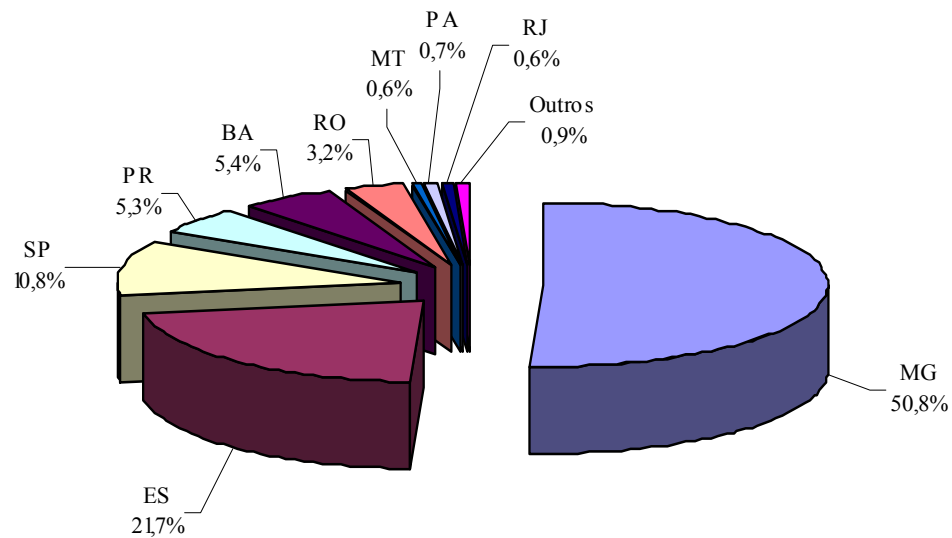


Figura 1.1 - Distribuição da produção nacional de café em 2006

(Fonte: <http://www.conab.gov.br>).

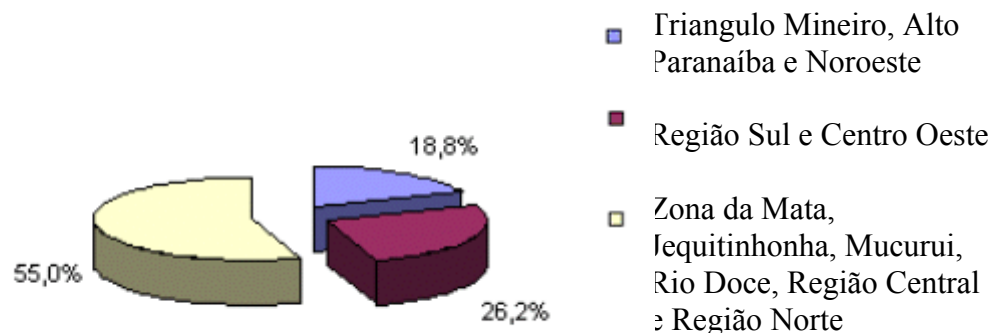


Figura 1.2 - Contribuição das regiões do estado de Minas Gerais na produção de café em 2006

(Fonte: <http://www.conab.gov.br>).

A casca de café é rica em nutrientes e compostos orgânicos, além de conter compostos como cafeína, taninos e polifenóis (PANDEY *et al.*, 2000). De acordo com Yoshida (2005), na casca *in natura* da variedade Catuai, o teor de cafeína encontrado é de 1,3%. Já, a casca de café torrada, com um tempo de torrefação de cinco minutos, possui um teor de cafeína em torno de 1,2%. Com base nessas informações, se toda a casca de café da variedade Catuai produzida em 2006 no estado de Minas Gerais fosse utilizada como fonte para extração de cafeína, seria possível obter uma quantidade de cafeína de aproximadamente 14.314 toneladas.

Muitos métodos são utilizados para obtenção da cafeína a partir de produtos naturais. Em sua grande maioria, utilizam-se solventes orgânicos imiscíveis em água, em geral, prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana, podendo apresentar toxicidade acumulativa (KOPCAK, 2003). Um dos métodos de obtenção de cafeína é a partir da descafeinação do café, onde se obtém um café com quantidades mínimas de cafeína e a cafeína extraída é purificada e comercializada (MAZZAFERA; CARVALHO, 1991).

Na extração utilizando água, o material a ser extraído entra em contato com a água e extrai a cafeína e, posteriormente, a solução obtida é misturada com solvente orgânico que extrai o alcalóide, o qual é recuperado do solvente por destilação. As vantagens da extração utilizando a água como agente extrator se deve ao fato de se obterem grandes taxas de extração, eliminação de ceras insolúveis e obtenção de uma cafeína mais pura (SALDAÑA *et al.*, 2000).

Ciente de que a casca de café possui um quantidade de cafeína da mesma ordem de grandeza do grão de café (1,2%), e aliado aos novos conceitos da agricultura orgânica, procurou-se desenvolver uma técnica para a extração e purificação da cafeína da casca de café para a sua utilização comercial.

Este trabalho teve como objetivo geral agregar valor à casca de café, utilizando-a como matéria-prima para a extração da cafeína e possui os seguintes objetivos específicos:

- Determinar o conteúdo de cafeína extraída da casca com diferentes granulometrias.
- Purificar a cafeína extraída da casca de café.
- Estudar a adequação dos modelos de Langmuir e de Freundlich na adsorção das impurezas extraídas juntamente com a cafeína da casca de café.
- Determinar as condições operacionais ótimas do processo de purificação.
- Estudar a “cinética da extração com reação química” de purificação da cafeína utilizando hidróxido de potássio.

Esta dissertação foi organizada segundo os capítulos:

No Capítulo 2 faz-se uma descrição das propriedades da cafeína, consumo, métodos de obtenção e seus efeitos fisiológicos no organismo humano.

O Capítulo 3 reporta as características da casca de café quanto aos aspectos químicos, composição e utilização.

No Capítulo 4 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre as técnicas de purificação, considerando-se a adsorção e a extração líquido-líquido.

Os materiais e métodos empregados na realização deste trabalho são descritos no Capítulo 5.

No Capítulo 6 são apresentados e discutidos os resultados.

O Capítulo 7 conta das conclusões.

E, finalmente, no Capítulo 8, apresentam-se as sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

A CAFEÍNA

Quimicamente conhecida por 1,3,7-trimetilxantina ou trimetildioxipurina, a cafeína é um composto químico que foi descoberto e isolado do café pelo químico Ferdinand Runge em 1820 na Alemanha. Em 1827 ela foi isolada do chá preto por Oudry (MAZZAFERA; CARVALHO, 1991).

A cafeína faz parte do grupo das bases de purina. A purina, em si, não ocorre na natureza, mas inúmeros derivados são biologicamente significativos (ANDRADE, 2004). Segundo Altimari et al. (2005), a cafeína, a teofilina (1,3 - dimetilxantina) e a teobromina (3,7 - dimetilxantina) são bases deste grupo de purina que possuem importância farmacêutica e que são todas derivadas da xantina, quimicamente conhecida por 2,6-dioxipurina, como mostra a Figura 2.1.

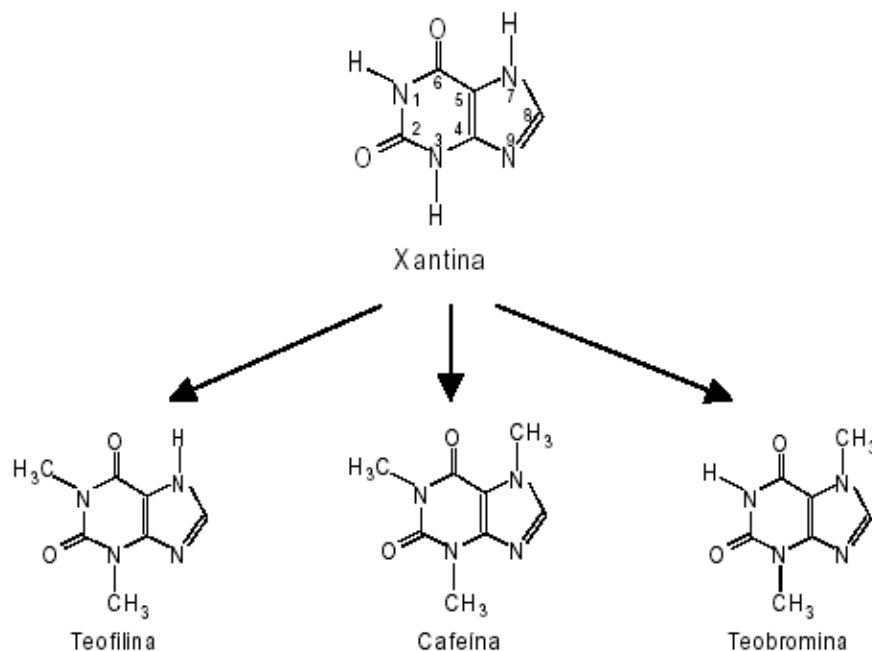


Figura 2.1 - Xantina e derivados - Formulas estruturais (ALTIMARI *et al.*, 2001)

Estas substâncias derivadas da xantina se diferenciam pela potência de suas ações farmacológicas sobre o sistema nervoso central. A cafeína é uma substância capaz de excitar e

restaurar as funções cerebrais e bulbares, sendo comumente utilizada e livremente comercializada, por apresentar uma baixa capacidade de indução à dependência. A cafeína também vem sendo classificada como uma droga, pois é caracterizada por efeitos farmacológicos de ação estimulante, podendo ser encontrada em alguns medicamentos como agente para antagonizar o efeito calmante de certos fármacos (ALTIMARI *et al.*, 2001).

As propriedades da cafeína são apresentadas na Tabela 2.1. Dependendo do solvente em que é extraída, pode-se apresentar anidra ou monohidratada, com o formato de agulhas (cristais) hexagonais e incolores (MAZZAFERA; CARVALHO, 1991).

Tabela 2.1 - Propriedades da cafeína (KOPCAK, 2003).

Propriedades	
Ponto de ebulição (K)	628,2
Volume molar a 298 K (mL mol ⁻¹)	144
Densidade (g cm ⁻³) (C.N.T.P)	1,321 – 1,333
Espectro de absorção UV em água ($\lambda_{\text{máx}}$) (nm)	273 – 280
Momento dipolo (Debye)	3,83
Ponto de sublimação (K)	451
Pressão de sublimação (bar)	313 K 3,717 x 10 ⁻⁹
	333 K 4,769 x 10 ⁻⁸
Ponto de fusão (K)	508 - 511
Entalpia de fusão no ponto de fusão (J mol ⁻¹)	21118

Sua solubilidade em água é mostrada na Tabela 2.2. De acordo com Aynur e Ahmet (2006), a solubilidade da cafeína em clorofórmio é de aproximadamente nove vezes maior que em água na mesma temperatura. A cafeína é inodora, mas possui um sabor amargo. É relativamente tóxica e apresenta uma dose letal de 75 mg/kg, mas para se obter uma dose letal de cafeína, o indivíduo deveria ingerir uma quantidade muito grande de café em um curto período de tempo.

Tabela 2.2 - Solubilidade da cafeína em água (SFREDO, 2002)

Temperatura (°C)	Solubilidade (g por 100 g H₂O)
0	0,60
15	1,00
20	1,46
25	2,13
30	2,80
40	4,64
50	6,75
60	9,70
70	13,50
80	19,23

A cafeína é classificada como um alcalóide farmacologicamente ativo, e não apresenta valor nutricional. Os alcalóides são substâncias orgânicas nitrogenadas de caráter básico, geralmente de origem vegetal, e que provocam efeitos fisiológicos característicos no organismo humano. Do ponto de vista químico, os alcalóides não constituem um grupo homogêneo de substâncias. Quase todos, porém, apresentam estrutura química derivada de um composto heterociclo. Uma classificação química de alcalóides baseia-se na estrutura deste heterociclo: alcalóides da piridina (ex.: nicotina), alcalóides de xantina (ex.: cafeína) (ALTIMARI *et al.*, 2000).

Na natureza, a cafeína é encontrada em mais de 63 espécies de plantas e é hoje considerada como a substância psicoativa mais consumida em todo o mundo, por pessoas de todas as idades, independente do sexo e da localização geográfica. Plantas contendo cafeína têm distribuição ampla no globo terrestre, podendo ser encontradas desde regiões de clima frio até tropical (MAZZAFERA *et al.*, 1996). Embora possa ser produzida sinteticamente, em geral, a cafeína é extraída a partir do pó das sementes, das folhas e de seus restolhos. As principais fontes de cafeína são: erva-mate, café, chá, cacau e guaraná (ANDRADE, 2004).

A cafeína é encontrada em todas as partes do cafeeiro, porém com mais abundância nas flores, sementes, folhas e casca (CHAVES *et al.*, 2004). Sfredo (2002) constatou que nas

sementes do fruto torrado da variedade Catuai, o teor de cafeína é em torno de 1,19%. Na casca dos frutos sem torra, o teor de cafeína encontrado foi de 1,3% (YOSHIDA, 2005).

A cafeína é uma base fraca e combina-se com os ácidos, mas os seus sais dissociam-se facilmente na água podendo ser extraídos por agitação. Nos extratos de café obtidos a partir do pó fervido junto com a água durante 2 minutos, a quantidade de cafeína extraída é de 19 a 30 % superior à obtida no café das mesmas espécies não fervido (apenas coado, onde a água é percolada através do pó). Estes resultados indicam que as pessoas que têm por hábito ferver o pó junto com a água ingerem mais cafeína para uma mesma quantidade de café consumido (CAMARGO; TOLEDO, 1998).

Na Tabela 2.3, são apresentadas as quantidades médias de cafeína encontradas em algumas bebidas e alimentos. A quantidade de cafeína em café depende de uma série de fatores como a variedade da planta, método de cultivo, condições de crescimento, além de aspectos genéticos e sazonais. No caso da bebida, por exemplo, além da quantidade de pó, influenciam também o tipo do produto (torrado, instantâneo, descafeinado ou regular) e o processo utilizado no seu preparo (MOREIRA *et al.*, 1999).

Na torrefação do café, a temperatura alcançada pelo grão é superior a 200°C, a qual provém do aquecimento externo e de reações químicas exotérmicas. Esta temperatura excede o ponto de sublimação da cafeína (178°C) o que sugere a possibilidade de consideráveis perdas dessa substância. Entretanto, estas perdas são muito pequenas. Além disso, a massa do café verde se reduz em cerca de 20% durante a torrefação (10% devido à água e 10% por perda de matéria seca). As razões para esta perda modesta de cafeína são complexas, sendo as duas maiores contribuições o aumento da pressão no interior do grão e uma baixa taxa de difusão através das camadas externas. Além disso, devido às condições ácidas no interior do grão podem-se formar sais com cafeína, porém esses sais são relativamente fracos e se decompõem influenciando pouco no processo de sublimação (SFREDO, 2002).

Devido aos efeitos provocados pela cafeína no sistema nervoso central, algumas pessoas preferem usar café descafeinado. A descafeinação reduz o conteúdo de cafeína do café para aproximadamente 0,03% (ALTIMARI *et al.*, 2001). O café descafeinado (onde a cafeína é o subproduto da descafeinação) tem um mercado muito grande nos EUA e na Europa. A extração da cafeína dos grãos de café é realizada utilizando CO₂ supercrítico e o

café geralmente utilizado neste processo é o *canephora* pois possui um teor de cafeína maior que 2% (SALDAÑA *et al.*, 1997).

Tabela 2.3 - Quantidade de cafeína presente em bebidas e alimentos (ALTIMARI *et al.*, 2001)*, (KOPCAK, 2003)**.

Produto	Quantidade (mg)
Café solúvel (50 mL) **	60
Café expresso (50 mL) **	85
Café descafeinado (150 ml)*	2,0
Café descafeinado instantâneo (150 ml)*	2,5
Chá mate ervas (180 mL) **	35,50
Chá mate pronto (180 mL) **	23,4
Coca cola, coca cola diet (330 ml)	45,6
Pepsi, pepsi diet (330 mL)*	36,0
Refrigerante de guaraná (350 mL) **	28,33
Refrigerante de guaraná diet (350 mL) **	32,30
Milk shake de chocolate (30 g)*	6,0
Chocolate amargo - barra (30 g)*	20,0
Sorvete de chocolate 1 bola (100 mL) **	40,92
Chocolate em pó (30g)*	26,0
Red bull (250 ml)*	80

2.1 - A cafeína no mundo

O consumo mundial de cafeína é estimado em mais de 120.000 toneladas por ano, só nos Estados Unidos, calcula-se que a média de ingestão diária por pessoa seja superior a 150 mg, o equivalente a 3,5 kg de café por ano por pessoa. Entre os alimentos que contém este alcalóide, o café é o que mais contribui para a sua ingestão (CAMARGO; TOLEDO, 1998).

Hoje, a cafeína é consumida regularmente por bilhões de pessoas no mundo, configurando diversas e variadas práticas culturais, sendo até vital para algumas economias. Nos países latinos, a população tem, tradicionalmente, o hábito de tomar café mais

concentrado, com maior teor de cafeína, enquanto os americanos preferem o café bem mais diluído. De modo geral, fora o Brasil e Cuba, os maiores produtores de café, a Grã-Bretanha, a Itália, a Escandinávia e os EUA são os maiores consumidores de cafeína do mundo (STRAIN; GRIFFITHS, 2000).

Nos EUA, em 1991, foi estimado que cada pessoa consumiu aproximadamente 101,4 litros de café, enquanto o café descafeinado foi consumido a níveis menores, chegando a 24% em 1987 e 15% em 1993. A Tabela 2.4 mostra que os EUA é, sem dúvida, o maior consumidor de café do mundo, consumindo em média cerca de 26,62% da produção mundial, seguido da Alemanha com 14,55% (SPILLER, 1998).

Tabela 2.4 - Consumo de café no período de 1986-1992 (mil sacas de 60kg)

	<i>1986</i>	<i>1987</i>	<i>1988</i>	<i>1989</i>	<i>1990</i>	<i>1991</i>	<i>1992</i>
U.S	17572	18197	17889	18544	18974	19891	17909
Alemanha	8707	9572	9677	9881	9079	10477	10771
França	5067	5404	56384	5290	5203	5557	5614
Itália	4168	4308	4216	4314	4859	4228	4130
Japão	4506	4963	5087	5100	5236	6038	5272
Espanha	2224	2106	2312	2592	2713	2652	3044
Reino Unido	2282	2355	2331	2177	2348	2342	2516
Canadá	1786	1800	1814	1822	1974	2068	NA
Mundo	64530	70294	69474	72668	71241	72000	72000

Fonte: SPILLER (1998).

2.2 - Efeitos fisiológicos da cafeína

Os efeitos da cafeína foram descobertos em 850 d.C pelos árabes, ao observar que suas cabras ficavam excitadas após comerem as folhas e os frutos de um certo tipo de arbusto. A partir destas observações, aconteceram experiências que levaram a elaborar a bebida preta que desde então é consumida em todo o mundo por pelo menos 1/3 dos seus habitantes (MAZZAFERA; CARVALHO, 1991).

Segundo a farmacopéia brasileira, a cafeína está incluída entre os estimulantes psicomotores que têm, principalmente, a propriedade de estimular a atividade mental. Em humanos, sob condições normais, em doses terapêuticas (100-200 mg), produz um leve estímulo psíquico, favorecendo o trabalho intelectual, afastando a sonolência e a sensação de fadiga. A desinformação e as contradições existentes a respeito do assunto provocam nos consumidores, o desejo de buscar alternativas em bebidas isentas de cafeína ou com teores reduzidos, embora outros compostos presentes no grão de café também possam ser responsáveis por parte desses efeitos (CHAVES *et al.*, 2004)

Na medicina, a cafeína tem sido usada para auxiliar no tratamento de dores, principalmente de cabeça e enxaqueca. Mais recentemente a cafeína tem sido usada como coadjuvante em muitos remédios para o controle do peso, alívio de alergias e para melhorar o estado de alerta (SPILLER, 1998).

A cafeína é um estimulante do sistema nervoso central que ao penetrar na corrente sanguínea pode atingir o córtex cerebral exercendo aí seus efeitos. O que se percebe, inicialmente, é que a cafeína é uma substância de revigoramento, de diminuição do sono e da fadiga (TRICE; HAYMES, 1995). No sistema nervoso autônomo, o sistema de neurotransmissão baseado no neurotransmissor adenosina age como redutor da frequência cardíaca, da pressão sanguínea e da temperatura corporal. Normalmente é o que acontece quando se é acometido pela sensação de cansaço, torpor e sono. A cafeína exerce uma ação inibidora sobre esses receptores do neurotransmissor adenosina, situados nas células nervosas. Por isso, proporciona uma sensação de revigoramento, diminuição do sono e da fadiga. Por outro lado, a cafeína exerce um efeito sobre a descarga das células nervosas e a liberação de alguns outros neurotransmissores e hormônios, tais como a adrenalina. Ela age também sobre o aumento da secreção da enzima lipase, uma lipoproteína que mobiliza os depósitos de gordura para utilizá-los como fonte de energia no lugar do glicogênio muscular. Esse efeito de poupar o glicogênio, torna o corpo mais resistente à fadiga. Uma xícara de café forte costuma produzir, em poucos minutos, um aumento da acuidade mental e sensorial, além de elevar o nível de energia, tornando a pessoa mais alerta e proporcionando bem-estar (SPILLER, 1998). Em doses muito elevadas, a cafeína pode provocar a liberação espontânea de íons cálcio dentro do músculo, desencadeando pequenos tremores involuntários, aumento da pressão arterial e da frequência cardíaca (KALMAR; CAFARELLI, 1999).

No sistema respiratório, a cafeína estimula os neurônios do centro respiratório do cérebro proporcionando um aumento discreto da frequência e da intensidade de respiração, juntamente com um efeito local nos brônquios, produzindo um satisfatório efeito broncodilatador. Essas propriedades sugerem benefícios no consumo regular de cafeína por pacientes asmáticos (SPILLER, 1998).

Já, para o sistema cardiovascular, duas a três xícaras de café forte (aproximadamente 250 mg de cafeína), numa pessoa que não faz uso regular da bebida, pode causar aumento da frequência cardíaca (taquicardia). Há também maior probabilidade de haver um aumento da pressão sanguínea desencadeada pela cafeína, juntamente com um aumento do fluxo sanguíneo para os tecidos em geral, incluindo as coronárias. Os vasos sanguíneos cerebrais, por sua vez, apresentam diminuição do calibre. Essa vasoconstrição cerebral é a propriedade que justifica o emprego da cafeína no tratamento de crises de enxaqueca, onde a vasodilatação existente é responsável pelo quadro, e é combatida pela cafeína. Além disso, a cafeína potencializa os efeitos de outros analgésicos. Entretanto, tudo isso pode ser modificado com o uso regular da cafeína. Essa mudança de resposta do organismo aos efeitos da cafeína dá-se pelo desenvolvimento de uma tolerância à substância, a partir da qual ela não causa mais qualquer tipo de alteração na pressão sanguínea, na frequência cardíaca e no fluxo de sangue aos tecidos (SPILLER, 1998; MAZZAFERA, 1991; MACRAE, 1985).

Os médicos recomendam que pacientes portadores de cefaléia tipo enxaqueca, crônica, parem de tomar café por um algum tempo, com o objetivo de "*limpar o organismo*" para, quando estiverem sofrendo uma crise de enxaqueca e não quiserem tomar algum outro tipo de remédio, possam servir-se de duas xícaras de café bem forte para obter alívio (SPILLER, 1998).

No sistema genitourinário, a ingestão aguda de cafeína produz um moderado aumento no volume de urina e na excreção urinária de sódio, diminuindo a reabsorção de sódio e de água nos túbulos renais. Assim sendo, ela tem algum efeito diurético que pode ser útil no alívio de cólicas menstruais (desmenorréia) produzidas pela retenção de líquidos. Esse efeito de alívio na dismenorréia é realçado pelos efeitos analgésicos da substância (SPILLER, 1998).

No sistema digestivo, a cafeína estimula a secreção gástrica de ácido clorídrico e da enzima pepsina no ser humano, em doses a partir de 250 mg (duas xícaras de café forte). Essa

característica da cafeína é contra-indicada em pacientes com úlcera digestiva. A cafeína é uma substância rapidamente absorvida pelo intestino, atingindo sua concentração máxima na corrente sanguínea entre 15 e 120 minutos após a sua ingestão e conseqüentemente, influencia na quantidade de cafeína total excretada pela urina (SPILLER, 1998).

O consumo de cafeína também estimula a lipólise (quebra das moléculas de gordura no organismo), o que, teoricamente, favorece o emagrecimento. Porém, essa ação ocorre a um custo elevado para o organismo, com mobilização dos depósitos de gordura fazendo aumentar os níveis da mesma no sangue. Com isso, pode haver elevação do colesterol sanguíneo e, conseqüentemente, aumento do risco de infarto. A mobilização dos depósitos de gordura pode ser útil para atletas em treinamento intenso, fazendo com que o organismo utilize a gordura como fonte de energia no lugar do glicogênio muscular; com isso, o corpo fica mais resistente à fadiga (JACKMAN *et al.*, 1996).

O seu uso é cada vez mais comum no meio esportivo, principalmente nos últimos anos, particularmente por atletas que disputam provas de resistência. A possibilidade de melhora do desempenho físico fez com que este alcalóide entrasse na lista de substâncias proibidas pelo Comitê Olímpico Internacional (ALTIMARI *et al.*, 2005). Atletas olímpicos com mais de 12 mg de cafeína por mililitro de urina podem ser desqualificados da competição. Isto equivaleria a 4 canecas de 280 ml de café fraco; 16 refrigerantes a base de *colas*; 25 antigripais, de qualquer forma, esses padrões correspondem a altíssimas doses (KOVACS *et al.*, 1998).

Corredores que consumiram a cafeína equivalente a 2 xícaras de café (330 mg cafeína) uma hora antes do exercício, correram 15 minutos mais do que quando eles se exercitavam sem a cafeína. O efeito da cafeína na performance dos exercícios deve-se, provavelmente, à diferença na percepção do cansaço, ou seja, ela teria um papel ergogênico no desempenho do exercício alterando a percepção neural do esforço e da disponibilidade física (COSTILL *et al.*, 1978).

2.3 - Metabolismo da cafeína

A cafeína é absorvida rapidamente e eficientemente, através do trato gastrointestinal, após administração oral. A administração desta substância pode ser feita de diversas formas,

dentre as quais pode ser destacada a administração intraperitoneal, injeções subcutânea ou intramuscular e também através da aplicação de supositórios . Sua ação pode atingir todos os tecidos, pois o seu transporte é feito via corrente sanguínea, sendo posteriormente degradada e excretada pela urina na forma de co-produtos. Em humanos, a maior parte do metabolismo da cafeína ocorre pela mudança na posição do grupo metil 1,3,7 possibilitando uma metabolização com predominância (84%) na forma de paraxantina (1,7-dimetilxantina), seguida de teofilina (1,3-dimetilxantina) e de teobromina (3,7-dimetilxantina), sendo esses dois últimos metabolizados em menor quantidade (Figura 2.2). Os três metabólitos têm demonstrado serem ativos biologicamente (ALTIMARI *et al.*, 2005).

Embora a maior parte do metabolismo da cafeína ocorra no fígado, outros tecidos, incluindo o cérebro e o rim, têm um importante papel na produção de citocromo P450 1A2, e assim têm participação no metabolismo da cafeína. Apesar de apenas uma pequena quantidade de cafeína ser excretada (0,5 a 3%), sem alteração na sua constituição química, sua detecção na urina é relativamente fácil (ALTIMARI *et al.*, 2005).

Vale ressaltar que alguns fatores como a genética, a dieta, o uso de alguma droga, o sexo, o peso corporal, o estado de hidratação, o tipo de exercício físico praticado e o consumo habitual de cafeína podem afetar o metabolismo da cafeína e, conseqüentemente, influenciar na quantidade de cafeína total excretada pela urina (ALTIMARI *et al.*, 2005).

2.4 - Mecanismos de ação e performance da cafeína

Acredita-se que a cafeína possua mecanismos de ação central e periférica no cérebro que podem desencadear relevantes alterações metabólicas e fisiológicas, as quais melhorariam a performance. Dessa forma, têm sido propostas pelo menos duas teorias que podem tentar explicar o efeito ergogênico da cafeína durante o exercício físico de média e longa duração. A primeira envolve o efeito direto da cafeína em alguma porção do sistema nervoso central, afetando a percepção subjetiva de esforço e/ou a propagação dos sinais neurais entre o cérebro e a junção neuromuscular. Contudo, essa hipótese é ainda extremamente especulativa, haja vista as grandes limitações que envolvem esse tipo de investigação.

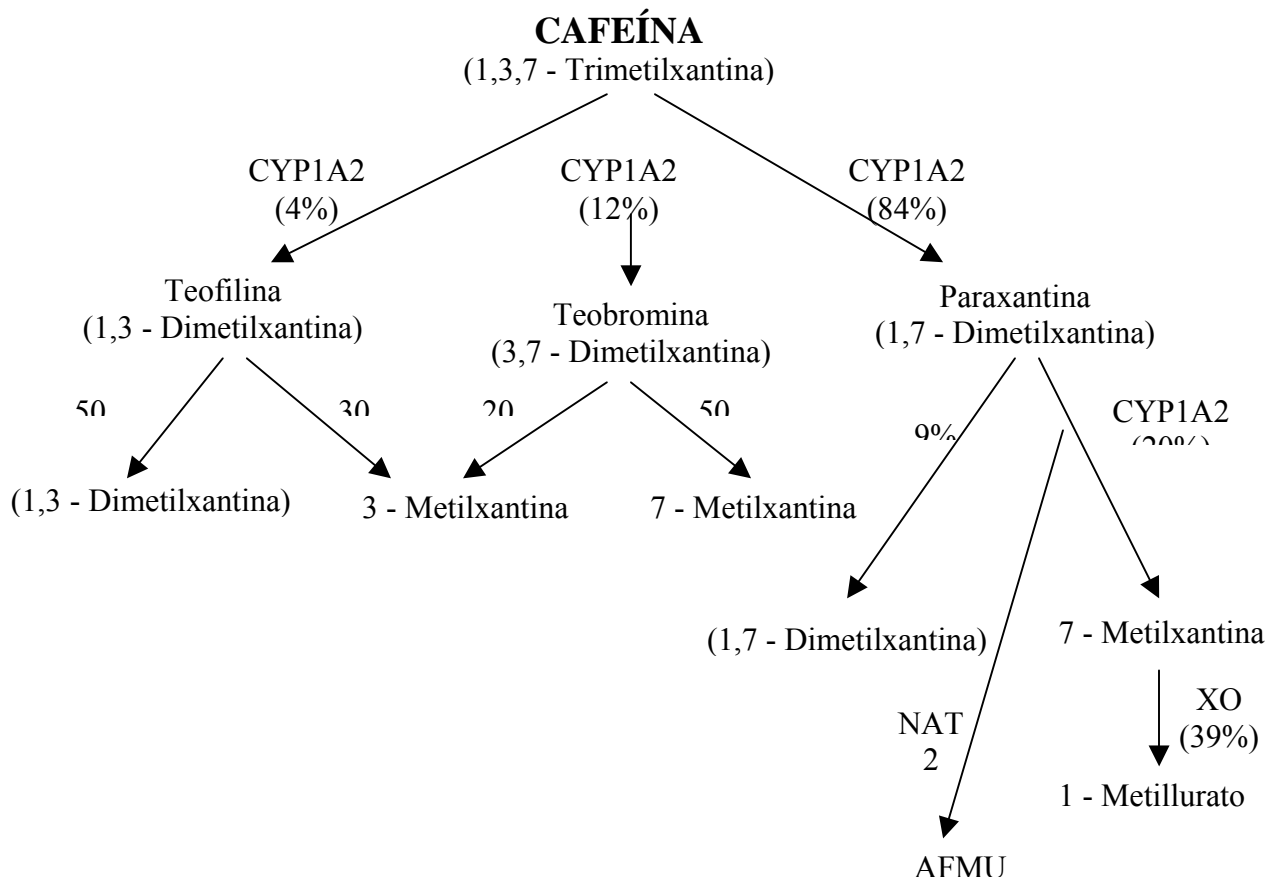


Figura 2.2 - Metabolismo da cafeína em humanos. Os números entre os parênteses são os percentuais de composto metabolizado (CYP 1A2 – citocromo P450; NAT2 – N-acetiltransferase; XO – xantina oxidase; AFMU – 5-acetilamina-6-formilamina-3-metiluracil) (ALTIMARI *et al.*, 2005).

A segunda teoria pressupõe o efeito direto da cafeína sobre co-produtos do músculo esquelético. As possibilidades incluem: alteração de íons, particularmente sódio e potássio; inibição da fosfodiesterase, possibilitando um aumento na concentração de adenosina monofosfato cíclica; efeito direto sobre a regulação metabólica de enzimas semelhantes às fosforilases; e aumento na mobilização de cálcio através do retículo sarcoplasmático, o qual contribui para a potencialização da contração muscular. A terceira teoria diz respeito ao aumento na oxidação das gorduras e redução na oxidação de carboidratos. Acredita-se que a cafeína gera um aumento na mobilização dos ácidos graxos livres dos tecidos e/ou nos estoques intramusculares, aumentando a oxidação da gordura muscular e reduzindo a oxidação de carboidratos (ALTIMARI *et al.*, 2005).

2.5 - Possíveis efeitos colaterais da cafeína

Os efeitos colaterais causados pela ingestão de cafeína ocorrem em maior proporção em pessoas susceptíveis e que utilizam esta substância em excesso. Fisicamente, a cafeína pode prejudicar a estabilidade de membros superiores induzindo-os à trepidez e ao tremor, resultado da tensão muscular crônica. Altas doses de cafeína podem ainda induzir a insônia, o nervosismo, a irritabilidade, a ansiedade, as náuseas e o desconforto gastrointestinal (ALTIMARI *et al.*, 2001).

Os problemas estomacais podem ser agravados nos indivíduos que já apresentam tendência para gastrite ou úlcera, principalmente quando ingerida em jejum. Todas as possibilidades apresentadas anteriormente devem ser criteriosamente analisadas quando da opção de utilização desta substância, particularmente por parte de atletas, porquanto tais ocorrências podem comprometer o seu desempenho físico (ALTIMARI *et al.*, 2001).

2.6 - Extração da cafeína

Muitos métodos são utilizados para obtenção da cafeína a partir de produtos naturais. Em sua grande maioria utilizam solventes orgânicos imiscíveis em água, em geral, prejudiciais ao meio ambiente e ao ser humano. Outras técnicas utilizam solventes solúveis em água (álcoois), menos seletivos para o processo de extração. As etapas posteriores de purificação destes dois tipos de processos, para que o produto final esteja livre de contaminantes e possua um rendimento satisfatório, são onerosas e demoradas. Outro problema que estes métodos apresentam é a degradação térmica da cafeína devido às temperaturas alcançadas nos processos de extração e purificação (KOPCAK, 2003).

Um dos métodos de obtenção de cafeína é pela da descafeinação do café, onde se obtém um café com quantidades mínimas de cafeína e a cafeína extraída é purificada e comercializada. A origem do café descafeinado surgiu em estreito relacionamento com a descoberta da possibilidade do emprego da cafeína em medicamentos. Foi em 1900 que Ludwing Roselius decidiu colocar no mercado um café isento de cafeína, fundando em 1906, a empresa Kaffè H.A.G. (MAZZAFERA; CARVALHO, 1991).

O grande número de pesquisas voltadas ao processo de descafeinação do café surgiu devido aos problemas da perda do aroma, do sabor e da cor do café, ocasionada pela descafeinação. Ao mesmo tempo em que se procurava a melhoria tecnológica dos equipamentos usados no processo de descafeinação, deu-se também atenção aos solventes que deveriam ser empregados. Isso porque o uso de um extrator adequado poderia maximizar a retirada do alcalóide das sementes, como também minimizar a extração de substâncias indesejáveis que poderiam afetar a qualidade da bebida. Assim, o solvente deveria apresentar seletividade para a cafeína. Originalmente, o benzeno foi utilizado como solvente e depois, substituído por hidrocarbonetos contendo cloro, sendo os mais empregados o triclorometano e o diclorometano e atualmente também se utiliza a água para se extrair esta cafeína (MAZZAFERA; CARVALHO, 1991).

Os métodos convencionais de extração de alcalóides a partir de produtos naturais são baseados na extração sólido-líquido com a utilização de solventes orgânicos (KOPCAK, 2003). Segundo Mazzafera e Carvalho (1991), na extração utilizando solvente orgânico, o solvente é recuperado por destilação, e os resíduos concentrados contém 60% de cafeína e 40% de outros compostos, principalmente ceras, onde uma posterior purificação eleva a pureza a 99,9%.

Kopcak (2003) apresenta um procedimento para extração de alcalóide, onde o material vegetal é extraído em meio alcalino (NH_4OH), com solventes orgânicos como o acetato de etila, o benzeno e o hexano. Ao extrato obtido é adicionado, em seguida, uma solução de ácido clorídrico diluído, formando duas fases (uma fase orgânica e uma fase aquosa). O alcalóide forma um sal de cloro na fase aquosa e é separado dos demais componentes do extrato, que permanece na fase orgânica. Uma base (NH_4OH) é adicionada a fim de precipitar os alcalóides na fase aquosa. Para alcançar um maior grau de pureza, o precipitado obtido pode ser dissolvido novamente em um outro solvente orgânico imiscível na água (clorofórmio), cristalizando o alcalóide pela evaporação do solvente (SALDAÑA *et al.*, 1997). A principal vantagem da extração utilizando solvente orgânico é a seletividade com a cafeína.

Na extração utilizando água, o material a ser extraído entra em contato com a água, e extraída a cafeína, a solução obtida é misturada com o solvente orgânico, que retira o alcalóide, o qual é recuperado por destilação do solvente. As vantagens da extração utilizando

a água como agente extrator, se deve ao fato de se obterem grandes taxas de extração, eliminação de ceras insolúveis e obtenção de uma cafeína mais pura. A maior desvantagem, no entanto, é o fato de que muitas substâncias importantes para o desenvolvimento do aroma e sabor são solúveis em água, precisando ser recuperadas no final do processo (SALDAÑA *et al.*, 2000).

Assim, os solventes orgânicos têm preferência, sendo que dos muitos testados nenhum teve melhor seletividade do que o diclorometano. Outra importante vantagem no emprego deste solvente é o custo da instalação da indústria de descafeinação. Processos que empregam água, outros solventes orgânicos e CO₂ supercrítico, possuem instalação mais onerosa do que a do diclorometano (SALDAÑA *et al.*, 2000).

Entretanto, o diclorometano pode ter toxicidade acumulativa, gerando polêmica sobre o seu emprego devido ao resíduo remanescente no produto final descafeinado. Segundo a Associação Nacional do Café dos EUA, longo período de pesquisas com alimentação, bioquímica, farmacocinética e estudos epidemiológicos mostraram que o diclorometano residual no café descafeinado não oferece riscos a saúde humana, justificando o seu emprego em outras indústrias alimentícias. Em 1986, o Departamento de Saúde e Serviços Sociais dos EUA confirmou os resultados obtidos pela Associação Nacional do Café em suas pesquisas (MAZZAFERA; CARVALHO, 1991).

O processo que utiliza CO₂ supercrítico tem sido considerado alternativa para o problema do resíduo de solvente. É o processo mais seletivo para remover apenas a cafeína do café, e não as substâncias que lhe conferem o seu paladar característico, quando é efetuado nos grãos de café verdes (SALDAÑA *et al.*, 2000). O CO₂ supercrítico não afeta os hidratos de carbono (açúcares) nem os peptídeos (proteínas) que durante a etapa de torrefação são convertidos nos vários compostos responsáveis pelo sabor e aroma do café (SALDAÑA *et al.*, 2007). Este processo foi descoberto e desenvolvido por Kurt Zosel, um cientista do Max Planck Institute, na Alemanha. Foi patenteado no início dos anos 70 e licenciado à Café HAG e General Foods. Desde então, inúmeras patentes foram registradas (RAMALAKSHMI; RAGHAVAN, 1999)

As suas vantagens com relação aos solventes convencionais, faz com que o CO₂ seja usado na indústria alimentícia para que sejam, efetuadas boas extrações, e para que sejam obtidos excelentes produtos finais. No Brasil, o consumo de café descafeinado é praticamente

nulo e, apesar de poucas indústrias o produzirem, ele é exportado integralmente (MAZZAFERA; CARVALHO, 1991).

A cafeína obtida na descafeinação possibilita o retorno dos custos de investimentos do processo, sendo comercializada para indústrias farmacêuticas e produtoras de bebidas cola. A principal fonte de cafeína comercial tem sido a metilação da teobromina do cacau, posicionando-se, em seguida, a extração das sementes do café. Da cafeína produzida por estas duas vias, 66,7 a 75% é utilizada nas indústrias de bebida cola (MAZZAFERA; CARVALHO, 1991).

Em 1945, os EUA produziram 328 t de cafeína e importaram 136 t. Em 1969, esse país importou 907 t e produziu o mesmo volume. Para 1945, o preço do quilograma de cafeína variou de US\$8,27 a US\$15,43, em 1969 o preço era de US\$4,63 e em 1977, de US\$6,83, sendo o valor do produto determinado pela demanda e pela produção sintética (MAZZAFERA; CARVALHO, 1991).

De janeiro de 1985 a janeiro de 1987, firmas importadoras, produtoras de fármacos e de alimentos instaladas no Brasil, importaram da Republica Federal da Alemanha, México, China, Dinamarca, Reino Unido, EUA, Suíça e Países Baixos, um total de US\$ 3,6 milhões em cafeína pura, sendo o primeiro país citado o principal fornecedor, abastecendo 66% do mercado (MAZZAFERA; CARVALHO, 1991).

CAPÍTULO 3

A CASCA DE CAFÉ

O processamento do café dá origem a um volume elevado de resíduos, principalmente da casca de café, cuja utilização tem sido objeto de vários estudos (VILELA *et al.*, 2001). A preocupação com o destino das cascas de café gerado no beneficiamento do café não existia em décadas passadas, como por exemplo de 1930 a 1943, quando 77 milhões de sacas de café verde foram simplesmente destruídas por queima, lançamento ao mar e em aterros. Mas, atualmente, a preocupação com problemas ambientais, tem levado a um aumento do interesse sobre a destinação dos resíduos gerados no processamento agroindustrial do café, e um maior conhecimento da composição destes resíduos, resultantes de trabalhos científicos, tem possibilitado a ampliação do leque de aplicações econômicas (VEGRO; CARVALHO, 1994).

A casca (epicarpo) é um dos componentes do fruto do café, formado pelo grão (endosperma), pergaminho (endocarpo) e mucilagem (mesocarpo) como mostrado na Figura 3.1 (VILELA *et al.*, 2001).

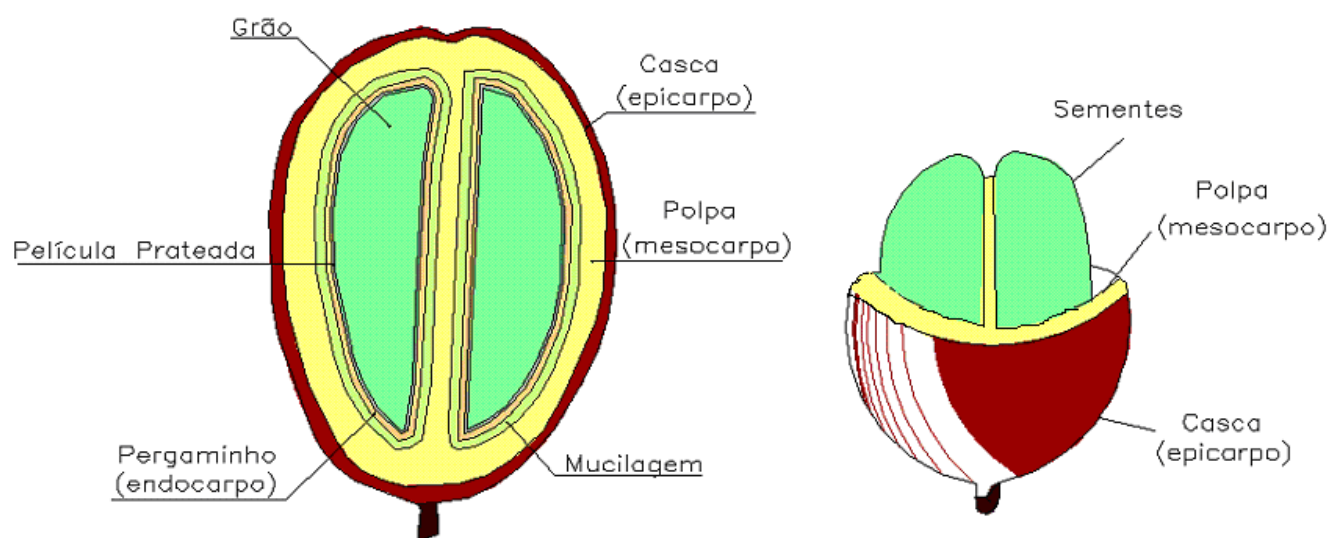


Figura 3.1 – Partes do fruto do café.

Na Figura 3.2 são representados os processamentos de café (via seca e em via úmida) indicando-se a geração de cascas.

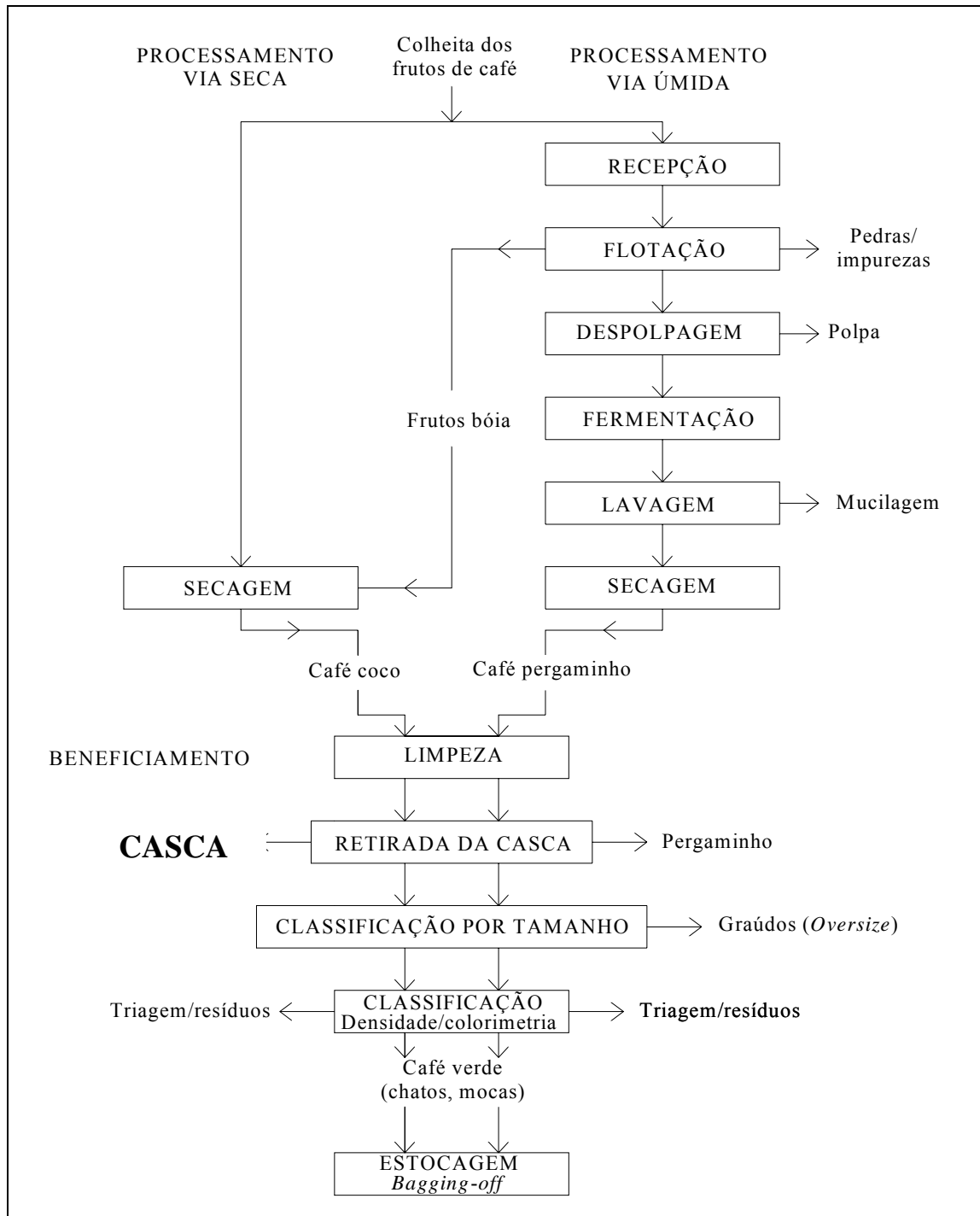


Figura 3.2 - Etapas de processamento do café, em via seca e úmida (SFREDO, 2006)

No Brasil, a forma mais comum de processamento do café ocorre por via seca (fruto de café seco ao sol ou em pré secadores e secadores industriais). A produção de resíduos

distribui-se de julho a dezembro, sendo sua maior concentração (75%) nos quatro primeiros meses de beneficiamento (CARVALHO, 1992).

Em países da América Central, México, Colômbia, Quênia e África do Sul, o café-cereja é preparado por via úmida (VILELA *et al.*, 2001), sendo despulpado antes da secagem, resultando em resíduos (Figura 3.3).

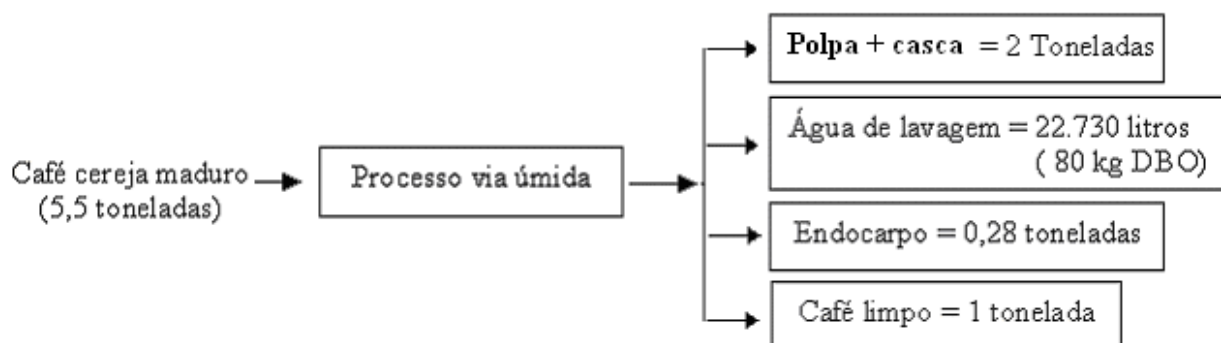


Figura 3.3 - Esquema industrial do processamento do café (YOSHIDA, 2005)

3.1 - Composição da casca de café

A casca de café é rica em nutrientes e compostos orgânicos, além de conter compostos como cafeína, taninos e polifenóis (PANDEY *et al.*, 2000). O valor nutritivo e a composição da casca de café varia com uma série de fatores, os quais determinam controvérsias ou discrepâncias nos valores de sua composição química. Barcelos e Pérez (2001) obtiveram resultados de análises químicas que mostram que amostras de casca de café dos cultivares Catuaí, Rubi e Mundo Novo contém em média 88,37% de matéria seca, 37,26% de celulose e 24,98% de hemicelulose e que estes valores não variam com o armazenamento. Na Tabela 3.1, apresentam-se as quantidades percentuais de constituintes na casca de café.

Segundo Brand *et al.* (2000), as análises realizadas em amostras de casca de café cedidas pela empresa Café Damasco situada na cidade de Curitiba – PR, contém os seguintes percentuais mássicos: 11,98% de umidade, 1,5% de lipídios, 31,86% de fibras, 6,03% de cinzas, 26,5% de açúcares totais, 6,8% de proteína (total N x 6,25), 4,8% de proteína, 1,2% de cafeína e 9,3% de taninos. Os dados da literatura não são consistentes, por exemplo, o percentual de taninos obtido por Brand (2000), são bastante diferentes dos obtidos por Ribeiro

Filho et al. (2000). Esta diferença se deve ao fato do uso de diferentes variedades entre os pesquisadores.

Tabela 3.1 - Composição da casca de café, dos cultivares Catuaí, Rubi e Mundo Novo (RIBEIRO FILHO *et al.*, 2000).

Nutrientes	Quantidades (%)
Matéria seca	84,2 - 92,8
Proteína Bruta	7,25 - 11,7
Fibra bruta	17,7 - 21,0
Fibra em detergente neutro	34,5 - 70,0
Fibra em detergente ácido	30,4 - 55,14
Extrato etéreo	1,4 - 6,0
Extrato não nitrogenado	43,0 - 44,0
Celulose	14,7 - 42,0
Cálcio	0,03 - 0,5
Potássio	0,03 - 0,16
Matéria mineral	6,5 - 7,8
Cafeína	0,48 - 1,31
Taninos	1,31 - 2,97
Lignina	9,3 - 13,56
Hemicelulose	4,3 - 15,37

3.2 - Utilização da casca de café

Enquanto a casca de café é considerada, pela maioria dos países, um resíduo sem utilidade, no Yemen elas são valorizadas. Yemen é o único país a importar cascas de café, e é o único país onde a casca possui maior valor econômico que o grão de café. A população deste país utiliza a casca de café para a produção de uma variedade de chá. A bebida é conhecida como “earthy herb” e a população do Yemen refere-se a esta bebida como “qahwa” (VARISCO, 1997).

Atualmente a maioria das pesquisas relacionadas ao aproveitamento da casca de café está sendo desenvolvida no Brasil. O uso dos resíduos agro-industriais gerados pela produção do café na alimentação de animais vem sendo estudado há alguns anos, principalmente com o objetivo de reduzir o custo de produção dos animais (GARCIA *et al.*, 2000; BARCELOS e

PEREZ, 2001; VILELA, 2001; SOUZA *et al.*, 2004; LEITÃO *et al.*, 2005). Esses estudos têm mostrado ser possível a utilização destes materiais, de forma controlada, na alimentação de ruminantes. Segundo Barcelos e Perez (2001), a casca de café pode ser classificada como alimento volumoso de qualidade média e no Brasil, esta casca tem sido usada na alimentação de bovinos principalmente nas regiões cafeeiras onde ela existe em grandes quantidades.

A casca do café é um resíduo que apresenta grande potencial de utilização. Vegro e Carvalho (1994) verificaram que a casca do café é um combustível economicamente interessante com um poder calorífico de 3.500 kcal/kg. Em 2005, Melo et al. realizaram uma pesquisa para avaliar a viabilidade energética da casca de café como complemento da lenha, e de acordo com os resultados obtidos, concluíram que a casca de café pode contribuir para a redução dos gastos com combustíveis utilizados no aquecimento de ar para secagem.

Por possuir muitos nutrientes que podem ser absorvidos pelas plantas, como mostrado na Tabela 3.2, a casca de café pode ser utilizada como adubo orgânico, adicionadas diretamente ao solo ou mediante compostagem (GARCIA *et al.*, 2000).

Tabela 3.2 - Quantidade de nutrientes por tonelada de casca de café (BARCELOS; PEREZ, 2001).

Nutrientes	Quantidade (kg)
Nitrogênio	17,5
Fósforo	1,4
Potássio	37,4
Cálcio	4,2
Magnésio	1,2
Enxofre	1,5

A casca do café ainda pode ter usos alternativos, em alguns casos, em fase experimental (VEGRO; CARVALHO, 2000):

a) Aguardente e álcool anidro: É possível se obter aguardente dentro de padrões comerciais a partir da casca de café cereja na proporção de 3,2 litros para cada 765 litros de café cereja ou 2,1 litros por saca beneficiada. Na obtenção de 1 litro de álcool são necessários 3 litros de aguardente. Com o álcool prepara-se licores e perfumes. Esses rendimentos podem ser

significativamente melhorados caso a casca de café cereja passe por etapa prévia de prensagem;

b) Gás metano: A adição em biodigestor de uma mistura de 30 kg casca, onde está aderida a polpa do café, parcialmente decomposta com 18 litros de água e 2 kg de esterco gera cerca de 670 litros de gás. O gás metano pode ter diversas utilizações desde a movimentação de motores elétricos até o aquecimento de água;

c) Vinagre: O conteúdo de açúcares da casca onde está aderida a polpa do café permite sua utilização em fermentações acéticas que resultam em um tipo de vinagre claro, com aroma de pêra e paladar que lembra "whisky" envelhecido;

d) Baterias elétricas: A casca moída pode ser utilizada na confecção de baterias elétricas para rádios, telefones e campainhas, não se dispondo de maiores informações sobre as características elétricas das mesmas;

e) Papel: A mistura de papel branco reciclado com cascas e borra de café (como corante) permite a obtenção de um tipo de papel para fins mais nobres (agendas, cartões, papéis especiais para presentes);

f) Óleo essencial: Obtido a partir do grão de café beneficiado, o óleo pode ser utilizado como veículo aromatizante, desde que o produto seja estabilizado e protegido da oxidação, por técnicas como a microencapsulação.

CAPÍTULO 4

TÉCNICAS DE PURIFICAÇÃO

4.1. - Adsorção

O estudo particular da físico-química das superfícies é extremamente importante para o avanço e aplicação nas mais diversas áreas de pesquisa e de tecnologia. O fenômeno denominado adsorção tem sido cada vez mais estudado com o objetivo de analisar as interações entre partículas e superfície, principalmente no que se refere às ligações químicas. A descoberta do fenômeno da adsorção, tal como é entendida hoje, é atribuída a Scheele que em 1773 descreveu experiências com gases expostos ao carvão. Em 1777, Fontana divulgou uma experiência na qual carvão rubro era mergulhado em mercúrio e forçado a subir por um tubo invertido contendo gás, quando grande parte do gás desaparecia. No campo das soluções, por volta de 1785, Lowitz observou que o carvão poderia descolorir alguns líquidos. Alguns anos mais tarde, o carvão de madeira foi empregado em usinas para clarificar o açúcar, sendo que em 1808 seu uso já estava estendido à indústria de açúcar de beterraba (DIAS, 1998).

Adsorção é a adesão de moléculas de um fluido (gás ou líquido), que pode ser um gás ou um líquido, à superfície de um sólido. A região que encerra estas duas superfícies é denominada de interface e é nessa região que ocorre a adsorção. A fase que adsorve é denominada adsorvente, a substância que é adsorvida é denominada adsorbato, e o íon ou molécula em solução que tem o potencial de ser adsorvido é denominado adsorvito (MOREIRA, 2004).

Os processos de adsorção que utilizam adsorventes sólidos têm grande importância ambiental, visto que os adsorventes removem eficazmente poluentes de correntes líquidas ou gasosas. Devido ao alto grau de purificação que pode ser alcançado, esse processo geralmente é utilizado no final de uma seqüência de tratamento.

4.1.1 - Tipos de adsorção

Quando o processo de adsorção envolve apenas forças de Van der Waals, não há alteração química das moléculas adsorvidas, e a energia de adsorção é pequena (de mesma ordem de grandeza do calor de condensação); tem-se, a adsorção física ou fisissorção. Eventualmente podem-se estabelecer-se ligações químicas, formando-se um composto químico de superfície, ou complexo de superfície, e a energia de adsorção é de mesma ordem de grandeza da energia envolvida em uma reação; tem-se a adsorção química ou quimissorção (DIAS, 1998).

Assim torna-se necessário distinguir adsorção física, que envolve forças intermoleculares relativamente fracas e adsorção química em que ocorrem ligações químicas entre a molécula do adsorbato e a superfície do adsorvente. A fisissorção distingue-se da quimissorção pelos critérios:

1 - a adsorção física não envolve transferência ou compartilhamento de elétrons, mantendo sempre, desta forma, a individualidade das espécies que interagem. As interações são totalmente reversíveis, possibilitando que ocorra a dessorção à mesma temperatura, apesar do processo ser lento por causa dos efeitos da difusão. A quimissorção envolve reação química e é irreversível (DIAS, 1998);

2 – adsorção física não possui sítios específicos. As moléculas adsorvidas estão livres para cobrir a superfície toda, possibilitando medidas de área de superfície de adsorventes sólidos. Em contraste, na quimissorção os sítios são específicos, ou seja, moléculas quimissorvidas estão fixadas em sítios específicos (DIAS, 1998);

3 – o calor de adsorção física é baixo, se comparado ao da quimissorção. O patamar para adsorção física pode ser maior que 83,736 kJ/mol para adsorção em adsorventes com poros muito estreitos. A quimissorção é caracterizada, principalmente, por grandes potenciais de interação que conduzem a altos calores de adsorção que se aproximam do valor de ligações químicas. Isso confirma que a quimissorção envolve transferência de elétrons e a formação de verdadeira ligação química entre o adsorbato e a superfície sólida. Como a quimissorção envolve ligação química, frequentemente ocorre a temperaturas mais elevadas e usualmente está associada com a energia de ativação (DIAS, 1998). A Tabela 4.1 mostra as principais diferenças entre os dois tipos de adsorção.

Tabela 4.1 - Principais diferenças entre adsorção física e química (TEIXEIRA *et al.*, 2001)

Adsorção Física	Adsorção Química
➤ Causada por forças de Van der Waals	➤ Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
➤ Não há transferência de elétrons	➤ Há transferência de elétrons
➤ Calor de adsorção: 2 - 6 kcal/mol	➤ Calor de adsorção: 10 - 200 kcal/mol
➤ Fenômeno geral para qualquer espécie	➤ Fenômeno específico e seletivo
➤ A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	➤ Camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção
➤ Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica	➤ Somente há formação de monocamadas
➤ Acontece somente abaixo da temperatura crítica	➤ Acontece também a altas temperaturas
➤ Adsorvente quase não é afetado	➤ Adsorvente altamente modificado na superfície

4.1.2 - Adsorção na interfase líquido-sólido.

As partículas presentes em uma fase líquida podem mover-se, com certa facilidade, através de distâncias mais ou menos longas, o mesmo não ocorrendo em uma fase sólida. Além disso, ao contrário das superfícies líquidas, as superfícies sólidas não se contraem.

Para uma interfase sólido-líquido constituída por um líquido ocorre uma certa orientação das mesmas. Em conseqüência, a estrutura na interfase e no interior da fase líquida torna-se diferente. A concentração das moléculas de líquido na interfase é, portanto, diferente da concentração no interior do líquido. A quantidade de soluto adsorvido varia com a concentração na solução e pode ser obtida através das isotermas de adsorção (DIAS, 1998).

4.1.3 - Isotermas de adsorção

É importante ter uma descrição do estado de equilíbrio entre as duas fases que compõem o sistema de adsorção, de maneira a representar adequadamente um processo de

adsorção dinâmica. A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas, que mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (LOPES *et al.*, 2002). Assim, as isotermas de adsorção podem ser representadas por expressões matemáticas que relacionam a quantidade adsorvida em função da pressão ou da concentração, a uma determinada temperatura (UMPLEBY *et al.*, 2001).

Na adsorção, o pH, a temperatura e, principalmente, os tipos de adsorventes são parâmetros que influenciam na forma da isoterma. As isotermas podem, freqüentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorbato e as mais utilizadas no estudo da adsorção são as seguintes: de Langmuir, Freundlich, Henry, Temkin, Giles e Brunauer, Emmett e de Teller (BET). As isotermas de Langmuir e de Freundlich serão mais bem detalhadas uma vez que são as mais utilizadas na modelagem da adsorção (MOREIRA, 2004).

4.1.3.1 - Isotermas de Langmuir e Freundlich

Apresentada em 1916 por Irving Langmuir, em uma teoria que admite que as forças que atuam na adsorção são similares, em natureza, àquelas que envolvem combinações química e que as superfícies onde ocorre a adsorção são energeticamente homogêneas (MOREIRA, 2004). O modelo baseia-se nas seguintes hipóteses:

- a superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e independente da extensão de cobertura da superfície;
- o calor de adsorção é o mesmo para todos os sítios e não depende da fração de sítios ocupados;
- a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto;
- a adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorbente (SPINELLI *et al.*, 2005). Esta forma de isoterma é expressa de acordo com a equação 4.1 (CUSSLER; BELTER, 1988).

$$q = \frac{Q \cdot y}{K + y} \quad (4.1)$$

Sendo:

q a quantidade de soluto adsorvido por quantidade de adsorvente;

y a concentração de soluto na solução;

Q e K são constantes que podem ser determinadas experimentalmente.

Já a expressão empírica proposta por Freundlich, partiu da necessidade de ajustar dados experimentais que não obedeciam a expressão proposta por Langmuir. A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente, à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, o modelo pode ser derivado teoricamente ao se considerar que o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da superfície coberta pelo soluto, é devido à heterogeneidade da superfície (ALLEONI *et al.*, 1998).

Assim como a isoterma de Langmuir, algumas limitações também são impostas à equação de Freundlich, tais como:

- Não há associação ou dissociação das moléculas depois que são adsorvidas pela superfície;
- Ausência completa de quimiossorção;

Para que a isoterma de Freundlich seja válida, o processo de adsorção deve ser puramente físico (CUSSLER; BELTER, 1988). A isoterma de Freundlich é expressa pela seguinte equação:

$$q = k \cdot y^n \quad (4.2)$$

Sendo:

k e n constantes determinadas experimentalmente;

q a quantidade de soluto adsorvido por quantidade de adsorvente;

y a concentração de soluto na solução;

A isoterma de Freundlich é muito utilizada no estudo da adsorção de micropoluentes em carvão ativado em estações de tratamento de água de abastecimento urbano.

4.1.3.2 - Formas das isotermas

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje, porém, todas são variações de seis tipos principais. Os cinco primeiros tipos foram primeiramente sugeridos por Brunauer em 1938, sendo o sexto tipo proposto posteriormente (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

A Figura 4.1 apresenta os seis tipos de isotermas. A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorbato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção de um gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

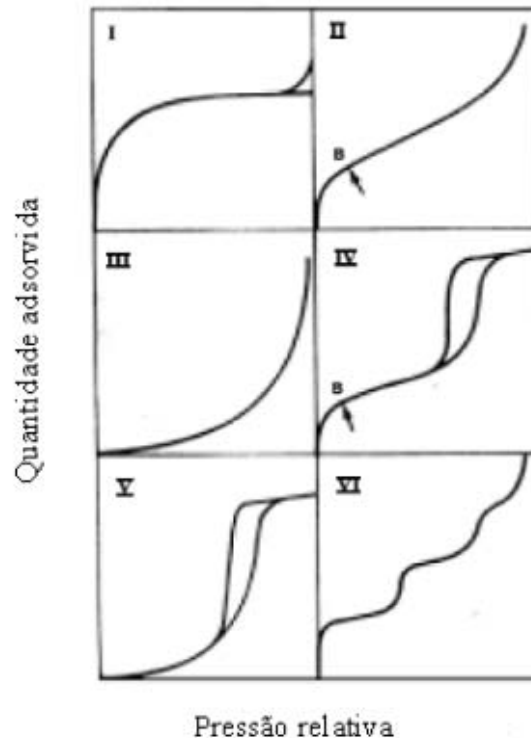


Figura 4.1 - Tipos de isotermas (GREGG; SING, 1981).

Pode-se perceber que o tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. De acordo com as curvas conhecidas, foi estabelecida uma

classificação dos poros em função de seu diâmetro, como mostra a Tabela. 4.2, já que este é seu principal parâmetro dimensional.

Na Figura 4.1 pode-se observar o fenômeno da histerese entre os processos de adsorção e dessorção. A isoterma do tipo IV nada mais é do que a isoterma do tipo II com o fenômeno de histerese, que será mais pronunciado quanto maior for a dispersão de tamanhos de poro. A ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos de poro podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção (GREGG; SING, 1981).

Para sólidos microporosos, a isoterma do tipo I mostra um ramo quase vertical na primeira região da curva. Isto se deve à grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que 0,002 μm . Após o preenchimento dos microporos, que acontece em ordem crescente de tamanho, praticamente não há outras regiões onde a adsorção seja significativa (DIAS, 1998).

Tabela 4.2 - Classificação dos poros segundo seu diâmetro (GREGG; SING, 1981).

Classificação	Diâmetro (μm)
Microporo	$\phi < 0,002$
Mesoporo	$0,002 \leq \phi < 0,05$
Macroporo	$\phi \geq 0,05$

A isoterma do tipo II, originada a partir da adsorção em um sólido não poroso, mostra um aumento rápido da quantidade de gás adsorvida para valores baixos de pressão relativa. Este comportamento se deve à forte interação das primeiras moléculas de gás com os sítios mais ativos do sólido. Após o preenchimento desses sítios, o gás passa a interagir com os de mais baixa energia. Isso pode ser visualizado pela menor inclinação da região central da isoterma. Na região final da curva ocorre um aumento rápido da quantidade de gás adsorvida em função da pressão relativa. Isso se deve ao início da formação de camadas múltiplas e posterior condensação. Informações sobre a área do sólido são extraídas a partir da primeira região da curva, ou seja, da região onde se tem a formação de uma monocamada (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

4.1.4 - Carvão ativado

O carvão ativado é o adsorvente mais amplamente utilizado na atualidade (PERUZZO, 2003). A denominação carvão ativado ou carvão ativo é dada a vários materiais carbonosos com grande capacidade de adsorção. Podem ser preparados em laboratório, de modo a apresentar grau, porosidade e área superficial expressivos, a partir da combustão de um grande número de materiais como, por exemplo, madeiras (material mais utilizado atualmente), ossos, carvão betuminoso, cascas de coco, cereais (DIAS, 1998).

A princípio, qualquer material com alto teor de carbono, denominado de agente precursor pode ser transformado em carvão ativado. Atualmente são investigados como agente precursor, caroços e cascas de olivas, de cerejas, damasco e pêssigo. Em torno de 1/3 da produção de carvão ativado é de origem vegetal, sendo esta razão maior nos Estados Unidos da América e na Europa (DIAS, 1998).

Apesar de muitos materiais possuírem propriedades adsorptivas, o carvão ativado é o mais importante pelo fato de ser aplicável a usos diversificados, o que lhe confere facilidade e flexibilidade de manuseio, acompanhadas de eficiência praticamente universal e baixo custo, sendo que suas propriedades adsorptivas são conhecidas e estudadas muito antes do termo carvão ativado ser aplicado (DIAS, 1998). O carvão ativado possui uma estrutura de poros bem desenvolvida e sua alta capacidade de adsorção está associada principalmente com a distribuição do tamanho dos poros, área superficial e volume de poros. A Figura 4.2 apresenta a estrutura do carvão ativado.

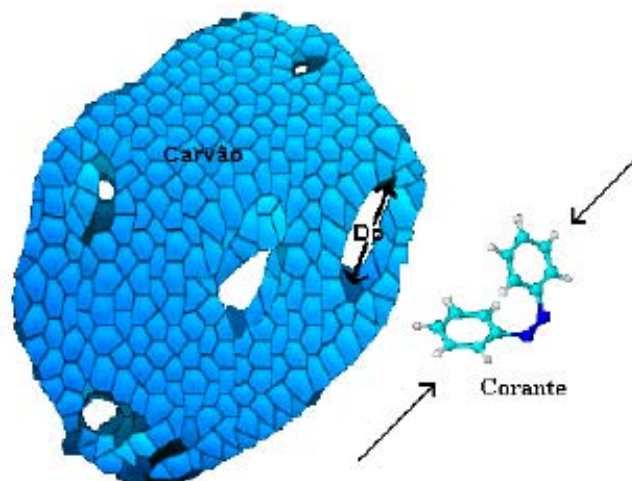


Figura 4.2 - Estrutura do carvão ativado (PERUZZO, 2003)

Este material é utilizado com frequência em processos de purificação, desodorização, descolorização, desintoxicação e separação. Entre as aplicações industriais do carvão ativado, podem-se citar: proteção de instrumentos científicos, purificação de ar e água, remoção de enxofre de gás de síntese (nos processos de destilação de petróleo) e remoção de vapores tóxicos (PERUZZO, 2003).

A eficiência do adsorvente depende de sua área de superfície acessível, presença de centros ativos superficiais, além do volume dos poros. Os carvões ativos apresentam áreas de 800 a 1500 m²/g, o que se consegue às custas de uma estrutura porosa bem desenvolvida, que na verdade são lacunas existentes no esqueleto estrutural, que possuem tamanho uniforme apropriado para a adsorção de determinadas moléculas ou íons. Esta estrutura porosa é a característica mais importante do carvão ativado e é influenciada pelo tamanho inicial do material carbonoso, pelo tipo de matéria-prima e pelas condições de manufatura e ativação (DIAS,1998).

A estrutura porosa total de um carvão ativado é formada por poros de vários tamanhos, apesar de que por questões práticas, são classificados em três grupos, conforme seus tamanhos como mostrada na Tabela 4.2. Estes grupos podem ser representados conforme Figura 4.3 (DIAS, 1998).

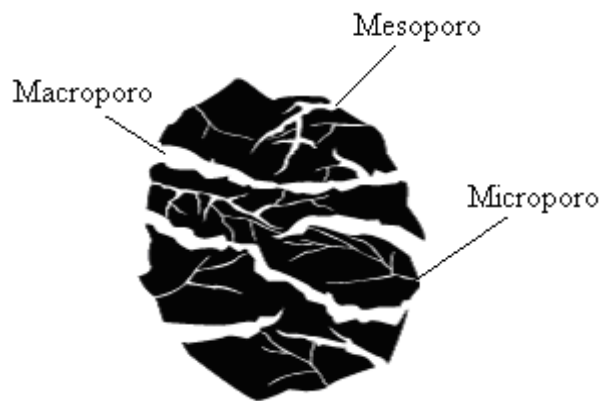


Figura 4.3 - Porosidade do carvão ativado (DIAS,1998)

A base desta classificação por diâmetros de poros é que cada grupo corresponde a um comportamento característico na adsorção, que se manifesta na isoterma correspondente, podendo ser dos tipos que estão apresentados na Figura 4.1.

Os macroporos de um carvão ativado agem como transportadores aos poros, capacitando as moléculas do adsorbato a acessarem os poros menores situados no interior da partícula do carvão. Os microporos constituem a maior parte da superfície interna e, conseqüentemente, o processo de adsorção acontece dentro deles, sendo que 90% da área superficial total de um carvão ativado corresponde aos microporos (DIAS, 1998).

O carvão ativado é um material de estruturas cristalinas semelhantes às do grafite, porém em dimensões reduzidas. A ordenação do carbono na unidade microcristalina é semelhante a do grafite puro com camadas quase que paralelas, de anéis hexagonais regulares de aproximadamente 0,335 nm de distância. A distância C-C em cada camada é em torno de 0,142 nm (DIAS, 1998).

O carvão ativado tem unidades grafíticas, que sofre variação de orientação e curvatura. A dimensão destas unidades varia, mas há em geral, cerca de 3 ou 4 camadas de grafite com espaços de intercadas entre 0,344 a 0,365 nm. O comprimento microcristalino é da ordem de 10 nm. Em termos de orientação, essas unidades estão arranjadas com fortes ligações cruzadas e estão esquematizadas na Figura 4.4. Essa região é desordenada e composta de uma rede de hexágonos de carbono (DIAS,1998).

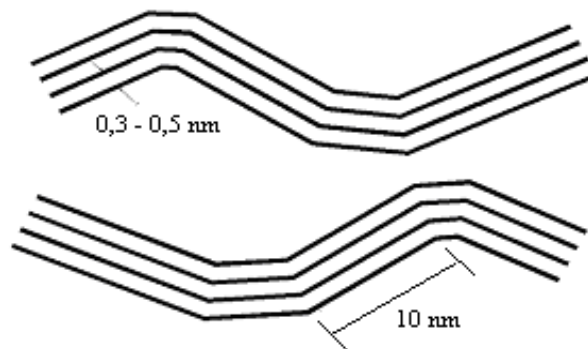


Figura 4.4 – Representação de uma unidade microcristalina de um carvão ativado.

4.2 - Extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido é uma técnica que se caracteriza pela transferência de um soluto solubilizado de um solvente para outro solvente e esta transferência é facilitada por agitação do sistema. Esta técnica é geralmente empregada em análise para se separar um soluto (ou solutos) de interesse de substâncias que interfiram na análise quantitativa final do

produto (FOUST, *et al.*, 1982). Os dois solventes devem ser imiscíveis e formar duas fases. No caso ideal, o componente a ser extraído é solúvel no solvente, e os outros componentes são insolúveis. Então o componente solúvel é o único componente transferido da mistura inicial para a fase do solvente. A mistura inicial, torna-se o refinado à medida que dela se extrai o soluto. A fase solvente transforma-se em extrato à medida que acolhe o soluto (HARRISON *et al.*, 2003).

A extração líquido-líquido também é denominada extração por solvente. A extração de um componente de uma solução homogênea se faz pela adição de um outro constituinte insolúvel, o solvente, no qual o componente desejado da solução, o soluto, é preferencialmente solúvel e neste solvente o soluto difunde-se com uma velocidade característica até que sejam atingidas as concentrações de equilíbrio em cada uma das fases. O processo também é empregado quando se quer afastar de uma substância as impurezas nela contidas (FOUST *et al.*, 1982).

A extração líquido-líquido é utilizada de muitas formas em química orgânica. Muitos produtos naturais orgânicos (substâncias químicas orgânicas existentes na natureza) estão presentes em tecidos animais e vegetais contendo alto teor de água. A extração desses tecidos com um solvente imiscível em água é útil para isolar esses produtos naturais. Como exemplo, podemos citar a cafeína, que pode ser extraída de uma solução aquosa agitando-a sucessivamente com várias porções de clorofórmio.

A extração líquido-líquido pode ser realizada de forma contínua ou descontínua. Se a substância for mais solúvel no solvente orgânico do que na água recorre-se ao método descontínuo. Caso contrário, utiliza-se o método contínuo. A escolha do solvente é feita a partir da facilidade de dissolução da substância e da facilidade com que se pode isolar o soluto extraído, isto é, do baixo ponto de fusão do solvente para sua posterior evaporação (FOUST *et al.*, 1982).

O princípio geral do processo de extração líquido-líquido é conhecido como Lei de distribuição. A distribuição de um soluto em equilíbrio com duas fases líquidas é definido como coeficiente de partição e pode ser representado de acordo com a Equação 4.1, onde y é a concentração de soluto no extrato e x é a concentração de soluto no refinado (HARRISON *et al.*, 2003).

$$K = \frac{y}{x} \quad (4.1)$$

Assim, para baixos volumes do solvente extrator, é desejável ter um valor de K tão grande quanto possível e para um coeficiente de partição próximo de zero significa que a extração não foi significativa.

CAPÍTULO 5

MATERIAIS MÉTODOS

A casca do café utilizada neste trabalho é o subproduto do café processado por SFREDO em 2005. As operações preliminares à obtenção da casca foram: colheita, secagem e descascamento do café coco. A colheita foi realizada por trabalhadores da lavoura de café pelo sistema de bateção, derrubando os frutos de café em um pano, colocado sob a árvore. Além dos frutos maduros também foram derrubados frutos verdes, secos e folhas, por isso foram recolhidos “a dedo” apenas os frutos maduros, desejando-se melhor qualidade do produto final. A espécie do café cereja colhido foi a *Coffea arábica*, variedade Catuai Vermelho.

Já, na etapa de secagem, os frutos maduros de café foram secos em um secador de bandejas vibradas com reciclo. Após a secagem, os frutos de café coco foram armazenados por um período de três meses, e posteriormente foram descascados em um descascador de café da marca Pinhalense modelo DRC-2. As cascas obtidas foram armazenadas em sacos de juta e utilizada neste trabalho. As principais etapas envolvidas neste trabalho podem ser representadas no fluxograma abaixo.

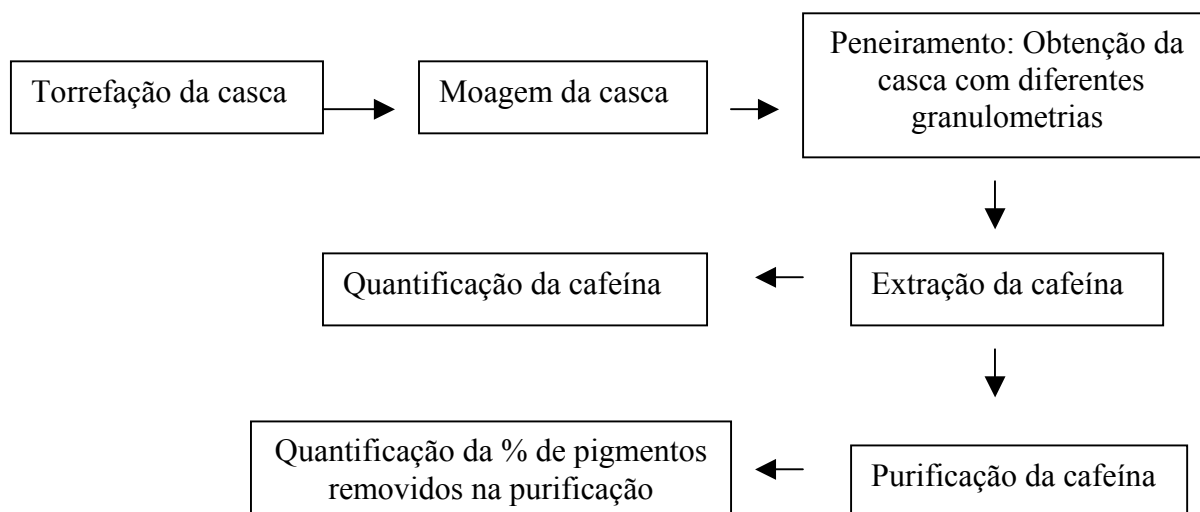


Figura 5.1 – Fluxograma do processo de extração e purificação da cafeína

5.1 - Torrefação e moagem da casca de café

A operação de torrefação foi realizada em um torrefador, apresentado na Figura 5.2, da marca MECAMAU, com dimensões de 1,25 m x 0,65 m x 0,59 m. A casca de café utilizada neste trabalho foi torrada para possibilitar a redução de tamanho, pois a casca in natura apresenta dificuldades na trituração para obtenção de cascas de café com diâmetros menores, devido ao alto teor de umidade e à presença de açúcares.

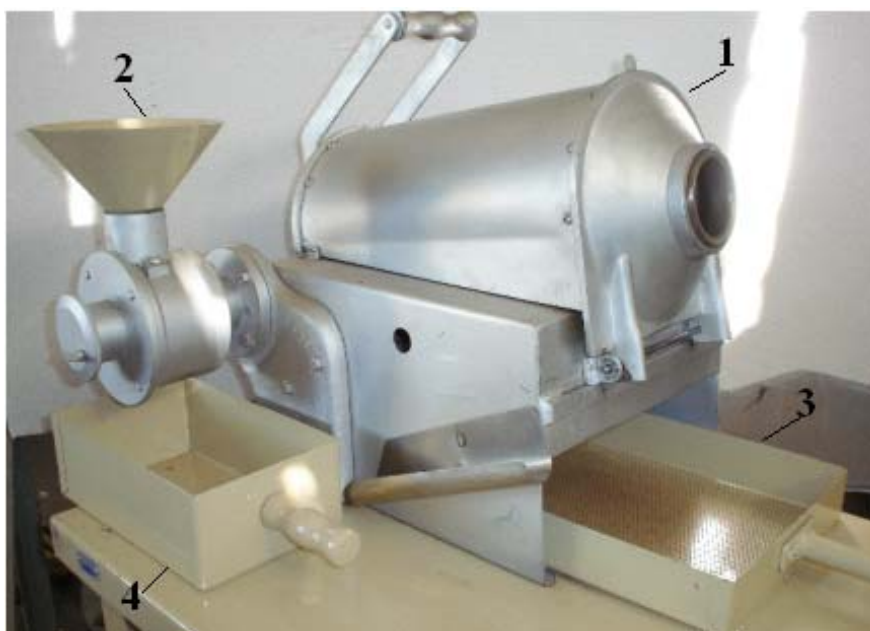


Figura 5.2 – Torrefador de café da marca Mecamau: 1: Cilindro rotativo; 2: Moinho; 3: Gaveta para coleta do material torrado; 4: Gaveta para coleta do material triturado.

O torrefador possui um motor (indução-gaiola) trifásico marca WEG de 0,33 HP ligado a um inversor de frequência WEG Série CFW-08, que permite alterar a rotação do cilindro de torrefação (YOSHIDA, 2005).

Para a torrefação, foram introduzidos 150 g de casca de café “in natura” da amostra retida na peneira da série TYLER número 4, no interior do cilindro rotativo (1). O cilindro do torrefador é perfurado longitudinalmente, na parte inferior, para permitir o aquecimento da casca de café in natura por uma chama de gás GLP (gás liquefeito de petróleo). A rotação do tambor para a torrefação da casca de café foi de 19 rpm, pois de acordo com os teste realizados por Yoshida (2005), a casca de café apresentou bom movimento em cascata quando o tambor operou nesta rotação.

Com o torrefador em operação, a alimentação da casca de café se iniciou quando a temperatura no interior da câmara atingiu 160°C. O tempo total requerido para a torra da casca foi de 5 minutos, pois com este tempo de torrefação se obtém uma casca de café torrada com um teor de cafeína em torno de 1,2%. O aumento do tempo de torrefação diminuía a quantidade de cafeína presente na casca, devido à volatilização da mesma, lembrando que a casca de café in natura possui um teor de cafeína em torno de 1,3% (YOSHIDA, 2005). A adição da casca de café no torrefador foi realizada com o auxílio de um recipiente de metal provido de um cabo, que facilita a inserção da casca de café no cilindro e evitava acidentes com o operador, como por exemplo, queimaduras. Foi inserido manualmente, no interior da câmara de torrefação, um termopar de cobre-constantan acoplado a um indicador de temperatura ECIL modelo Jotta Pj-lh, para permitir o acompanhamento da temperatura durante a etapa de torrefação. No momento em que a casca de café foi alimentada no torrefador, um cronômetro foi acionado para a quantificar o tempo de torrefação.

Após a torrefação, a casca de café foi moída no moinho (2) acoplado ao torrefador. A casca de café torrada foi adicionada ao cone de alimentação, triturada e recolhida na forma de pó, em uma gaveta retangular (4). A regulagem média do moinho permitia a obtenção da casca de café com diferentes granulometrias e, neste trabalho, utilizou-se a regulagem média do equipamento. Após a moagem, foi determinado o conteúdo de umidade da casca de café, colocando-se amostras em triplicata em estufa, a temperatura de 105°C por 48 horas. A amostra foi classificada em peneiras da série TYLER números 6, 8, 10, 12, 14, 16, 20, 32, 35, 48, com auxílio de um agitador magnético Produtest, para separação em diferentes granulométrias, com auxílio de um agitador magnético.

5.2 - Extração da cafeína com água

Para a realização das extrações de cafeína da casca de café torrada, utilizou-se um extrator de café do tipo Polti Espresso, mostrado na Figura 5, como extrator de solúveis.

O extrator, da marca Polti modelo Espresso 3000 da linha Aroma, é constituído por um reservatório de água (11), com capacidade de aproximadamente 1000 mL de água destilada (solvente). O reservatório é conectado a um sistema de pressurização de água, possibilitando a operação na pressão de $1,5 \times 10^6$ pascal (15 bar), para extração dos solúveis. A casca torrada e moída é adicionada em um filtro (18) e acoplada a um porta-filtro (17). O

porta-filtro por sua vez é conectado ao extrator na parte indicada pelo numero 9, por onde a água aquecida e pressurizada percola o leito de sólidos. O extrator possui, também, um aparador de gotas (14) e um interruptor de produção de café (4) que é acionado quando se deseja iniciar e interromper a extração.

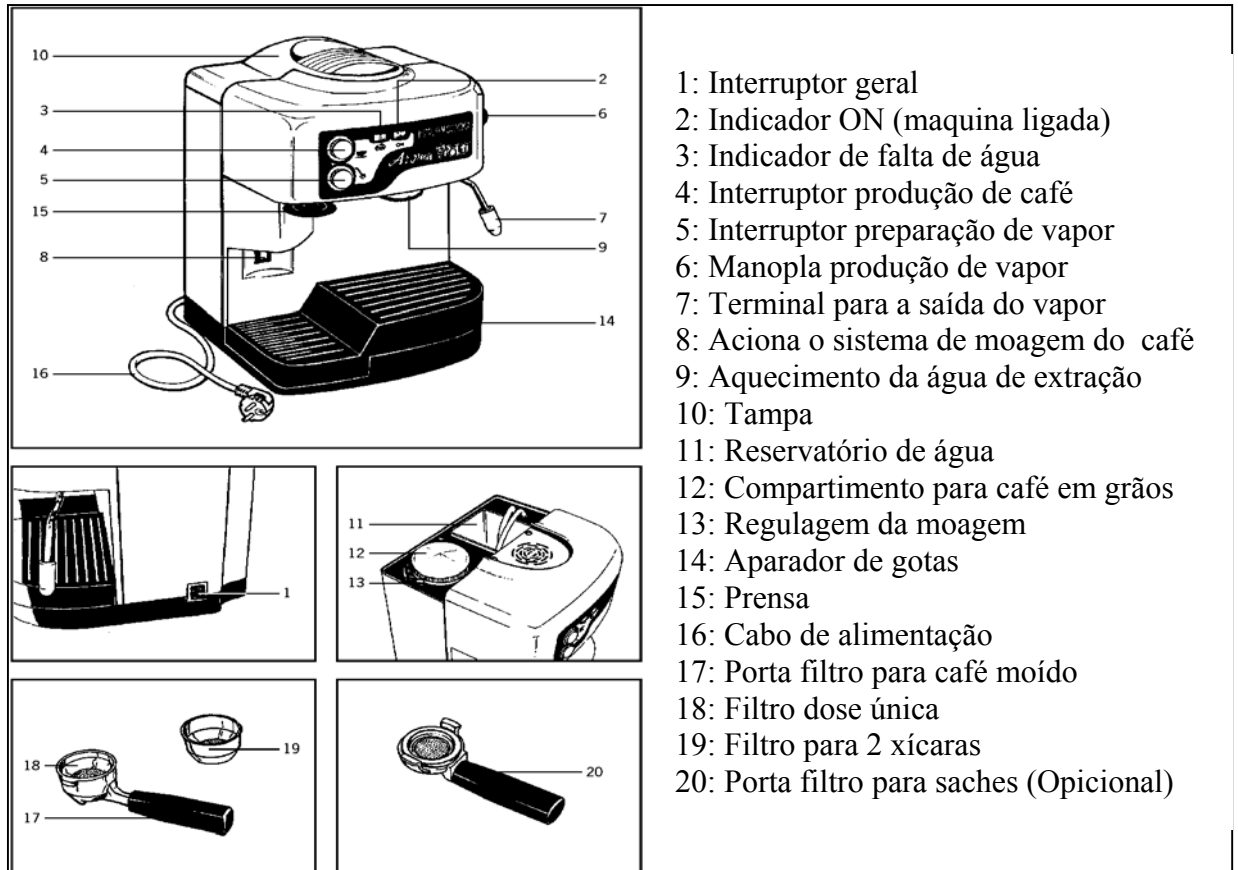


Figura 5.3 – Extrator de solúveis Polti modelo Espresso 3000.

Em todos os experimentos de extração, o interruptor foi acionado para dar inicio as extrações e então, com o auxilio de um cronômetro, determinava-se o tempo necessário para extrair o volume estipulado para cada extração. As extrações eram interrompidas quando o volume estipulado de cada extração era alcançado.

Inicialmente as extrações foram realizadas utilizando amostras de diferentes diâmetros, extraindo de cada uma apenas a quantidade de 50 mL, para verificar a influência da granulometria da casca de café na quantidade de cafeína extraída. Posteriormente foram feitas seis extrações de três amostras de diferentes diâmetros médios intermediários (2,87mm; 0,92 mm e 0,3585 mm) para se observar quanto de cafeína era extraída em cada operação.

Realizaram-se 10 extrações coletando em cada uma 50 mL de extrato de uma única amostra com diâmetro médio (0,36 mm), ligeiramente maior do que os orifícios do extrator, para observar a quantidade total de cafeína que é possível ser extraída nas 10 extrações de 50 mL. Em todas as extrações, a quantidade da amostra utilizada foi de 5 gramas, e em todos os ensaios foram determinados os tempos de processamento de cada extração e a temperatura da solução extraída que percolou a amostra no extrator.

5.3 -Determinação da cafeína

A quantidade de cafeína extraída em cada amostra para todos os casos, foi determinada por espectrofotometria, de acordo com o método de Chaves *et al.* (2004). Procedeu-se da seguinte maneira: retirou-se uma amostra de 20 mL da solução extraída de 50 mL e adicionou-se 500 mg de MgO; aqueceu-se a amostra por 30 minutos em banho-maria a 95°C. A adição de MgO com aquecimento faz com que os taninos formem sais insolúveis em água e precipitem da solução. Depois de decorrido o tempo necessário para o aquecimento, retirou-se a mistura do banho-maria, deixando-a esfriar-se até temperatura ambiente. Em seguida, completou-se o volume de água evaporada. Após decantação do material vegetal, transferiu-se 2 mL da solução sobrenadante para um tubo de vidro, de 25 mL com tampa, adicionando-se 4 mL de clorofórmio. Agitou-se por 10 minutos e centrifugou-se; transferiu-se 2 mL da fase orgânica para um tubo de vidro. Após a evaporação do clorofórmio na estufa a 65°C, adicionou-se 10 mL de H₂O e efetuou-se a leitura em um espectrofotômetro *Termospectronic*, modelo *Genesys 10UV* com cubetas de quartzo, a 274 nm conforme indicado por Chaves *et al.* (2004). A concentração da cafeína foi determinada através da curva padrão de cafeína.

Também foram feitas 24 extrações, obtendo-se um volume de 50 mL de extrato por extração de uma única amostra com diâmetro médio (0,36 mm). O objetivo deste experimento também foi determinar a quantidade de cafeína total extraída em 24 extrações, porém o conteúdo de cafeína de cada amostra foi determinado por espectrofotometria a 274 nm sem nenhum tipo de tratamento após a extração, ou seja as amostras eram levadas ao espectrofotômetro assim que as extrações eram finalizadas, sem adição de MgO. Para se efetuar as leituras, se fez necessário a diluição da amostra, a qual foi realizada da seguinte maneira: retirava-se 0,1 mL de cada amostra de 50 mL e diluía-se em 10 mL de água para se conseguir fazer a leitura da absorbância. Os cálculos do rendimento da cafeína foram

realizados, com base no teor de 1,2 % de cafeína determinado por Yoshida (2005), na mesma casca de café.

5.3.1 - Determinação da curva padrão de cafeína com água

Para a determinação da concentração de cafeína por espectrofotometria em soluções extraídas da casca de café utilizando a água como agente extrator, elaborou-se uma curva padrão de cafeína.

Inicialmente, preparou-se uma solução-mãe com 10 mg de cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$) anidra PA, com teor mínimo de 99,9%, marca Synth, dissolvida em 100 mL de água destilada. Desta solução, retirou-se 0,2; 1,0; 1,8; 2,6; 3,4; 4,2; 5,0; 8,0; 10,0; 12,0; 14,0 e 18 mL e diluiu-se cada uma destas amostras em até 50 mL de água destilada. Estas amostras foram colocadas em cubetas e efetuadas leituras de absorbância em um espectrofotômetro operando com comprimento de onda de 274 nm, resultando na Equação 5.1 e na Figura 5.4, com o coeficiente de correlação (r^2) de 0,997.

$$y = 0,0196x + 7.10^{-7} \quad (5.1)$$

Sendo:

x = Absorbância (nm)

y = Quantidade de cafeína na amostra (mg cafeína/mL água)

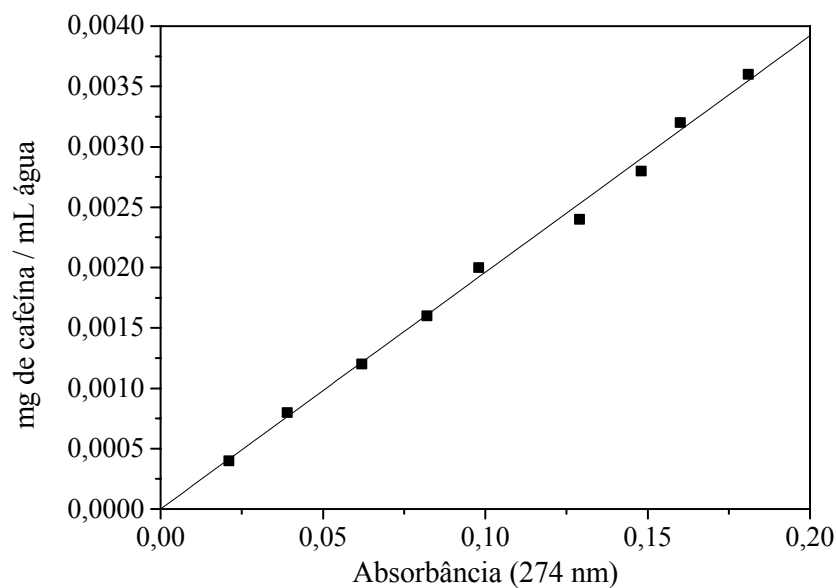


Figura 5.4 - Curva padrão para determinação de cafeína, utilizando água como agente extrator.

5.4 - Extração da cafeína com clorofórmio

Em um erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados cinco gramas de casca de café torrada e moída com diâmetro médio (0,36 mm) e 50 mL de clorofórmio. Esta mistura foi agitada por 1 minuto em uma mesa agitadora operando a uma rotação de 92 rpm a temperatura ambiente (26,8 °C). Após este tempo, a mistura foi filtrada utilizando papel de filtro grau quantitativo 40, marca Whatman. Da solução resultante, retirou-se uma amostra de 0,1 mL que foi diluída em 10 mL de clorofórmio e, então, fez-se a leitura no espectrofotômetro a 274 nm. Outras amostras foram agitadas por 5, 10 15 e 20 min.

Após a filtração, a casca depositada no papel de filtro foi levada a estufa por 24 horas a temperatura de 65 °C. Posteriormente, foi determinada a quantidade de cafeína residual presente nessas amostras residuais que foram extraídas com o clorofórmio em diferentes tempos de agitação, pelo método do Instituto Adolfo Lutz (1985), descrito no Anexo A.

5.4.1 - Determinação da curva padrão de cafeína com clorofórmio

Para a determinação da cafeína utilizando espectrofotômetro a partir de soluções extraídas da casca de café tendo clorofórmio como agente extrator por espectrofotometria, foi necessário a elaboração de uma curva padrão de cafeína.

Inicialmente, preparou-se uma solução-mãe com 10 mg de cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$) anidra PA, com teor mínimo de 99,9%, em 100 mL de clorofórmio. Desta solução, retirou-se 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6 e 1,8 mL e diluiu-se cada uma destas amostras em até 50 mL de clorofórmio. Estas amostras foram analisadas em um espectrofotômetro operando com comprimento de onda de 274 nm, o que resultou na Figura 5.5 e na Equação 5.2, com coeficiente de correlação (r^2) de 0,992.

$$y = 0,0163x + 3.10^{-5} \quad (5.2)$$

Sendo:

x = Absorbância (nm)

y = Quantidade de cafeína na amostra (mg cafeína/mL clorofórmio)

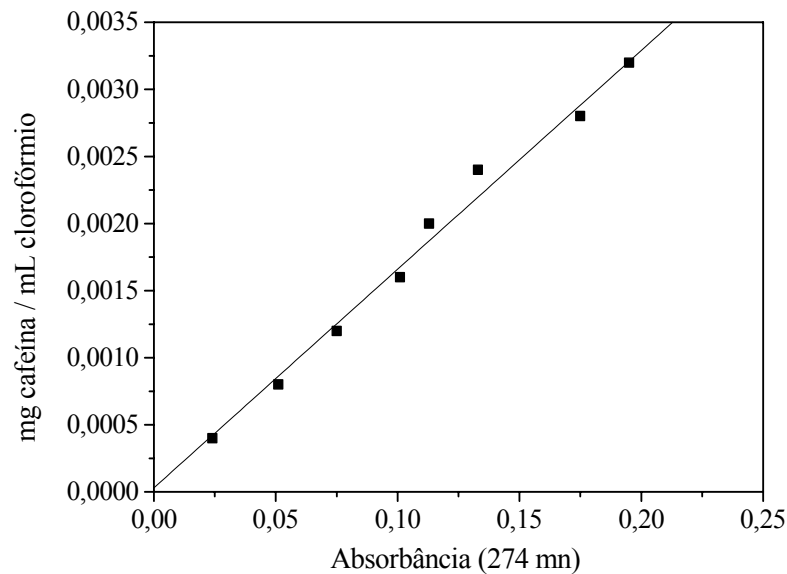


Figura 5.5 - Curva padrão para determinação de cafeína utilizando cloroformio como agente de extração.

5.5 - Extração da cafeína para a purificação

A casca de café possui muitas impurezas que são extraídas juntamente com a cafeína e, por este motivo, se fez necessário à purificação do alcalóide.

Foram extraídos 150 mL de extrato de uma amostra de 5 gramas de casca de café com diâmetro médio de 0,3585 mm. Esta extração foi realizada utilizando o extrator Polti, como indicado na Seção 5.2 deste capítulo. Os 150 mL de extrato foram recolhidos em um funil de separação e, em seguida, foram lavados com três porções de 40 mL de cloroformio. A fase contendo o cloroformio foi recolhida em um erlenmeyer totalizando 120 mL de amostra e submetida à purificação por adsorção utilizando carvão ativado como indicado por Williamson (1987) e Ramaswamy (1993), e a purificação por extração com reação química, utilizando solução de hidróxido de potássio (0,1 mol/L), como indicado por Brenelli (2002), e Hirsbrunner e Pavillard (1988). A metodologias são discutidas a seguir.

5.6 - Purificação da cafeína com carvão ativado

Para a purificação da cafeína por adsorção, foram utilizadas concentrações de 0,01; 0,03; 0,05; 0,07; 0,10; 0,15; e 0,20 gramas de carvão ativado(por cada 10 mL de solução

clorofórmica) da marca L80 Liz e Oliveira LTDA, Tipo PWI 185, cuja matéria prima é o pinus e possui as seguintes características mostradas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Características do carvão ativado utilizado na purificação da cafeína.

Aspecto	Pó preto e fino
Granulometria	90 a 99% passa pela peneira de 325 msh
Densidade aparente	0,25 a 0,50 g/cm ³
Umidade	7% (máximo)
Cinzas	2% a 8%
Fenol	2,5 g/L (máximo)

Todas as soluções foram colocadas em um erlenmeyer e agitadas em uma incubadora de bancada com agitação orbital 430 RDB (Shaker) operando a uma rotação de 92 rpm, na temperatura de 25°C, nos tempos de 1; 3; 5; 7 e 10 minutos, para cada massa de carvão ativado. Após o tempo de agitação as amostras foram filtradas em papel de filtro de grau quantitativo 40, marca Whatman.

A espectrofotometria de absorção foi utilizada para a quantificação da percentagem de pigmento e de impurezas removidas em cada amostra. Um espectrofotômetro *Termospectronic*, modelo *Genesys 10UV* foi utilizado, e as medidas foram realizadas em células de quartzo. O primeiro passo foi a determinação do comprimento de onda no qual o composto a ser quantificado absorve o máximo de radiação, analisando a absorbância entre 0 a 1, onde se tem maior precisão de medida e isto foi feito mediante uma varredura ao longo da faixa espectral de interesse. Para realizar esta varredura, utilizou-se uma amostra da solução clorofórmica a ser purificada. A Tabela 5.2 mostra o resultado de varredura realizada na amostra a ser purificada.

O valor experimental de 319 nm foi encontrado como o máximo valor de absorção entre 0 e 1, como mostra a Tabela 5.1 e, neste comprimento de onda, a absorbância determinada foi de 0,976.

Tabela 5.2 – Absorbância encontrada na varredura realizada na amostra a ser purificada

Comprimento de onda (nm)	Absorbância
301	0,765
310	0,891
315	0,941
318	0,969
319	0,976
320	0,937
325	0,980
330	0,829

5.7 - Purificação da cafeína com hidróxido de potássio

Para a eliminação da cor utilizando hidróxido de potássio, utilizou-se hidróxido de potássio nas quantidades de 1, 3, 5, 7, 10, 15 e 20 mL da base por cada 10 mL de solução clorofôrmica. As soluções foram agitadas em uma incubadora de bancada com agitação orbital 430 RDB (Shaker) operando a uma rotação de 92 rpm na temperatura de 25°C, nos tempos de 1, 3, 5, 7 e 10 minutos, para cada quantidade utilizada de hidróxido de potássio. Após o tempo de agitação, a mistura se separava em duas fases; então as amostras foram colocadas em um funil de separação onde permaneceram em repouso por 1 minuto para a separação das fases. A solução contendo clorofórmio, fase inferior, foi separada e a percentagem de pigmento removida foi determinada por espectrofotômetro a 319 nm.

Os ensaios de purificação utilizando o carvão ativado e o hidróxido de potássio foram realizados em duplicata onde, posteriormente, se obteve uma média entre as absorbâncias determinadas em cada ensaio, para os cálculos da percentagem de pigmento removido. A margem de erro (estimada para um intervalo de confiança de 95%) em cada amostra foi calculada pela Equação 5.3, conforme indicações de Box et al. (1978).

$$X \pm \frac{t_o \sigma}{\sqrt{n}} \quad (5.3)$$

onde:

t_0 é a área da cauda da distribuição t (*t-student*), cujo valor é 12,706;
 σ é o desvio padrão da percentagem da pigmento removido;
 n o número de amostras, igual a 2 para todas avaliações.

5.8 - Purificação utilizando carvão ativado e hidróxido de potássio

Com objetivo de obter uma cafeína mais pura, uma mesma amostra foi purificada inicialmente com carvão ativado e, posteriormente, com hidróxido de potássio. Para a purificação neste experimento, inicialmente com carvão ativado, selecionou-se a partir dos ensaios já realizados para a purificação da cafeína com carvão ativado, a massa de carvão e o tempo de agitação que otimizava a purificação da cafeína. Estas condições ótimas operacionais foram determinadas realizando uma análise gráfica. De posse das condições ótimas operacionais, a solução foi purificada com hidróxido de potássio.

Não foi possível determinar as condições ótimas operacionais de purificação utilizando o hidróxido potássio, realizando apenas uma análise gráfica nos experimentos de purificação utilizando hidróxido de potássio realizados anteriormente, então se fez necessário um planejamento de experimentos para determinar o volume de hidróxido de potássio e tempo de agitação que maximizam a porcentagem de cor removida da solução previamente processada com carvão ativado.

5.9- Planejamento experimental

Nos estudos científicos, há interesse em estudar os efeitos de duas ou mais variáveis simultaneamente. Os planejamentos fatoriais, geralmente são os mais utilizados para este tipo de investigação. A técnica estatística da superfície de resposta, tem como base o planejamento de experimentos e permite verificar os efeitos individuais, as interações entre as variáveis, a avaliação dos erros experimentais e de regressão e o equacionamento empírico dos resultados em função das variáveis escolhidas (RODRIGUES; IEMMA, 2005).

A organização de um planejamento fatorial consiste em selecionar os fatores (variáveis do sistema) e escolher os níveis (valores assumidos pelas variáveis) que serão estudados.

Os níveis das variáveis são determinados pela Equação 5.4, que mostra a codificação dos fatores que serão organizados em uma matriz de planejamento (BOX et al., 1978).

$$X = \frac{\xi_i - \xi_0}{\frac{(\xi_1 - \xi_{-1})}{2}} \tag{5.4}$$

Sendo:

- X o valor da variável codificada;
- ξ_i o valor original ou não codificado;
- ξ_0 o valor original no nível central;
- ξ_1 o valor original referente ao nível 1;
- ξ_{-1} o valor original referente ao nível -1.

Quando as variáveis têm somente dois níveis, só é possível estudar o efeito linear da resposta sobre a escala dos níveis escolhidos. A principal diferença de um planejamento a dois níveis e o planejamento a três níveis é o fato de que cada variável possui dois graus de liberdade e há dois sistemas para selecionar os parâmetros e os efeitos de interação: o sistema ortogonal dos componentes e o sistema linear quadrático. A análise de variância padrão é aplicável ao primeiro sistema, enquanto que uma estratégia de análise de regressão necessita ser desenvolvida para o segundo sistema (WU; HAMADA, 2000).

A Tabela 5.3 apresenta a matriz de planejamento para um planejamento a três níveis com duas variáveis (3^2).

Tabela 5.3 - Matriz de planejamento para um planejamento a três níveis.

Experimentos	Variáveis	
	X_1	X_2
1	-1	-1
2	-1	0
3	-1	1
4	0	-1
5	0	0
6	0	1
7	1	-1
8	1	0
9	1	1

Uma vez realizados os experimentos segundo as orientações de um planejamento experimental, é possível também obter equações empíricas que represente a resposta Y em função das variáveis relevantes. Esta função permite a identificação dos efeitos das variáveis significativas, bem como previsão de repostas futuras.

As Equações 5.5 e 5.6 apresentam a forma da superfície ajustada da resposta estudada (Y) em função das variáveis de interesse por meio da metodologia da superfície de resposta (BOX et al., 1978), bem como sua representação matricial em função das variáveis independentes.

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k b_{ij} X_i X_j \quad (5.5)$$

$$Y = b_0 + \underline{X}' \underline{b} + \underline{X}' \underline{B} \underline{X} \quad (5.6)$$

na qual:

$$\underline{X} = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ X_k \end{bmatrix} \quad \underline{b} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ b_k \end{bmatrix} \quad \underline{B} = \begin{bmatrix} b_{11} & \frac{b_{12}}{2} & \dots & \frac{b_{1k}}{2} \\ \frac{b_{21}}{2} & b_{22} & \dots & \frac{b_{2k}}{2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{b_{k1}}{2} & \frac{b_{k2}}{2} & \dots & b_{kk} \end{bmatrix}$$

A partir dessas equações ajustadas é possível encontrar condições ótimas para as respostas de interesse pela técnica da superfície de resposta utilizando para isso uma análise canônica.

O ponto estacionário (onde as derivadas se anulam) é dado pela Equação 5.7. O ponto estacionário (X_0) pode ser um ponto de mínimo global, máximo global ou de sela (*saddle point*) da superfície ajustada para a resposta Y .

$$x_0 = -\frac{1}{2} \underline{B}^{-1} \underline{b} \quad (5.7)$$

Para determinar a natureza do ponto estacionário, deve-se realizar uma translação da superfície ajustada da origem ($x_1 = 0, x_2 = 0, \dots, x_k = 0$) até o ponto estacionário x_0 . A superfície de resposta é então, expressa por novas variáveis, w_1, w_2, \dots, w_k cujos eixos correspondem aos

eixos principais do novo sistema de contornos. A função em termos dessas novas variáveis é chamada de forma canônica da superfície ajustada e pode ser representada pela Equação 5.8.

$$\hat{y} = \hat{y}_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2 \quad (5.8)$$

onde: \hat{y}_0 é a resposta estimada no ponto estacionário, e λ_i são as raízes características da matriz B. A redução da superfície de resposta ajustada para a forma canônica é chamada de análise canônica.

A natureza do ponto estacionário é determinada através da análise das raízes características. Se $\lambda_i < 0$, um deslocamento a partir do ponto estacionário em qualquer direção implicará em um decréscimo na resposta \hat{y} . Neste caso, \underline{x}_0 é um ponto de máximo. Caso $\lambda_i > 0$, um deslocamento a partir do ponto estacionário em qualquer direção implicará em um acréscimo na resposta \hat{y} . Neste caso, \underline{x}_0 representa um ponto de mínimo. Se as raízes características possuírem sinais diferentes, então \underline{x}_0 é um ponto de sela.

5.9.1 - Determinação das condições ótimas operacionais da purificação utilizando carvão ativado e hidróxido de potássio

Visando associar os dois métodos de purificação para se obter uma cafeína mais pura, foram determinadas as condições ótimas de purificação utilizando o carvão ativado e as condições ótimas para a purificação com hidróxido de potássio.

Para a purificação utilizando o carvão ativado, as condições ótimas operacionais, ou seja, tempo de agitação e a massa de carvão ativado utilizada, foram determinados efetuando-se uma análise gráfica.

Para a purificação utilizando o hidróxido de potássio, não foi possível determinar as condições ótimas através de análise gráfica. Então, amostras contendo 10 mL de uma solução previamente processada com carvão ativado em condições otimizadas, foi processada com diferentes volumes de hidróxido de potássio (0,1 mol/L) e diferentes tempos de agitação. Este experimento foi realizado segundo um planejamento fatorial a três níveis (3^2), a fim de analisar a influência das variáveis selecionadas na remoção das impurezas e determinar as

condições ótimas de purificação para o hidróxido de potássio. Neste experimento, as variáveis estudadas foram: volume de hidróxido de potássio e tempo de agitação.

Na Tabela 5.4, indicam-se os valores dos três níveis selecionados para as variáveis volume de hidróxido de potássio e tempo de agitação.

Tabela 5.4 - Níveis das variáveis selecionadas.

Variável	Menor nível	Nível intermediário	Maior nível
T(mim)	2	11	20
V(mL)	2	6	10

Para a realização do planejamento experimental, as variáveis volume de hidróxido de potássio e tempo de agitação foram codificadas, conforme indicado na Equação 5.4, gerando as Equações 5.9 e 5.10, onde X_1 é a variável volume de hidróxido de potássio na forma codificada, e X_2 é a variável tempo de agitação na forma codificada.

$$X_1 = \frac{(V-6)}{4} \quad (5.9)$$

$$X_2 = \frac{(T-11)}{9} \quad (5.10)$$

Com o objetivo de analisar as superfícies de resposta e determinar quantitativamente as melhores condições das variáveis independentes volume de hidróxido de potássio e tempo de agitação, foi feita uma análise canônica com os dados obtidos no planejamento. Para implementação do algoritmo da análise canônica foi utilizado o *software* MAPLE.

5.10 - Ajuste dos resultados experimentais de purificação aos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich

Os resultados obtidos na purificação utilizando o carvão ativado foram ajustados aos modelos de adsorção de Langmuir (Equação 4.1) e de Freundlich (Equação 4.2) e os valores dos parâmetros de cada equação foram calculados utilizando o *Software* STATISTICA 5.0.

5.11 - Estudo cinético da purificação de cafeína utilizando equações similares aos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich

Equações empíricas similares aos modelos de Langmuir e de Freundlich foram ajustadas aos dados de purificação utilizando o carvão ativado e hidróxido de potássio. Os ajustes foram realizados no *Software* STATISTICA 5.0, obtendo-se os valores das constantes de cada equação. As constantes de cada modelo foram ajustadas a uma equação em função do tempo, já que se trata de um estudo cinético, utilizando o *Software* TABLECURVE.

5.12 - Cinética da extração com “reação química” de purificação da cafeína utilizando hidróxido de potássio

Uma reação química, por hipótese, ocorre entre as impurezas que originam a cor na solução clorofórmica com o hidróxido de potássio, dando origem a uma solução clorofórmica clarificada. A solução aquosa contendo hidróxido de potássio teria afinidade com os compostos formados com as impurezas contidas na fase com clorofórmio. Desta forma a reação suposta seria uma reação irreversível, de acordo com a Equação 5.11, onde A seria o conjunto de todas as impurezas que constituem a cor na solução clorofórmica de cafeína e B seria o hidróxido de potássio adicionado à solução para a remoção da cor.



A velocidade da reação química proposta, ou seja, a variação do consumo de compostos que geram a cor com o tempo de agitação ($-r_A$) pode ser modelada de acordo com a Equação 5.12. C_A é a concentração (mol/L) de cor na solução clorofórmica após a purificação com hidróxido de potássio (pigmento residual após purificação) e C_B é a concentração de hidróxido de potássio remanescente na solução após a agitação com a solução clorofórmica e separação das fases (hidróxido de potássio que ficou disponível e não reagiu com o pigmento ou se agregou em impurezas). Esta reação é de ordem n em relação a espécie A e de ordem m em relação a espécie B e k é a constante da taxa de velocidade (LEVENSPIEL, 1972).

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n C_B^m \quad (5.12)$$

Para determinar os valores de C_A e C_B nas soluções após a purificação, se fez necessário uma titulação com HCl, descrita no Anexo D, e desta forma se determinou a concentração de hidróxido de potássio que se encontrava disponível após a "reação" em cada experimento (supostamente não teria "reagido" com a pigmento e estaria disponível). Com a determinação da quantidade de hidróxido de potássio residual em cada solução, se determinou a concentração de hidróxido de potássio que "reagiu" para a remoção de pigmento em cada experimento.

Quando uma reação é irreversível, é possível em muitos casos determinar-se a ordem da reação e a constante da velocidade específica, por diferenciação numérica dos dados de concentração em função do tempo. Para obter-se os valores da variação da porcentagem de pigmento residual na solução com o tempo de agitação (dC_A/dt), se fez necessário um ajuste dos dados da concentração residual de pigmento (C_A) e tempo de agitação (t). O ajuste foi realizado no *software* TABLECURVE.

Para determinar os valores da variação da porcentagem de pigmento residual na solução com o tempo de agitação (dC_A/dt), derivou-se a equação ajustada de concentração residual de pigmento (C_A) em função do tempo de agitação (t), e substituiu-se os tempos de agitação encontrando assim os valores dC_A/dt para cada tempo de agitação.

De posse dos valores de C_A , C_B e dC_A/dt , realizou-se uma regressão não linear utilizando o *software* STATISTIC 5.0 com todos os pontos do experimento e determinou-se os valores de k , n e m da Equação 5.8. Contudo, pela utilização do método do excesso, também é possível determinar a relação entre $-r_A$ e a concentração de outros reagentes (LEVENSPIEL, 1972). Inicialmente este método foi realizado considerando a concentração de cor na solução em excesso, ou seja, considerou-se o caso onde foi adicionado apenas 1 mL de hidróxido de potássio em uma solução clorofórmica de 10 mL a ser purificada. Desta forma, considerou-se que a concentração da espécie B (hidróxido de potássio) era praticamente desprezível e, neste caso, a reação pode ser representada de acordo com a Equação 5.13.

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \quad (5.13)$$

Aplicando o logaritmo a Equação 5.13, foi possível determinar a ordem da reação com relação a espécie A e a constante da velocidade (k), através de uma regressão linear, utilizando a equação 5.14.

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k + n \ln C_A \quad (5.14)$$

O mesmo procedimento foi feito para a espécie B. Considerou-se um excesso de hidróxido de potássio de 20 mL em 10 mL de solução clorofórmica e, assim, a quantidade da espécie A seria considerada desprezível e, neste caso, a lei de velocidade pode se expressada pela Equação 5.15.

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_B^m \quad (5.15)$$

Aplicando o logaritmo a Equação 5.15 foi possível determinar a ordem da reação com relação a espécie B e a constante da velocidade (k) através de uma regressão linear, utilizando a equação 5.16.

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k + m \ln C_B \quad (5.16)$$

5.13 - Extração líquido-líquido

No caso de um processo físico de extração de componentes da cor pela solução de hidróxido de potássio, o coeficiente de partição é útil para o planejamento do sistema de separação. Neste trabalho, se determinou o coeficiente de partição para a purificação utilizando o hidróxido de potássio que foi calculado de acordo com a Equação 5.17, onde y é a concentração de cor no extrato, ou seja, quantidade de pigmento removido pelo hidróxido de potássio e x é a concentração de cor na fase clorofórmica após atingir o equilíbrio (tempo de agitação em que a variação da concentração foi menor do que 1% em relação a medida anterior), ou seja, é a quantidade de pigmento removido remanescente no clorofórmio após a purificação com hidróxido de potássio (HARRISON, 2003).

$$K = \frac{y}{x} \quad (5.17)$$

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 - Conteúdo de umidade da casca de café torrada

Os resultados para a umidade em base úmida para a casca de café torrada estão apresentados na Tabela 6.1 que permite obter uma umidade média (\bar{U}) de 7,2493 kg água/kg casca úmida com desvio padrão de $\pm 0,020033$ e uma margem de erro (estimada para um intervalo de confiança de 95%) de 0,1799.

Tabela 6.1 - Umidade da casca de café torrada.

Ensaio	U (kg água/kg casca úmida) (%)
1	7,270
2	7,248
3	7,230

6.2 – Extração e determinação da cafeína utilizando água como agente extrator

A quantidade de cafeína extraída utilizando água como agente extrator, conforme método de Chaves et al. (2004), em amostras de diferentes diâmetros médios de peneira, são apresentados na Tabela 6.2, sendo a porcentagem baseada no total de 1,2% de cafeína existente na casca, a qual foi obtida para a casca do mesmo café com o mesmo tempo de torrefação de 5 minutos (YOSHIDA, 2005). Com este tempo de torrefação, a casca de café apresentou uma umidade média de 7,2493 kg água/kg casca úmida, conforme apresentado no item 6.1 deste capítulo. Com este dado de umidade, foi possível encontrar uma massa seca de casca de café de 4,6385 gramas referentes a amostra de 5 gramas de casca de café que foi utilizada inicialmente nas extrações. Com a valor da massa seca da casca de café utilizada nas extrações, a quantidade de cafeína encontrada nas amostras de 5 gramas de casca de café utilizadas nas extrações foi de a 0,05565 gramas de cafeína.

Na Tabela 6.2, os dados obtidos referentes a mg de cafeína por mL de extrato foi determinado substituindo o valor da absorbância obtida em cada amostra na curva padrão de cafeína, e, posteriormente, os dados referentes à quantidade de cafeína (gramas) foram obtidos efetuando os cálculos de acordo com cada etapa descrita no método de Chaves et al. (2004), levando em conta todas as diluições realizadas durante a análise.

Tabela 6.2 - Determinação do teor de cafeína em amostras de 5 gramas de casca de café torrada.

Peneira	D médio (mm)	Tempo* (s)	Temp.** (°C)	Absorbância (274nm)	Absorbância média	mg cafeína/ mL extrato	Quantidade cafeína (g)	% cafeína extraída																																																																																										
- 6 + 8	2,87	18	79,4	0,450	0,4455	0,0087	0,0044	7,84																																																																																										
		18	79,1	0,441					-8 + 10	2,03	23	80,2	0,597	0,599	0,0117	0,0059	10,54	23	80,9	0,601	-10 + 12	1,54	24	81,5	0,681	0,686	0,0134	0,0067	12,08	24	80,9	0,691	-12 + 14	1,30	25	79,9	0,755	0,7625	0,0149	0,0075	13,12	25	79,1	0,770	-14 + 16	1,09	26	80,2	0,899	0,895	0,0175	0,0088	15,76	26	81,0	0,891	- 16 + 20	0,92	26	81,1	0,967	0,957	0,0187	0,0094	16,85	26	81,9	0,947	- 20 + 32	0,67	28	82,7	1,298	1,2895	0,0253	0,0126	22,7	28	82,5	1,281	- 32 + 35	0,46	29	80,3	1,419	1,451	0,0284	0,0142	25,55	29	81,1	1,483	- 35 + 48	0,36	29	79,1	1,921	1,927
-8 + 10	2,03	23	80,2	0,597	0,599	0,0117	0,0059	10,54																																																																																										
		23	80,9	0,601					-10 + 12	1,54	24	81,5	0,681	0,686	0,0134	0,0067	12,08	24	80,9	0,691	-12 + 14	1,30	25	79,9	0,755	0,7625	0,0149	0,0075	13,12	25	79,1	0,770	-14 + 16	1,09	26	80,2	0,899	0,895	0,0175	0,0088	15,76	26	81,0	0,891	- 16 + 20	0,92	26	81,1	0,967	0,957	0,0187	0,0094	16,85	26	81,9	0,947	- 20 + 32	0,67	28	82,7	1,298	1,2895	0,0253	0,0126	22,7	28	82,5	1,281	- 32 + 35	0,46	29	80,3	1,419	1,451	0,0284	0,0142	25,55	29	81,1	1,483	- 35 + 48	0,36	29	79,1	1,921	1,927	0,0378	0,0189	33,92	29	80,0	1,923						
-10 + 12	1,54	24	81,5	0,681	0,686	0,0134	0,0067	12,08																																																																																										
		24	80,9	0,691					-12 + 14	1,30	25	79,9	0,755	0,7625	0,0149	0,0075	13,12	25	79,1	0,770	-14 + 16	1,09	26	80,2	0,899	0,895	0,0175	0,0088	15,76	26	81,0	0,891	- 16 + 20	0,92	26	81,1	0,967	0,957	0,0187	0,0094	16,85	26	81,9	0,947	- 20 + 32	0,67	28	82,7	1,298	1,2895	0,0253	0,0126	22,7	28	82,5	1,281	- 32 + 35	0,46	29	80,3	1,419	1,451	0,0284	0,0142	25,55	29	81,1	1,483	- 35 + 48	0,36	29	79,1	1,921	1,927	0,0378	0,0189	33,92	29	80,0	1,923																		
-12 + 14	1,30	25	79,9	0,755	0,7625	0,0149	0,0075	13,12																																																																																										
		25	79,1	0,770					-14 + 16	1,09	26	80,2	0,899	0,895	0,0175	0,0088	15,76	26	81,0	0,891	- 16 + 20	0,92	26	81,1	0,967	0,957	0,0187	0,0094	16,85	26	81,9	0,947	- 20 + 32	0,67	28	82,7	1,298	1,2895	0,0253	0,0126	22,7	28	82,5	1,281	- 32 + 35	0,46	29	80,3	1,419	1,451	0,0284	0,0142	25,55	29	81,1	1,483	- 35 + 48	0,36	29	79,1	1,921	1,927	0,0378	0,0189	33,92	29	80,0	1,923																														
-14 + 16	1,09	26	80,2	0,899	0,895	0,0175	0,0088	15,76																																																																																										
		26	81,0	0,891					- 16 + 20	0,92	26	81,1	0,967	0,957	0,0187	0,0094	16,85	26	81,9	0,947	- 20 + 32	0,67	28	82,7	1,298	1,2895	0,0253	0,0126	22,7	28	82,5	1,281	- 32 + 35	0,46	29	80,3	1,419	1,451	0,0284	0,0142	25,55	29	81,1	1,483	- 35 + 48	0,36	29	79,1	1,921	1,927	0,0378	0,0189	33,92	29	80,0	1,923																																										
- 16 + 20	0,92	26	81,1	0,967	0,957	0,0187	0,0094	16,85																																																																																										
		26	81,9	0,947					- 20 + 32	0,67	28	82,7	1,298	1,2895	0,0253	0,0126	22,7	28	82,5	1,281	- 32 + 35	0,46	29	80,3	1,419	1,451	0,0284	0,0142	25,55	29	81,1	1,483	- 35 + 48	0,36	29	79,1	1,921	1,927	0,0378	0,0189	33,92	29	80,0	1,923																																																						
- 20 + 32	0,67	28	82,7	1,298	1,2895	0,0253	0,0126	22,7																																																																																										
		28	82,5	1,281					- 32 + 35	0,46	29	80,3	1,419	1,451	0,0284	0,0142	25,55	29	81,1	1,483	- 35 + 48	0,36	29	79,1	1,921	1,927	0,0378	0,0189	33,92	29	80,0	1,923																																																																		
- 32 + 35	0,46	29	80,3	1,419	1,451	0,0284	0,0142	25,55																																																																																										
		29	81,1	1,483					- 35 + 48	0,36	29	79,1	1,921	1,927	0,0378	0,0189	33,92	29	80,0	1,923																																																																														
- 35 + 48	0,36	29	79,1	1,921	1,927	0,0378	0,0189	33,92																																																																																										
		29	80,0	1,923																																																																																														

*Tempo gasto para extrair um volume de 50 mL de cada amostra com 5 gramas de casca de café

**Temperatura de extração de cada amostra

De acordo com os resultados obtidos pode-se verificar que quanto menor o diâmetro da casca de café, maior a quantidade de cafeína extraída e maior o tempo gasto para se extrair os 50 mL de cada amostra, pois quanto menor o diâmetro da casca de café, maior é a dificuldade da água em percolar as partículas da casca de café para efetuar a extração e isto pode ser melhor visualizado nas Figuras 6.1 e 6.2. Contudo, partículas com diâmetro médio de 0,36 mm, consistem no limite mínimo de operação, pois partículas menores percolam os orifícios do filtro do extrator, de 0,33 mm, onde são dispostas as amostras.

Nas Tabelas 6.3 a 6.5, estão apresentados os resultados das seis extrações sucessivas e em duplicata, da mesma amostra em três amostras com diferentes diâmetros, utilizando água como agente extrator conforme método de Chaves et al. (2004).

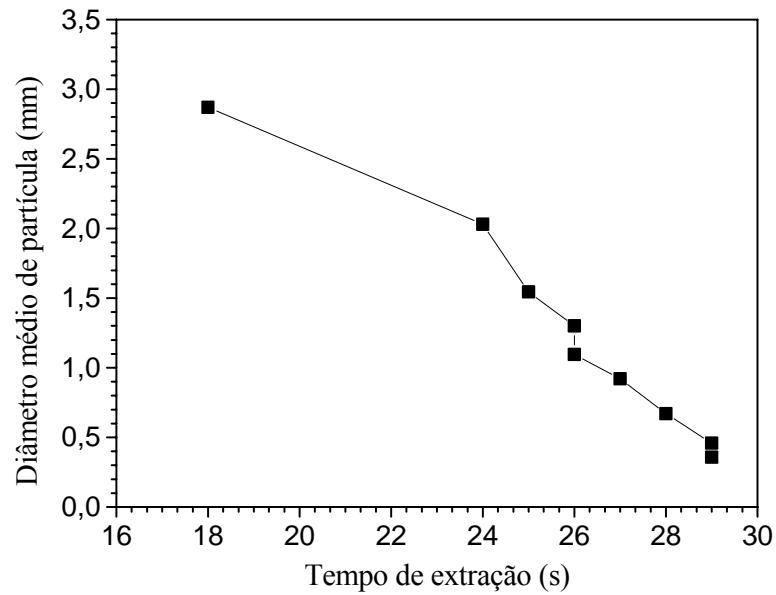


Figura 6.1 - Tempo de extração em função do diâmetro de partícula.

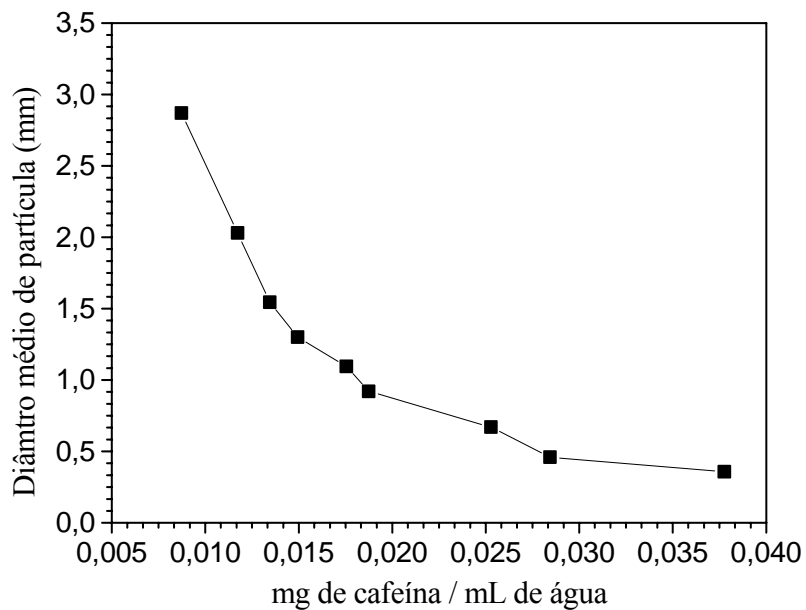


Figura 6.2 - Cafeína extraída em função do diâmetro de partícula

Tabela 6.3 - Determinação do teor de cafeína em uma amostra de 5 gramas de casca de café torrada com diâmetro médio de 2,03 mm.

Extração	Absorbância (274nm)	Absorbância média	mg cafeína/ mL extrato	Quantidade cafeína (g)	% de cafeína extraída
1 A	0,597	0,599	0,0117	0,0059	10,54
1 B	0,601				
2 A	0,498	0,4935	0,0096	0,0048	8,69
2 B	0,489				
3 A	0,291	0,292	0,0057	0,0029	5,14
3 B	0,293				
4 A	0,173	0,176	0,0034	0,0017	3,1
4 B	0,179				
5 A	0,097	0,094	0,0018	0,0009	1,65
5 B	0,091				
6 A	0,045	0,043	0,0008	0,0004	0,75
6 B	0,041				
					$\Sigma = 29,87$

Tabela 6.4 - Determinação do teor de cafeína em uma amostra de 5 gramas de casca de café torrada com diâmetro médio de 0,92 mm.

Extração	Absorbância (274nm)	Absorbância média	mg cafeína/ mL extrato	Quantidade cafeína (g)	% de cafeína extraída
1 A	1,521	1,519	0,0298	0,0149	26,75
1 B	1,517				
2 A	0,527	0,524	0,0103	0,0051	9,22
2 B	0,521				
3 A	0,202	0,2005	0,0039	0,0020	3,53
3 B	0,199				
4 A	0,095	0,0925	0,0018	0,0009	1,62
4 B	0,090				
5 A	0,061	0,0615	0,0012	0,0006	1,08
5 B	0,062				
6 A	0,041	0,043	0,0008	0,0004	0,75
6 B	0,45				
					$\Sigma = 42,95$

Tabela 6.5 - Determinação do teor de cafeína em uma amostra de 5 gramas de casca de café torrada com diâmetro médio de 0,36 mm.

Extração	Absorbância (274nm)	Absorbância média	mg cafeína/ mL extrato	Quantidade cafeína (g)	% de cafeína extraída
1 A	1,899	1,90	0,0372	0,0186	33,45
1 B	1,901				
2 A	0,470	0,469	0,0092	0,0046	8,25
2 B	0,468				
3 A	0,173	0,171	0,0034	0,0017	3
3 B	0,169				
4A	0,098	0,095	0,0019	0,0009	1,67
4 B	0,092				
5 A	0,081	0,08	0,0016	0,0008	1,4
5 B	0,079				
6 A	0,069	0,066	0,0013	0,0007	1,17
6 B	0,064				
					$\Sigma = 48,94$

Com os resultados mostrados também nas Figuras 6.3 e 6.4 em termos de quantidade e porcentagem de cafeína extraída é possível verificar que ao variar o diâmetro médio da casca de café de 2,03 mm para 0,36 mm a porcentagem de cafeína extraída aumenta de 30% para 49%, o que mostra a significativa influência do tamanho da partícula na transferência de massa.

Isto mostra que em equipamentos que possibilitem operar com menores tamanhos de partículas são atrativos, como por exemplo utilizando agitação e mistura, contudo a dificuldade transfere-se para a filtração. As Figuras 6.3 e 6.4 são muito ilustrativas para a visão do conjunto de extrações múltiplas e sucessivas

Os resultados das extrações sucessivas utilizando partículas de casca de café com diâmetro médio de 0,36 mm está apresentado na Tabela 6.6, onde o conteúdo total de cafeína extraída em dez extrações foi de 52,14% e em uma única extração foi possível extrair um total de 33,92% de cafeína.

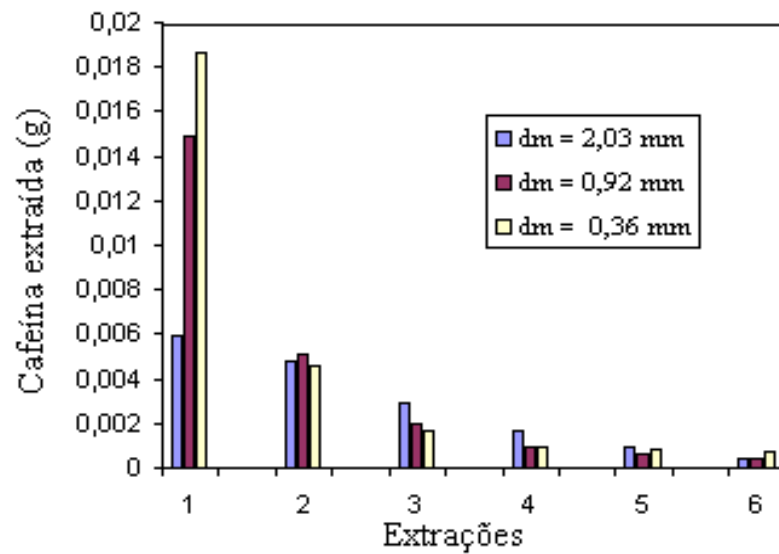


Figura 6.3 – Quantidade de cafeína extraída para diferentes diâmetros de casca de café (g).

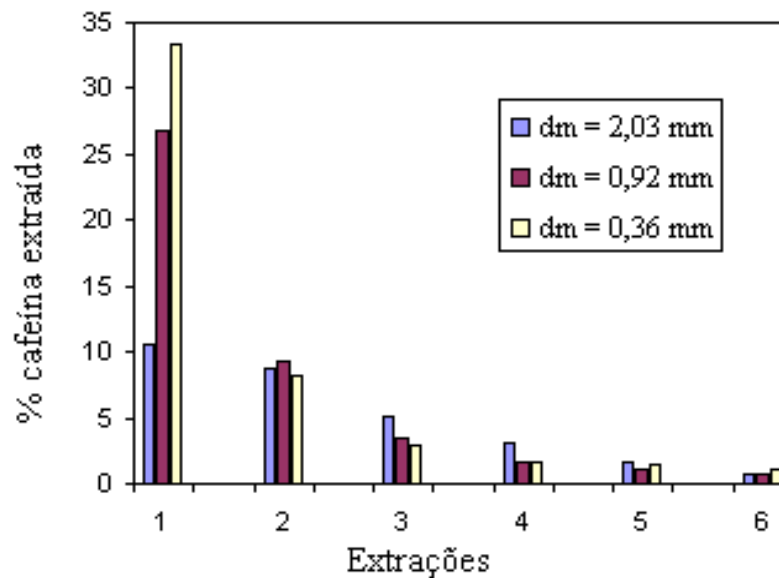


Figura 6.4 - Teor de cafeína extraída para amostras de casca de café torrada com diferentes diâmetros (%).

O aumento de quatro etapas de extração possibilitou um acréscimo de cerca de 3% do total da cafeína contida na casca de café. Um estudo econômico possibilitaria selecionar o número de extrações econômicas, pois em cada extração sucessiva efetuada obtêm-se soluções mais diluídas que as anteriores e a concentração da cafeína possui um custo de processamento. O mais econômico é operar com extração em contracorrente, o que consiste

em equipamento mais sofisticado e os dados atuais servem de referência para outros estudos e planejamentos.

O resultado das 24 extrações de 50 mL cada, realizadas uma única amostra com diâmetro médio de 0,36 mm estão apresentadas no Anexo B, conforme relatado no item 5.3, nesse caso não utilizou-se a metodologia de Chaves et al. (2004) e as medidas foram feitas em espectrofotômetro logo após a extração.

Tabela 6.6 - Quantidade de cafeína extraída em 10 extrações em uma amostra com diâmetro médio de 0,3585 mm.

Extração	Tempo (s)	Temp. (°C)	Absorbância (274nm)	Absorbância média	mg cafeína/mL extrato	Quantidade cafeína (g)	% cafeína extraída																																																																																																																
1 A	18	74,3	1,901	1,926	0,0377	0,0189	33,91																																																																																																																
1 B	18	74,1	1,951					2 A	17	75,3	0,469	0,443	0,0087	0,0043	7,8	2 B	17	76,3	0,417	3 A	17	78,2	0,172	0,1695	0,0033	0,0017	2,98	3 B	17	80,1	0,167	4A	17	79,3	0,099	0,099	0,0019	0,0009	1,74	4B	16	79,9	0,099	5 A	18	78,9	0,087	0,0845	0,0016	0,0008	1,48	5 B	17	79,1	0,082	6 A	17	79,1	0,071	0,071	0,0014	0,0007	1,25	6 B	18	79,4	0,071	7 A	18	78,9	0,053	0,0515	0,0010	0,0005	0,90	7 B	18	77,3	0,050	8 A	19	78,1	0,048	0,047	0,0009	0,0005	0,82	8 B	19	77,8	0,046	9 A	19	79,3	0,040	0,0395	0,0008	0,0004	0,69	9 B	19	79,1	0,039	10A	20	80,1	0,029	0,0295	0,0006	0,0003	0,52	10 B	19	78,9	0,030				
2 A	17	75,3	0,469	0,443	0,0087	0,0043	7,8																																																																																																																
2 B	17	76,3	0,417					3 A	17	78,2	0,172	0,1695	0,0033	0,0017	2,98	3 B	17	80,1	0,167	4A	17	79,3	0,099	0,099	0,0019	0,0009	1,74	4B	16	79,9	0,099	5 A	18	78,9	0,087	0,0845	0,0016	0,0008	1,48	5 B	17	79,1	0,082	6 A	17	79,1	0,071	0,071	0,0014	0,0007	1,25	6 B	18	79,4	0,071	7 A	18	78,9	0,053	0,0515	0,0010	0,0005	0,90	7 B	18	77,3	0,050	8 A	19	78,1	0,048	0,047	0,0009	0,0005	0,82	8 B	19	77,8	0,046	9 A	19	79,3	0,040	0,0395	0,0008	0,0004	0,69	9 B	19	79,1	0,039	10A	20	80,1	0,029	0,0295	0,0006	0,0003	0,52	10 B	19	78,9	0,030							$\Sigma=0,0290$	$\Sigma=52,14$								
3 A	17	78,2	0,172	0,1695	0,0033	0,0017	2,98																																																																																																																
3 B	17	80,1	0,167					4A	17	79,3	0,099	0,099	0,0019	0,0009	1,74	4B	16	79,9	0,099	5 A	18	78,9	0,087	0,0845	0,0016	0,0008	1,48	5 B	17	79,1	0,082	6 A	17	79,1	0,071	0,071	0,0014	0,0007	1,25	6 B	18	79,4	0,071	7 A	18	78,9	0,053	0,0515	0,0010	0,0005	0,90	7 B	18	77,3	0,050	8 A	19	78,1	0,048	0,047	0,0009	0,0005	0,82	8 B	19	77,8	0,046	9 A	19	79,3	0,040	0,0395	0,0008	0,0004	0,69	9 B	19	79,1	0,039	10A	20	80,1	0,029	0,0295	0,0006	0,0003	0,52	10 B	19	78,9	0,030							$\Sigma=0,0290$	$\Sigma=52,14$																				
4A	17	79,3	0,099	0,099	0,0019	0,0009	1,74																																																																																																																
4B	16	79,9	0,099					5 A	18	78,9	0,087	0,0845	0,0016	0,0008	1,48	5 B	17	79,1	0,082	6 A	17	79,1	0,071	0,071	0,0014	0,0007	1,25	6 B	18	79,4	0,071	7 A	18	78,9	0,053	0,0515	0,0010	0,0005	0,90	7 B	18	77,3	0,050	8 A	19	78,1	0,048	0,047	0,0009	0,0005	0,82	8 B	19	77,8	0,046	9 A	19	79,3	0,040	0,0395	0,0008	0,0004	0,69	9 B	19	79,1	0,039	10A	20	80,1	0,029	0,0295	0,0006	0,0003	0,52	10 B	19	78,9	0,030							$\Sigma=0,0290$	$\Sigma=52,14$																																
5 A	18	78,9	0,087	0,0845	0,0016	0,0008	1,48																																																																																																																
5 B	17	79,1	0,082					6 A	17	79,1	0,071	0,071	0,0014	0,0007	1,25	6 B	18	79,4	0,071	7 A	18	78,9	0,053	0,0515	0,0010	0,0005	0,90	7 B	18	77,3	0,050	8 A	19	78,1	0,048	0,047	0,0009	0,0005	0,82	8 B	19	77,8	0,046	9 A	19	79,3	0,040	0,0395	0,0008	0,0004	0,69	9 B	19	79,1	0,039	10A	20	80,1	0,029	0,0295	0,0006	0,0003	0,52	10 B	19	78,9	0,030							$\Sigma=0,0290$	$\Sigma=52,14$																																												
6 A	17	79,1	0,071	0,071	0,0014	0,0007	1,25																																																																																																																
6 B	18	79,4	0,071					7 A	18	78,9	0,053	0,0515	0,0010	0,0005	0,90	7 B	18	77,3	0,050	8 A	19	78,1	0,048	0,047	0,0009	0,0005	0,82	8 B	19	77,8	0,046	9 A	19	79,3	0,040	0,0395	0,0008	0,0004	0,69	9 B	19	79,1	0,039	10A	20	80,1	0,029	0,0295	0,0006	0,0003	0,52	10 B	19	78,9	0,030							$\Sigma=0,0290$	$\Sigma=52,14$																																																								
7 A	18	78,9	0,053	0,0515	0,0010	0,0005	0,90																																																																																																																
7 B	18	77,3	0,050					8 A	19	78,1	0,048	0,047	0,0009	0,0005	0,82	8 B	19	77,8	0,046	9 A	19	79,3	0,040	0,0395	0,0008	0,0004	0,69	9 B	19	79,1	0,039	10A	20	80,1	0,029	0,0295	0,0006	0,0003	0,52	10 B	19	78,9	0,030							$\Sigma=0,0290$	$\Sigma=52,14$																																																																				
8 A	19	78,1	0,048	0,047	0,0009	0,0005	0,82																																																																																																																
8 B	19	77,8	0,046					9 A	19	79,3	0,040	0,0395	0,0008	0,0004	0,69	9 B	19	79,1	0,039	10A	20	80,1	0,029	0,0295	0,0006	0,0003	0,52	10 B	19	78,9	0,030							$\Sigma=0,0290$	$\Sigma=52,14$																																																																																
9 A	19	79,3	0,040	0,0395	0,0008	0,0004	0,69																																																																																																																
9 B	19	79,1	0,039					10A	20	80,1	0,029	0,0295	0,0006	0,0003	0,52	10 B	19	78,9	0,030							$\Sigma=0,0290$	$\Sigma=52,14$																																																																																												
10A	20	80,1	0,029	0,0295	0,0006	0,0003	0,52																																																																																																																
10 B	19	78,9	0,030																																																																																																																				
						$\Sigma=0,0290$	$\Sigma=52,14$																																																																																																																

6.3 - Extração da cafeína com o clorofórmio

A quantidade de cafeína determinada através de análises em espectrofotômetro (274 nm) nas extrações batelada com clorofórmio como agente extrator e diferentes tempos de agitação é mostrada na Tabela 6.7.

Tabela 6.7 - Quantidade de cafeína extraída com clorofórmio a temperatura ambiente (26,8 °C)

Tempo Agitação (min)	Absorbância (274 nm)	mg cafeína/mL clorofórmio	Cafeína (g)	% de cafeína extraída
1	0,126	0,2084	0,0104	18,72
5	0,190	0,3127	0,0156	28,09
10	0,229	0,3763	0,0188	33,80
15	0,248	0,4072	0,0203	36,58
20	0,281	0,4610	0,0230	41,42

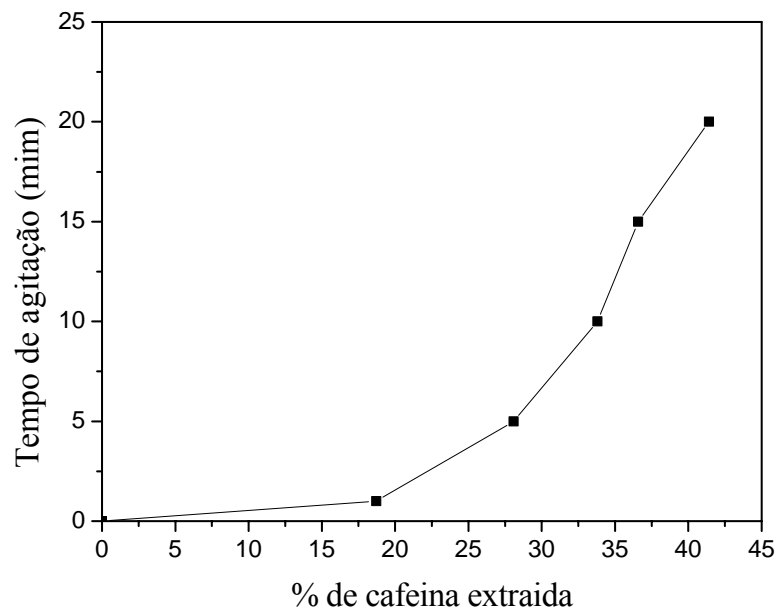


Figura 6.5 - Cafeína extraída com clorofórmio em função do tempo de agitação.

De acordo com os dados apresentados na Figura 6.5, pode-se observar que quanto maior o tempo de agitação, maior a porcentagem de cafeína extraída na temperatura selecionada. A quantidade de cafeína determinada de acordo com o método do Instituto Adolfo Lutz (1985) (descrito no Anexo A), em 2 gramas da amostras residual de casca de café utilizada nas extrações em batelada com clorofórmio é indicada na Tabela 6.8.

Também é indicada na Tabela 6.8 a quantidade de cafeína determinada em 5 gramas de amostra residual, que é a massa total da amostra de casca de café proveniente da extração com clorofórmio em diferentes tempos de agitação.

Tabela 6.8 - Quantidade de cafeína residual extraída com clorofórmio

Tempo Agitação (min)	Peso do balão vazio (g)	Peso do balão com cafeína (g)	Cafeína residual em 2 gramas de amostra de casca (g)	Cafeína residual em 5 gramas de amostra de casca (g)
1	90,5632	90,5818	0,0186	0,0465
5	103,4808	103,4975	0,0167	0,0417
10	90,4408	90,4558	0,015	0,0375
15	90,0009	90,0150	0,0142	0,0355
20	88,5428	88,5558	0,0139	0,0377

Na Tabela 6.9, é mostrada a quantidade total de cafeína extraída da amostra de 5 gramas de casca de café (extrações em batelada utilizando clorofórmio e também a extração da amostra residual da casca de café extraída inicialmente com clorofórmio).

Analisando a Tabela 6.9 e comparando com a quantidade total de cafeína de 0,05565 gramas presente em uma amostra com 5 gramas de casca de café, pode-se observar que os resultados totais obtidos nas duas extrações foram maiores do que o esperado, isto devido ao fato de terem sido extraídas algumas impurezas juntamente com a cafeína.

Tabela 6.9 - Quantidade de cafeína total extraída com clorofórmio

Tempo Agitação (min)	Cafeína total extraída (g)
1	0,0569
5	0,0573
10	0,0563
15	0,0558
20	0,0607

A Figura 6.6 apresenta uma amostra de cafeína resultante de uma extração de 150 mL de uma massa de casca de café de 5 gramas com diâmetro médio de 0,36 mm, onde é possível observar que existem muitas impurezas que foram extraídas juntamente com a cafeína.



Figura 6.6 – Cafeína extraída sem purificação.

6.4 - Purificação com carvão ativado

A percentagem de impurezas adsorvidas (expressa em termos de cor) em função da massa de carvão ativado em diferentes tempos de agitação são indicadas na Tabela 6.10, e representadas graficamente na Figura 6.7. Também estão indicados nas Figuras 6.8 a 6.12, a margem de erro (estimada para um intervalo de confiança de 95%), calculada para cada amostra de acordo com a Equação 5.3.

Tabela 6.10 – Teor de pigmento removido (%) em função da massa de carvão ativado.

Massa Carvão (g)	Teor de pigmento removido (%)				
	Tempo agitação				
	1 min	3 min	5 min	7 min	10 min
0,01	11,38	14,91	16,27	17,4	18,45
0,03	30,25	31,63	38,09	43,69	52,85
0,05	53,23	53,54	64,42	71	78,76
0,07	65,12	71,45	73,76	79,27	83,65
0,1	80,67	82,87	85,06	88,66	89,4
0,15	91,53	94,7	94,96	96,06	96,24
0,2	95,58	96,1	96,91	97,99	97,84

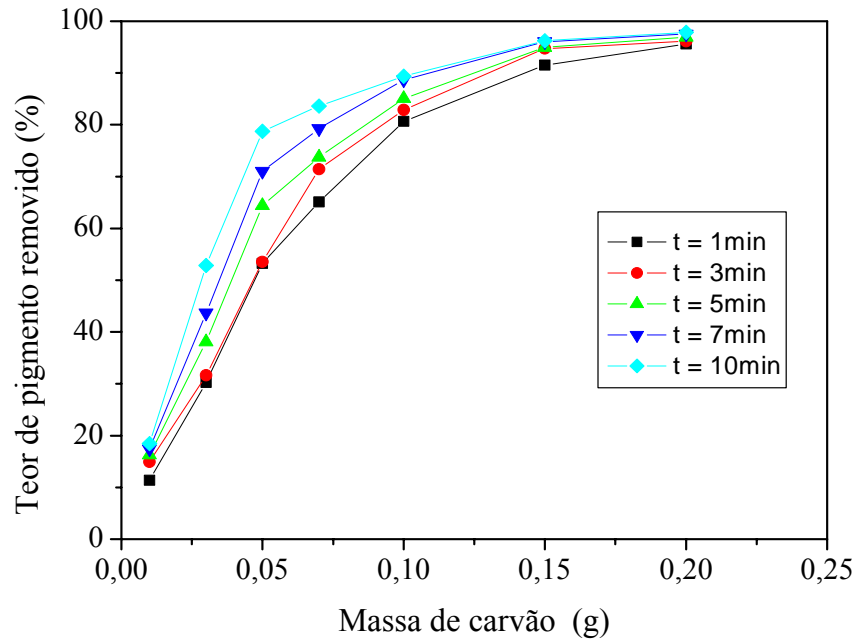


Figura 6.7 - Teor de pigmento removido em função do tempo de agitação e massa de carvão ativado.

De acordo com os dados apresentados na Figura 6.7 é possível observar que o teor de pigmento removido variou com a quantidade do adsorvente e com o tempo de agitação. Na adsorção utilizando carvão ativado, existe um limite máximo de carvão além do qual não se amplia significativamente a percentagem de pigmentos removidos, para um tempo fixo de agitação. Para uma mesma massa de carvão ativado, aumentando o tempo de agitação ocorre maior remoção de componentes que geram cor

A percentagem de pigmentos removidos de 10 mL de solução adicionando apenas 0,01 grama de carvão ativado e com tempo de agitação de 1 minuto foi de 11,38%. Para um tempo de agitação de 7 mim, quando a quantidade de carvão ativado aumentou de 0,15 gramas para 0,20 gramas, a percentagem de cor removida não apresentou um aumento expressivo, ou seja, aumentando a quantidade de carvão ativado em 5 gramas, a percentagem de cor removida passou de 96,06% para 97,49%.

Para uma massa de carvão ativado de 0,15 gramas, com 7 minutos de agitação foi possível remover 96,06% dos pigmentos presentes na solução e com 10 minutos de agitação os pigmentos removidos passaram para 96,24%, ou seja, não houve grandes variações na remoção de pigmentos quando se aumentou o tempo de agitação em 5 minutos. Assim, o

tempo de 7 minutos e a massa de 0,15 g de carvão podem ser selecionados como condições de operação ótimas para remoção da coloração da solução.

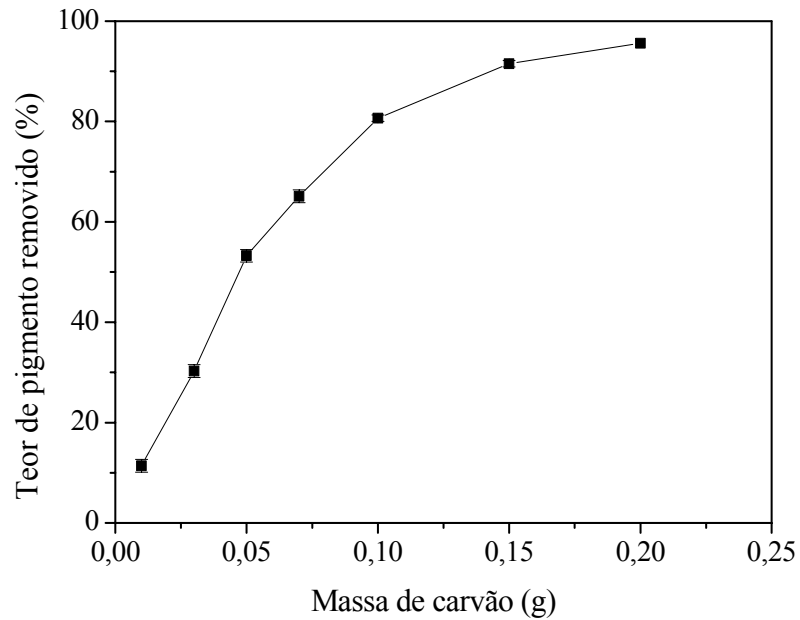


Figura 6.8 - Teor de pigmento removido para o tempo de agitação de 1 minuto.

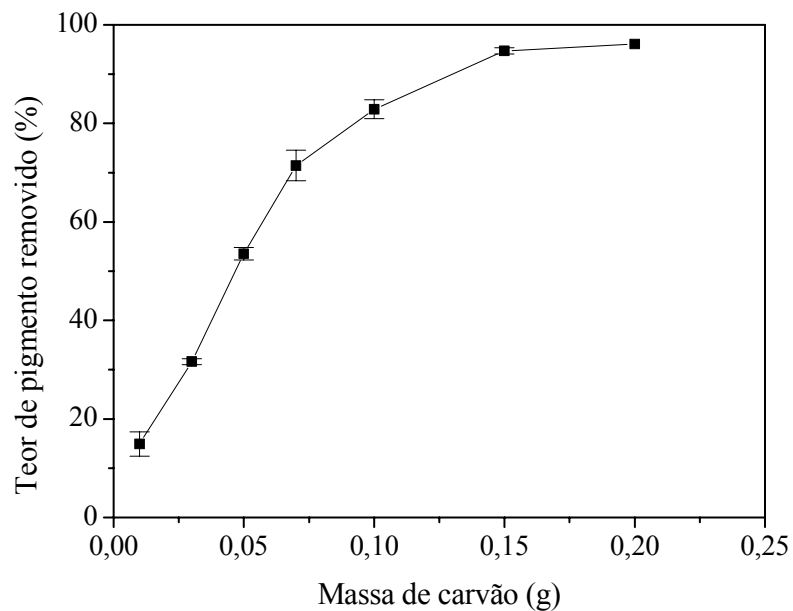


Figura 6.9 - Teor de pigmento removido para o tempo de agitação de 3 minutos.

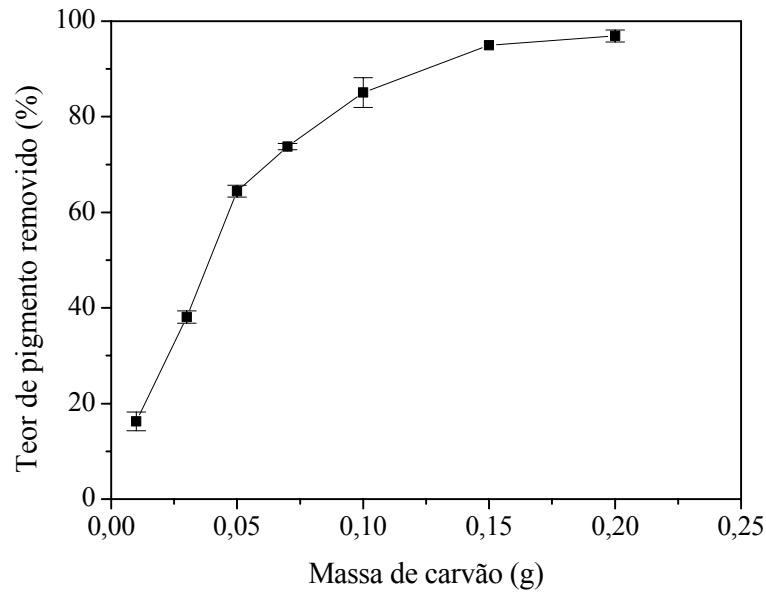


Figura 6.10 - Teor de pigmento removido para o tempo de agitação de 5 minutos.

A Figura 6.13, mostra uma amostra de cafeína purificada com uma massa de carvão ativado de 0,03 gramas e um tempo de agitação de 10 minutos, onde de acordo com os dados obtidos para este experimento (ver Tabela 6.9), foram removidas 52,85% das impurezas presentes nesta amostra. Nesta figura, pode-se observar que a quantidade de impurezas presente na amostra já é bem menor do que quando comparada com a amostra inicial (ver a Figura 6.6).

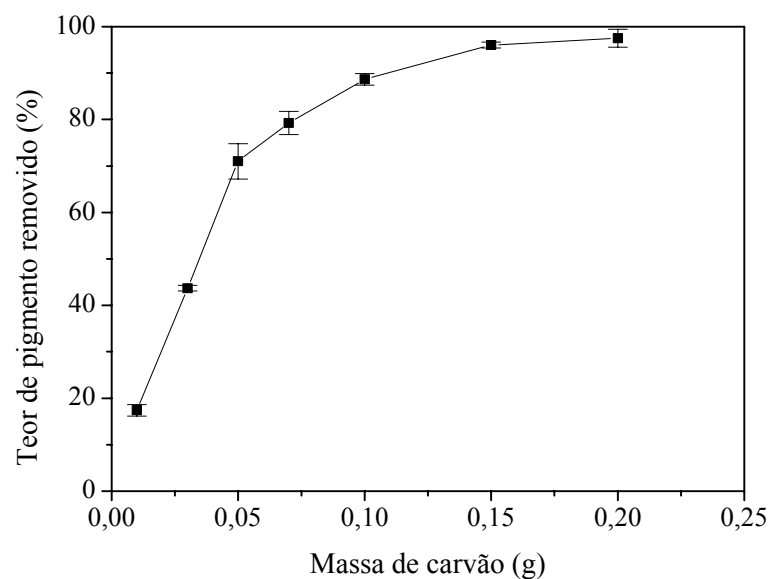


Figura 6.11 - Teor de pigmento removido para o tempo de agitação de 7 minutos.

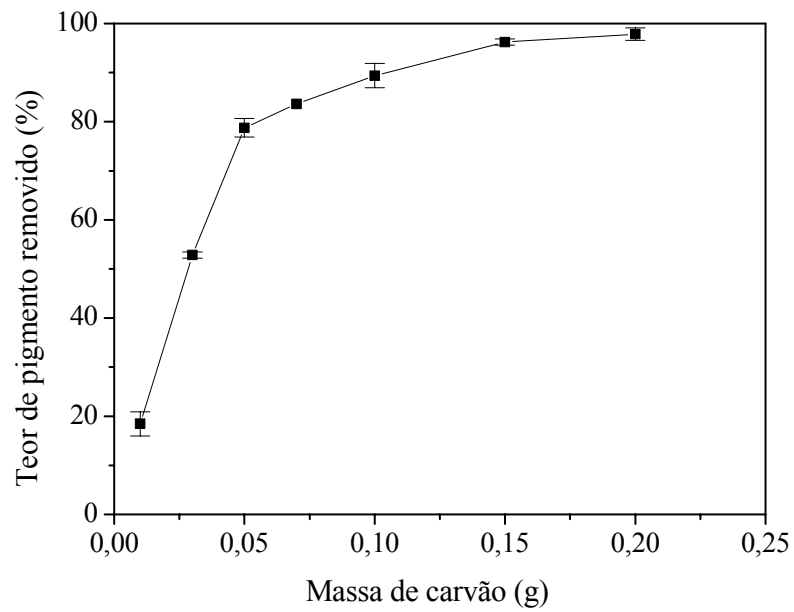


Figura 6.12 - Teor de pigmento removido para o tempo de agitação de 10 minutos.



Figura 6.13 – Amostra de caféina purificada com uma massa de carvão ativado de 0,03 gramas e um tempo de agitação de 10 minutos.

6.5 - Purificação com hidróxido de potássio

Na purificação por "reação química", as percentagens de impurezas adsorvidas, em função do volume de hidróxido de potássio em diferentes tempos de agitação são indicadas na

Tabela 6.11, e podem ser melhor visualizada na Figura 6.14. Também estão indicados nas Figuras de 6.15 a 6.29, a margem de erro calculada para cada amostra.

Tabela 6.11 - Teor de pigmento removido em função do volume de hidróxido de potássio

Volume KOH (0,1 mol/L)	Teor de pigmento removido (%)				
	Tempo agitação				
	1 min	3 min	5 min	7 min	10 min
1	32,75	36,59	43,71	48,05	52,66
3	44,71	50,54	53,78	55,87	60,66
5	59,05	67,06	69,32	71,7	72,35
7	73,08	73,95	76,12	78,34	79,79
10	87,51	87,95	89,57	90,85	91,79
15	90,73	91,45	92,63	93,41	94,46
20	93,96	94,54	95,02	96,01	96,41

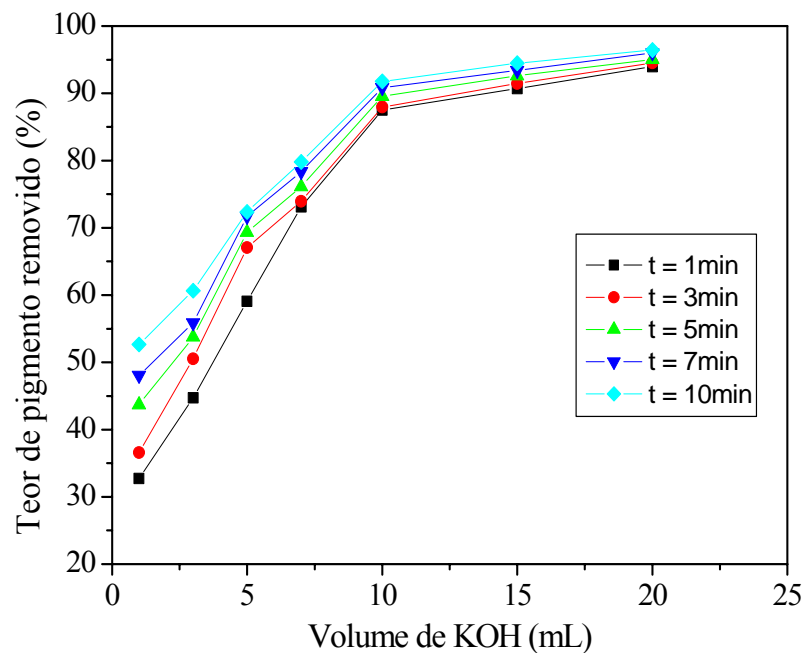


Figura 6.14 - Teor de pigmento removido em função do tempo de agitação e volume de hidróxido de potássio.

Analisando a Figura 6.14, que expressam a percentagem de pigmento removido em função do volume de hidróxido de potássio e do tempo de agitação para a purificação utilizando hidróxido de potássio, pode-se verificar que também existe um limite máximo de hidróxido de potássio além do qual não se amplia a percentagem de pigmento removido, para um tempo fixo de agitação.

Para um mesmo tempo de agitação, aumentando o volume de hidróxido de potássio, ocorrem maiores remoções percentuais de cor, tendendo assintoticamente a 100%. Ao analisar as curvas da Figura 6.15, observa-se a existência de dois regimes de remoção de cor, limitados pelo volume de 10 mL de solução de hidróxido de potássio. Ao variar o volume de hidróxido de potássio de 15 mL para 20 mL, a percentagem de pigmento removido teve um pequeno aumento, para um mesmo tempo de agitação.

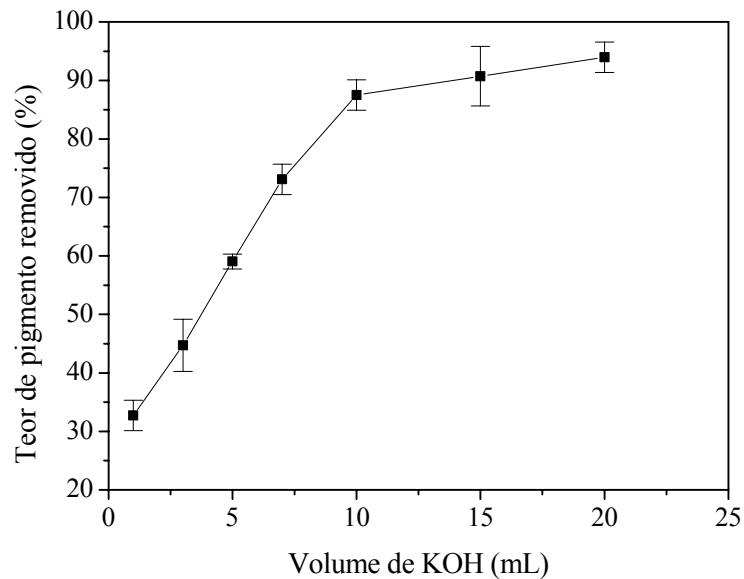


Figura 6.15 - Teor de pigmento removido para o tempo de agitação de 1 minuto.

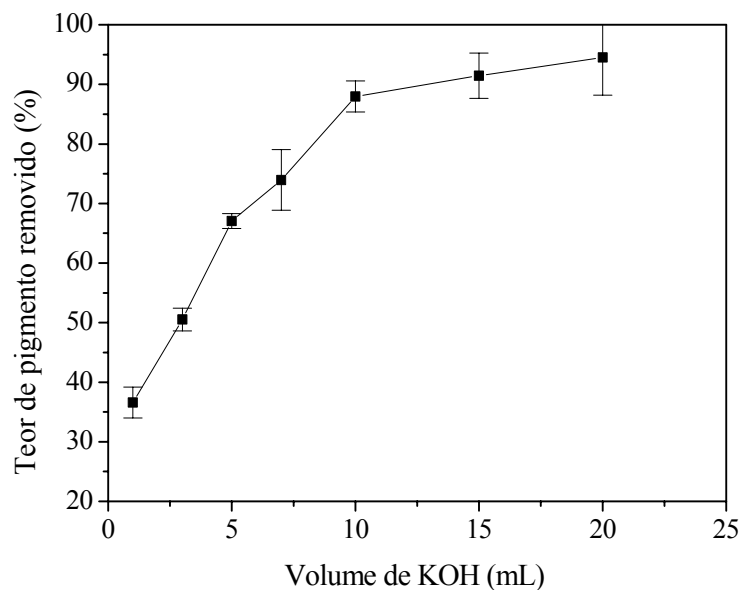


Figura 6.16 - Teor de pigmento removido para o tempo de agitação de 3 minutos.

Extrapolando a curva para o volume de 25 mL de solução de hidróxido de potássio ter-se-á remoção total da cor, para os tempos de agitação de 7 e 10 minutos. Com a adição de 1 mL da solução de hidróxido de potássio, removeu-se 32,75% da cor presente na solução extraída, e com 20 mL de hidróxido de potássio, esta percentagem de pigmento removido foi de 93,96 %, para um tempo de agitação de 1 min. Contudo, desejando-se um produto mais puro o tempo deve ser ampliado para 7 min.

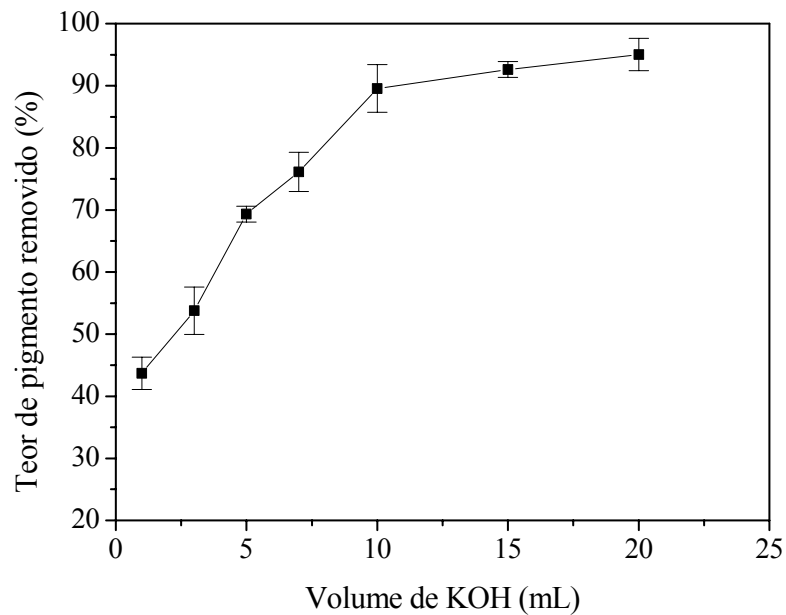


Figura 6.17 - Teor de pigmento removido para o tempo de agitação de 5 minutos.

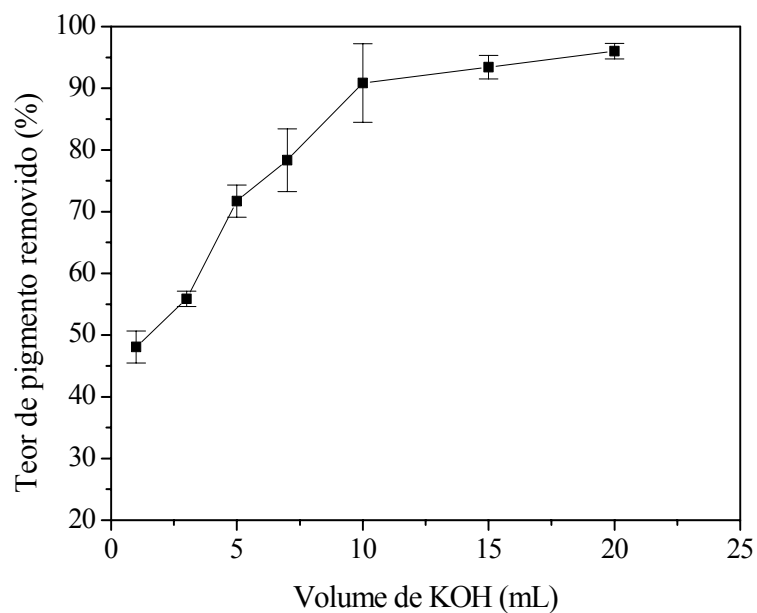


Figura 6.18 - Teor de pigmento removido para o tempo de agitação de 7 minutos.

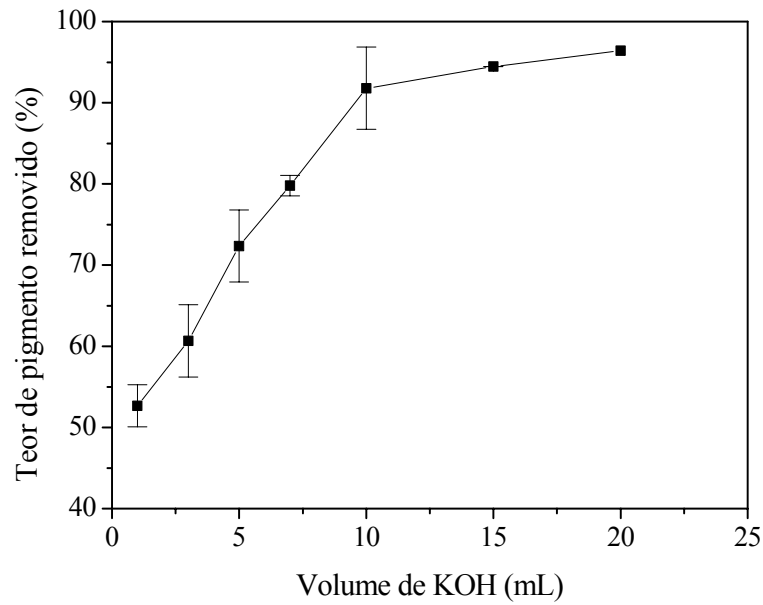


Figura 6.19 - Teor de pigmento removido para o tempo de agitação de 10 minutos.

A Figura 6.20, mostra uma amostra de cafeína purificada com um volume de hidróxido de potássio de 5 mL e um tempo de agitação de 10 minutos, onde de acordo com os dados obtidos, foram removidas 72,35% das impurezas presentes nesta amostra.



Figura 6.20 - Amostra de cafeína purificada de 5 gramas de casca, com um volume de hidróxido de potássio de 5 mL e um tempo de agitação de 10 minutos.

6.6 - Purificação utilizando carvão ativado e hidróxido de potássio

Realizou-se uma análise estatística dos dados do planejamento a três níveis, apresentado na Tabela 6.12, para verificar os efeitos das variáveis independentes: tempo de agitação e volume de hidróxido de potássio, sobre a percentagem de pigmento removido da solução. Para isto, utilizou-se o software *STATISTICA 5.0*.

O nível de significância p estipulado foi de 5%. A Tabela 6.13 apresenta os efeitos principais e os de interação das variáveis, onde os termos lineares estão associados à letra L e os termos quadráticos com a letra Q.

Analisando a Tabela 6.13, observa-se que para o cálculo da percentagem de pigmento removido ao se comparar os níveis p observados com o nível p estipulado de 5%, todas as variáveis foram significativas. Isto pode ser claramente observado através de uma análise da Figura 6.21 que apresenta o gráfico de pareto no qual o valor absoluto do efeito estimado é comparado com o nível de significância estipulado (5%).

Tabela 6.12 - Matriz do delineamento e resposta (percentagem de pigmento removido)

Experimentos	x_1	x_2	y
1	-1	-1	58,20
2	-1	0	62,63
3	-1	1	64,95
4	0	-1	77,88
5	0	0	81,02
6	0	1	82,42
7	1	-1	91,96
8	1	0	94,06
9	1	1	94,29

Desta forma, pode-se dizer que ao se alterar o volume de hidróxido de potássio do nível inferior (2 mL) para o nível superior (10 mL) a resposta sofre um aumento de 31,51 (ver a Tabela 6.12) unidades em média na percentagem de pigmento removido. Para o tempo

de agitação, a alteração do seu nível inferior (2 minutos) para o nível superior (20 minutos) causou um aumento de 4,54 unidades em média na resposta analisada.

Tabela 6.13 - Efeitos principais e de interação sobre a percentagem de cor removida

Fatores	Efeito	Nível p observado
Média	81,0755	0,000000
$x_1(L)$	31,5100	0,000000
$x_2(L)$	4,54000	0,000003
$x_1(Q)$	-5,5167	0,000009
$x_2(Q)$	-1,9067	0,000219
x_1 e x_2	-2,2100	0,000050

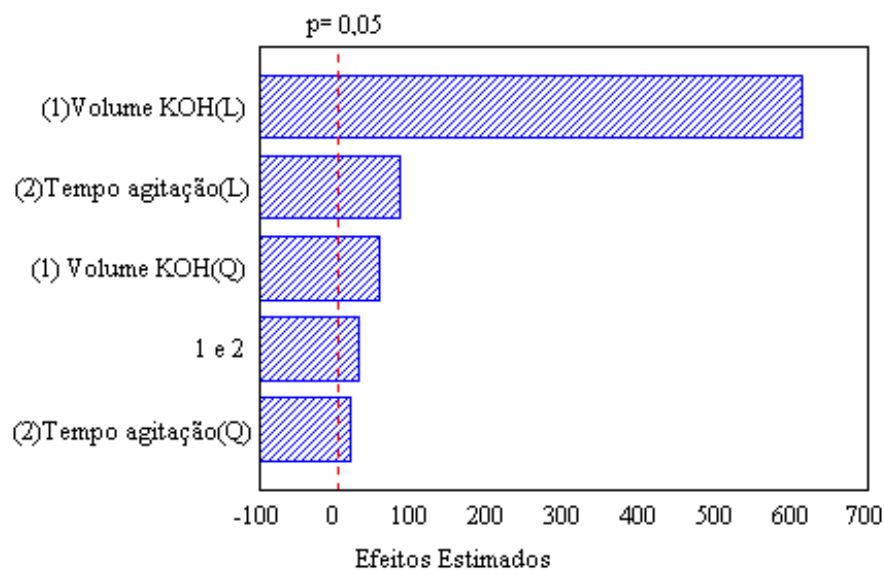


Figura 6.21 - Gráfico de pareto com os efeitos estimados sobre a percentagem de pigmento removidos.

Com base nestes dados, pode-se afirmar que a variável volume de hidróxido de potássio apresenta uma maior influência na percentagem de pigmento removido do que a variável tempo de agitação. A Tabela 6.14 apresenta os resultados obtidos em uma regressão múltipla para a percentagem de pigmento removido. Através dos resultados apresentados na Tabela 6.14 é possível obter uma equação matemática ajustada aos pontos experimentais para a percentagem de pigmento removido em função do volume de hidróxido de potássio e tempo de agitação.

Tabela 6.14 - Resultados da regressão para a resposta percentagem de pigmento removido.

Fatores	Coefficientes de regressão	Desvio padrão	t de Student
Média	81,0755	0,0466	1738,484
$x_1(L)$	15,7550	0,0255	616,792
$x_2(L)$	2,2700	0,0255	88,868
$x_1(Q)$	-2,7583	0,0442	-62,346
$x_2(Q)$	-0,9533	0,0442	-21,548
x_1 e x_2	-1,1050	0,3128	-35,321

O ajuste das variáveis codificadas é representado pela Equação 6.1, cujo coeficiente de correlação quadrática foi de 0,9999, indicando um bom ajuste dos dados experimentais frente à equação empírica proposta, ou seja, 99,99% da variabilidade dos dados são explicados pela Equação 6.1.

$$y = 81,0756 + 15,7550 x_1 - 2,7583 x_1^2 + 2,270 x_2 - 0,9533 x_2^2 - 1,1050 x_1 x_2 \quad (6.1)$$

Para ilustrar os efeitos das variáveis x_1 e x_2 na percentagem de pigmento removido são apresentadas nas Figuras 6.22 e 6.23, a superfície de resposta e as curvas de contorno, ambas gerada pela Equação 6.1, onde pode-se obter o volume de hidróxido de potássio e o tempo de agitação que resultam na maior percentagem de pigmento removido.

Com o objetivo de analisar as superfícies de respostas e determinar as melhores condições das variáveis independentes (volume de hidróxido de potássio e o tempo de agitação) foi realizada uma análise canônica utilizando um algoritmo desenvolvido no *software* MAPLE 7.0 e também os resultados da análise estatística, onde foi possível encontrar os valores das raízes características e também o valor do ponto estacionário. De acordo com os cálculos realizados neste algoritmo, determinou-se a equação da superfície de resposta na forma canônica que é representada pela Equação 6.2.

$$y = y_o - 2,914 w_1^2 - 0,7976 w_2^2 \quad (6.2)$$

Com os valores das raízes características mostradas na Equação 6.2, pode-se verificar a existência de um ponto de máximo, ou seja, existe um ponto onde é possível maximizar a porcentagem de pigmento removido da solução e isto pode ser verificado através dos valores de λ_1 (-2,914) e λ_2 (-0,7976) que foram negativos, indicando a existência de ponto que maximiza a resposta analisada (porcentagem de pigmento removido).

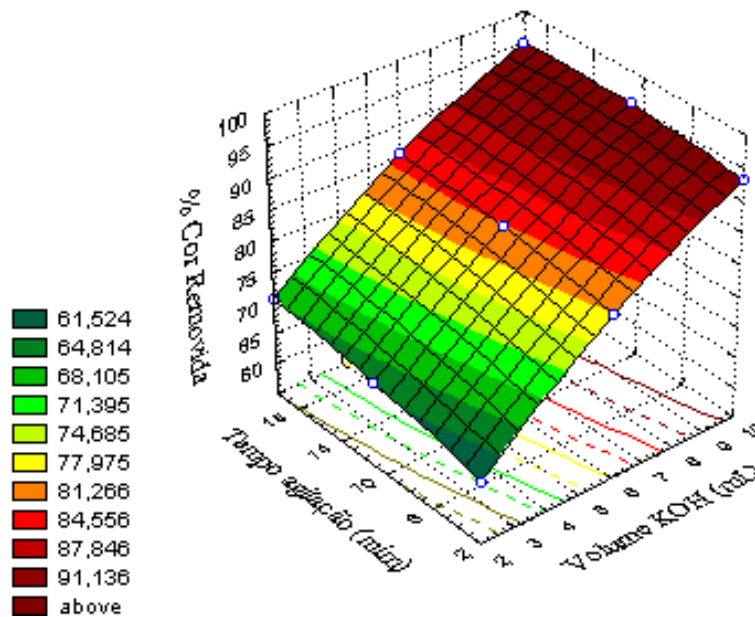


Figura 6.22 - Superfície de resposta a partir de dados do tempo de agitação e volume de hidróxido de potássio para a porcentagem de pigmento removido.

O ponto estacionário (x_0), calculado através da equação 5.7 e utilizando o algoritmo desenvolvido no *software* MAPLE 7.0, foi de 2,9611 (ou seja x_1 , que corresponde ao valor do volume ótimo de KOH na forma codificada) e de -0,5255 (ou seja x_2 , que corresponde ao valor do tempo ótimo de agitação na forma codificada).

Convertendo estes valores encontrados no ponto estacionário para o valor real, utilizando as Equações 5.9 e 5.10, foi possível encontrar o tempo de agitação que maximiza a porcentagem de pigmento removido que foi de 6,27 minutos. Já, o volume de hidróxido de potássio encontrado para maximizar a porcentagem de pigmento removido foi de 17,84 mL, volume este que se encontra fora da faixa experimental estudada que foi de 2 a 10 mL.

Analisando a Figura 6.22, podemos observar que este resultado pode ser explicado pelo fato de que quanto maior o volume de hidróxido de potássio adicionada a solução, maior é a quantidade de pigmento removido, tendendo a 100% da cor removida, ou seja, existe um

ponto onde se consegue maximizar a percentagem de pigmento removido da solução e este ponto seria para um volume de hidróxido de potássio de 17,84 mL e para um tempo de agitação de 6,27 minutos.

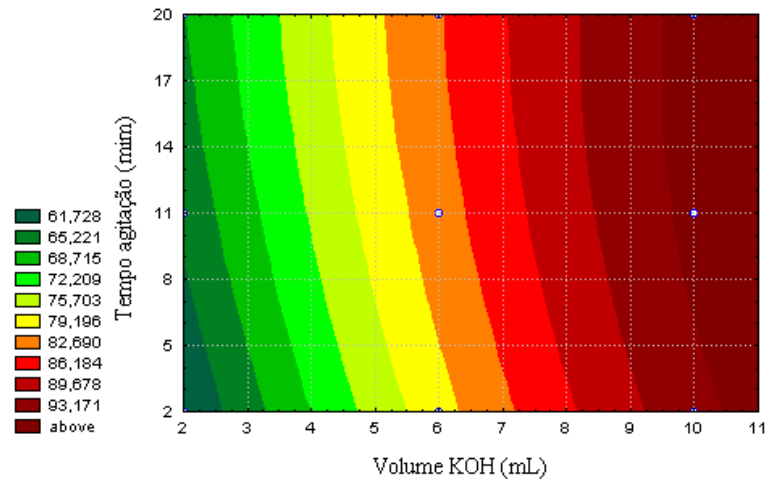


Figura 6.23 - Curvas de contorno a partir dos dados de tempo de agitação e volume de hidróxido de potássio para a percentagem de pigmento removido.

Na Figura 6.24, é mostrado o resultado da purificação utilizando uma solução previamente processada de carvão ativado em condições otimizadas e, posteriormente, purificada com 10 mL de uma solução de hidróxido de potássio e um tempo de agitação de 20 minutos. A cafeína purificada na Figura 6.24 se encontra aderida ao recipiente de vidro.



Figura 6.24 - Cafeína purificada com carvão ativado e hidróxido de potássio.

6.7 – Ajuste das isotermas de Langmuir e Freundlich na purificação de cafeína utilizando carvão ativado

Os valores encontrados na purificação utilizando uma massa de carvão ativado de 0,1, 0,15 e 0,20 gramas e com um tempo de agitação de 10 minutos foram utilizados como valores de porcentagem de pigmento removido próximos do equilíbrio, pois de acordo com os dados apresentados na Tabela 6.10 a variação da porcentagem de cor para essas massas de carvão ativado no tempo de 10 minutos foram menores que 1% quando comparadas com o tempo de agitação de 7 minutos, então se considerou esses pontos no cálculo dos parâmetros da equação de Langmuir (Equação 4.1) e de Freundlich (Equação 4.2), que estão indicados na Tabela 6.15, onde o parâmetro q é a porcentagem de pigmento removido por massa de carvão ativado, e o parâmetro y é a porcentagem de pigmento remanescente na solução clorofórmica (“após atingir o equilíbrio”) por 10 mL de solução clorofórmica (quantidade utilizada para efetuar a purificação).

Com os valores de q e y determinados, realizou-se um ajuste ao modelo de Langmuir e de Freundlich, no *software* STATISTICA 5.0, e determinaram-se os valores das constantes de cada modelo, que são mostradas na Tabela 6.16.

Tabela 6.15 - Valores de y e q utilizados nas equações de Freundlich e Langmuir.

Massa Carvão (mg)	Tempo agitação (10 min)	
	y	q
100	1,066	0,894
150	0,376	0,642
200	0,216	0,489

Tabela 6.16 - Valores dos parâmetros ajustados às equações de Langmuir e Freundlich para a purificação utilizando carvão ativado.

t(mim)	Langmuir			Freundlich		
	Q	K	r^2	k	n	r^2
10	1,133	0,286	99,99	0,879	0,359	99,46

De acordo com os resultados obtidos, pode-se observar que os dois modelos apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais, sendo que o modelo de Langmuir foi o modelo que melhor reproduziu os dados experimentais.

A Figura 6.25 mostra a curva ajustada pela equação de Langmuir, aos dados experimentais, as quais representam bem os pontos experimentais. Já, a Figura 6.26 mostra a curva ajustada pela equação de Freundlich, aos dados experimentais.

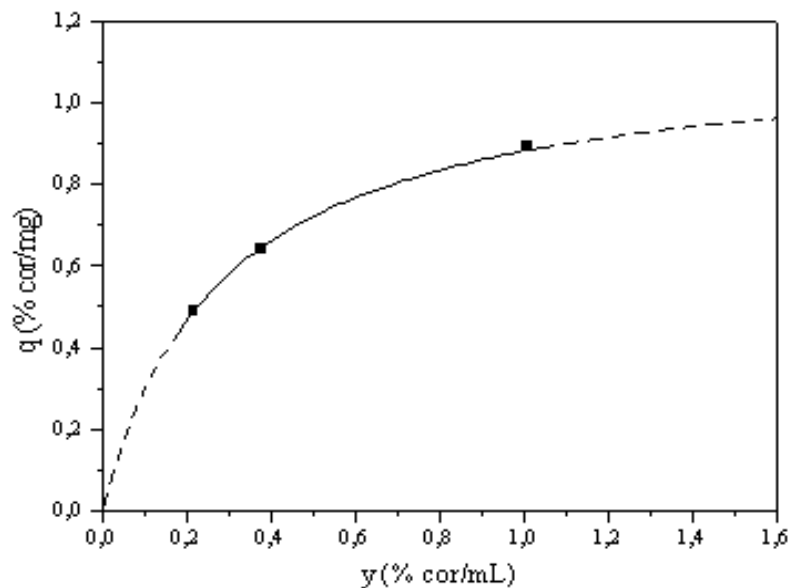


Figura 6.25 - Valores da porcentagem de pigmento removido utilizando uma massa de carvão ativado de 0,1, 0,15 e 0,20 gramas, ajustados ao modelo de Langmuir.

Utilizando a equação de Langmuir obtida por este ajuste, pode-se determinar por simulação que para a remoção de 99% da cor, seria necessária uma massa de carvão ativado de 0,34 gramas (nas mesmas condições do experimento realizado). Utilizando a equação ajustada ao modelo de Freundlich, pode-se determinar por simulação que para a remoção de 99% da cor na solução, seria necessária uma massa de carvão ativado de 0,25 gramas.

6.8 - Estudo cinético dos dados de purificação utilizando carvão ativado

Todos os resultados da purificação utilizando carvão ativado foram ajustados a equações empíricas similares a do modelo de Freundlich e Langmuir e os valores dos

parâmetros destas equações foram encontrados através de um ajuste realizado no *software* STATISTICA 5.0, que são mostradas na Tabela 6.17.

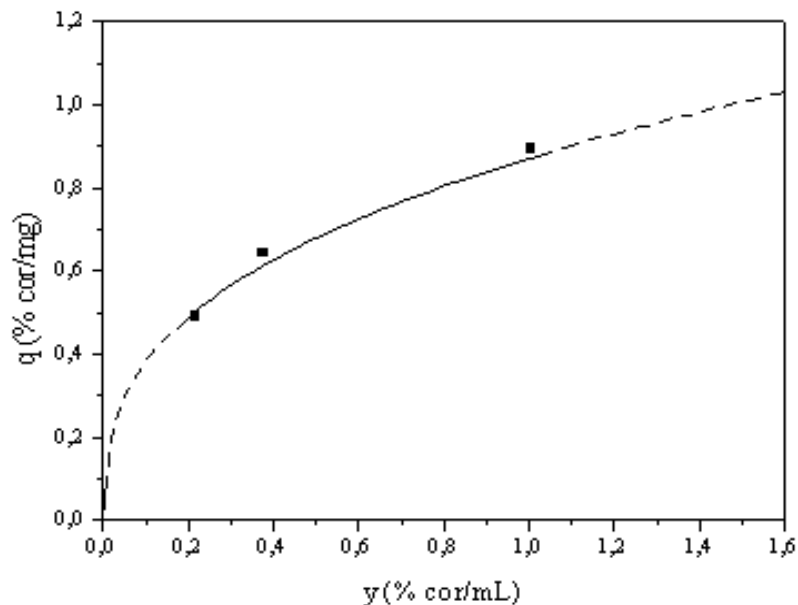


Figura 6.26 - Valores da porcentagem de pigmento removido utilizando massa de carvão ativado de 0,1, 0,15 e 0,20 gramas, ajustados ao modelo de Freundlich.

Tabela 6.17 - Valores de q e y das equações similares ao modelo de Freundlich e Langmuir.

Massa Carvão (g)	Tempo agitação 1 min		Tempo agitação 3 min		Tempo agitação 5 min		Tempo agitação 7 min		Tempo agitação 10 min	
	y	q	y	q	y	q	y	q	y	q
0,01	8,862	1138	8,509	1491	8,373	1627	8,26	1740	8,155	1845
0,03	6,975	1008	6,837	1054,3	6,191	1269,6	5,631	1456,3	4,715	1761,6
0,05	4,976	1004,6	4,846	1030,8	3,658	1268	2,9	1420	2,124	1575,2
0,07	3,48	930,28	2,855	1020,71	2,624	1053,71	2,073	1132,42	1,635	1195
0,1	1,937	806,7	1,713	828,7	1,494	850,6	1,134	886,6	1,06	894
0,15	0,847	610,2	0,53	631,33	0,504	633,06	0,394	640,4	0,376	641,6
0,2	0,442	477,9	0,39	480,5	0,309	484,55	0,251	487,45	0,216	498,2

De acordo com os resultados obtidos, o modelo que melhor reproduziu os dados experimentais foi o modelo de Freundlich, por apresentar melhores coeficientes de correlação, conforme nos mostra a Tabela 6.18.

Tabela 6.18 - Valores dos parâmetros ajustados as equações similares ao modelo de Langmuir e Freundlich para a purificação utilizando carvão ativado.

t(mim)	Langmuir			Freundlich		
	Q	K	r ²	k	n	r ²
1	1154,91	0,733	0,985	644,83	0,260	0,985
3	1320,57	0,752	0,898	696,44	0,297	0,936
5	1604,78	1,004	0,949	760,92	0,337	0,982
7	1792,14	0,913	0,971	877,84	0,328	0,982
10	2096,41	1,007	0,974	995,43	0,333	0,956

Os valores das constantes “k” e “n” da equação similar ao modelo de Freundlich foram ajustados, utilizando o *software* TABLECUVE, as equações em função do tempo gerando a Equação 6.3. Esta equação é útil para a previsão da porcentagem de pigmento removido por unidade de massa de carvão em função do tempo de agitação.

$$q = (585,65107 + 40,2778 t) y^{\left(0,34110812 - \frac{0,083777953}{t}\right)} \quad (6.3)$$

A Figura 6.27 mostra as curvas ajustadas pela Equação 6.3, aos dados experimentais, as quais representam bem os pontos experimentais.

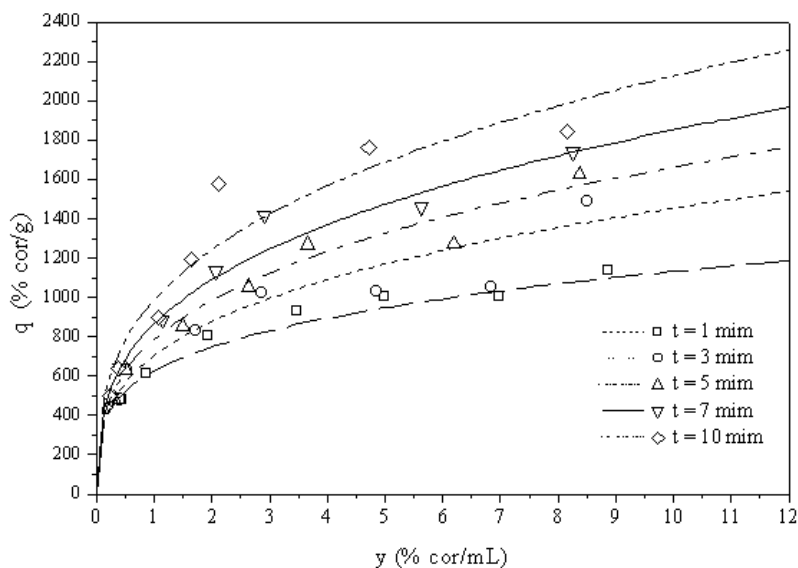


Figura 6.27 - Valores da porcentagem de pigmento removido utilizando carvão ativado ajustados a equação similar ao modelo de Freundlich.

6.9 - Estudo cinético dos dados de purificação utilizando hidróxido de potássio

No experimento de purificação utilizando hidróxido de potássio, os dados experimentais foram ajustados a uma equação empírica similar ao modelo de Freundlich e de Langmuir, onde q é a quantidade de pigmento removido por quantidade de hidróxido de potássio e y é a porcentagem de pigmento remanescente na solução clorofórmica. No entanto, o ajuste realizado com os valores de y e q calculados conforme descrevem os modelos de Freundlich e de Langmuir não reproduziram bem os dados experimentais conforme se indica no Anexo C, apresentando baixos coeficientes de correlação. Então um novo ajuste foi pesquisado, onde q é a porcentagem de pigmento removido e y é a quantidade de solução de hidróxido de potássio adicionada para a purificação, que estão indicados na Tabela 6.11.

Utilizando os valores de q e y no *software* STATISTICA 5.0, foram determinados os valores das constantes de cada equação, que são mostradas na Tabela 6.19, com seus coeficientes de correlação que foram mais próximos de 1, o que mostra que a correlação obtida representa melhor os dados experimentais.

De acordo com os resultados obtidos no ajuste, a equação que melhor reproduziu os dados experimentais de purificação utilizando hidróxido de potássio foi à equação empírica similar à equação de Freundlich, por apresentar melhores coeficientes de correlação, conforme nos mostra a Tabela 6.19.

Tabela 6.19 - Valores dos parâmetros ajustados às equações empíricas similares ao modelo de Langmuir e Freundlich para a purificação utilizando o hidróxido de potássio.

t(min)	Langmuir			Freundlich		
	Q	K	r^2	K	n	r^2
1	113,4789	3,8434	0,9750	34,02	0,3606	0,9725
3	106,6945	2,2782	0,9784	39,15	0,3117	0,9780
5	103,3616	2,0831	0,9563	43,82	0,2746	0,9774
7	101,8302	1,7242	0,9401	47,13	0,2516	0,9749
10	99,3857	1,3272	0,9251	51,13	0,2238	0,9779

Os valores das constantes “k” e “n” da equação empírica similar a equação de Freundlich foram ajustados as equações em função do tempo pelo *software* TABLECUVE, gerando a Equação 6.4. Esta equação é útil para a previsão da porcentagem de cor removida por

quantidade de hidróxido de potássio em função do tempo de agitação. A Figura 6.28 mostra as curvas ajustadas pela Equação 6.4 aos pontos experimentais.

$$q = (33,195574 + 1,895082 t) y^{(0,36669793 - 0,059108308 \ln(t))} \quad (6.4)$$

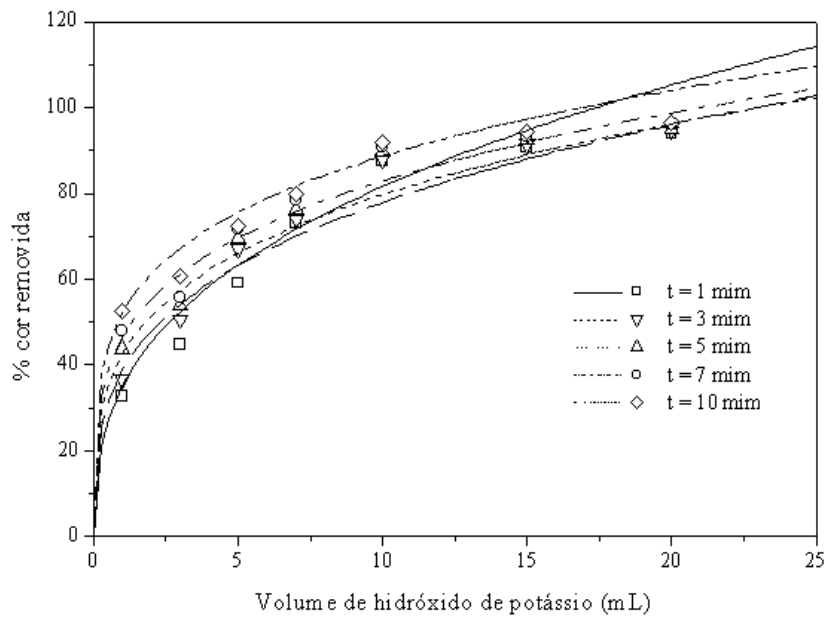


Figura 6.28 - Valores da porcentagem de pigmento removido utilizando hidróxido de potássio ajustados a uma equação empírica similar a equação de Freundlich

6.10 - Estudo cinético da extração com “reação química” da purificação utilizando hidróxido de potássio

Os dados obtidos na titulação com HCl para determinação de C_A e C_B em mol/L são apresentados no Anexo D.

No ajuste realizado para obter-se a variação da porcentagem de pigmento residual na solução com o tempo de agitação (dC_A/dt), a Equação 6.5 foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais, sendo que foram utilizados os dados de concentração residual de pigmento (c) em função do tempo de agitação (t) para os volumes de hidróxido de potássio de 1, 3 e 5 mL.

A Tabela 6.20 mostra os valores dos parâmetros “a”, “b” e “n” da Equação 6.5 para cada volume de hidróxido de potássio utilizado na purificação.

$$c = a_{[i]} + b_{[i]}t^{n_{[i]}} \quad (6.5)$$

Tabela 6.20 - Parâmetros da Equação 6.5 ajustada pelo *software* TABLECURVE.

Volume de KOH [i]	r ²	Parâmetros		
		a	b	n
1 mL	0,9988	0,0983	- 0,0314	0,2103
3 mL	0,9918	0,0999	- 0,0450	0,01256
5 mL	0,9923	0,1060	- 0,0665	- 0,0793

Para os volumes de hidróxido de potássio de 7, 10, 15 e 20 mL a equação que melhor representou os dados experimentais foi a Equação 6.6. A Tabela 6.21 mostra os valores dos parâmetros “a” e “b” da Equação 6.6 para cada volume de hidróxido de potássio.

$$c = a_{[i]} + b_{[i]} \ln t \quad (6.6)$$

Tabela 6.21 - Parâmetros da Equação 6.6 ajustada pelo *software* TABLECURVE.

Volume de KOH [i]	r ²	Parâmetros	
		a	b
7 mL	0,9901	0,0250	- 0,00127
10 mL	0,9931	0,0123	- 0,00149
15 mL	0,9917	0,0094	- 0,00157
20 mL	0,9985	0,0068	- 0,00159

A regressão não linear realizada através do *software* STATISTICA 5.0 com todos os pontos do experimento, é mostrada no Anexo E. Os valores da constante da taxa de velocidade (*k*), da ordem da "reação" com relação a A (*n*) e da ordem da reação com relação a B (*m*), conforme indicado na Equação 5.12, encontrados nesta regressão deram origem a uma pseudo reação, pois não obteve-se informações que possibilitassem afirmar que se trata de reação química do hidróxido de potássio com constituintes da cor. O fenômeno pode ser de extração ou de extração com "reação" química.

Para determinação da ordem da “reação” utilizando o método do excesso para a espécie A se fez uma regressão linear com Equação 5.14 e os parâmetros necessários para realizar a regressão estão indicados na Tabela 6.22.

Tabela 6.22 - Valores dos parâmetros utilizados na regressão para o método de excesso da espécie A.

$-dC_A/dt$	$\ln(-dC_A/dt)$	$\ln C_A$
0,0066	-5,02	-2,71
0,0027	-5,91	-2,82
0,0018	-6,29	-2,89
0,0014	-6,55	-2,97
0,0010	-6,84	-3,06

O resultado obtido com a regressão linear efetuada à Equação 5.14 é mostrado na Equação 6.7, cujo coeficiente de correlação foi de 0,9730. Na Equação 6.7, y corresponde ao $\ln(-dC_A/dt)$ e x corresponde ao $\ln C_A$. Substituindo os valores encontrados pela regressão linear efetuada à Equação 5.14 teremos a Equação 6.8, onde a ordem encontrada para a espécie A foi de cinco.

$$y = 8,60 + 5,02 x \tag{6.7}$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = 5431,65 C_A^5 \tag{6.8}$$

Os parâmetros necessários para regressão linear efetuada à Equação 5.16, tendo em excesso a espécie B, são apresentados na Tabela 6.23.

Tabela 6.23 - Valores dos parâmetros utilizados na regressão para o método de excesso da espécie B.

$-dC_A/dt$	$\ln(-dC_A/dt)$	$\ln C_B$
0,00159	-6,44	-5,11
0,00053	-7,54	-5,23
0,00031	-8,05	-5,36
0,00022	-8,42	-5,61
0,00015	-8,80	-5,70

O resultado encontrado para a regressão linear efetuada à Equação 5.16 é mostrado na Equação 6.9, cujo coeficiente de correlação foi de 0,9634. Na Equação 6.9, y corresponde ao $\ln(-dC_A/dt)$ e x corresponde ao $\ln C_B$ e substituindo os valores encontrados pela regressão linear efetuada à Equação 5.16 tem-se a Equação 6.10, onde a ordem encontrada para a espécie A foi de aproximadamente três.

$$y = 10,21 + 3,34x \quad (6.9)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = 27173,56 C_B^3 \quad (6.10)$$

Portanto, a equação da taxa de velocidade da reação química proposta, de acordo com o método do excesso, descrito no item 5.9 pode ser expressa de acordo com a Equação 6.11.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^5 C_B^3 \quad (6.11)$$

Substituindo os valores de $\ln(-dC_A/dt)$, C_A e C_B na Equação 6.11, para cada volume de hidróxido de potássio utilizado na purificação, determinou-se os valores da constante da taxa de velocidade de reação (k) encontrados para esta equação, valores estes que variaram de $1,71349 \times 10^7$ a $1,012 \times 10^{15}$. De acordo com os resultados encontrados para a constante da taxa de velocidade de reação, que variaram acentuadamente com a concentração de hidróxido de potássio, pode-se afirmar que a Equação 6.11 não explica os dados experimentais, pois constantes da taxa de velocidade de reação não variam com a concentração do reagente.

6.11 - Coeficiente de partição

O coeficiente de partição para a purificação utilizando o hidróxido de potássio foi calculado de acordo com a Equação 5.17 e é mostrado na Figura 6.29. A Figura 6.29 sugere a existência de dois regimes de extração, com variação de y/x menos acentuada ao operar com menores valores de hidróxido de potássio e para valores de hidróxido de potássio maiores que 10 mL, a extração da cor se intensifica, o que é mostrado pelo aumento do coeficiente angular

da linha. Os dados se ajustam, aproximadamente, a duas retas de coeficientes angulares diferentes.

Esse resultado é de importância expressiva na realização de planejamento para purificação da cafeína existente em extratos de casca de café. Os dados possibilitam a especificação de um sistema de extração líquido-líquido na purificação da cafeína.

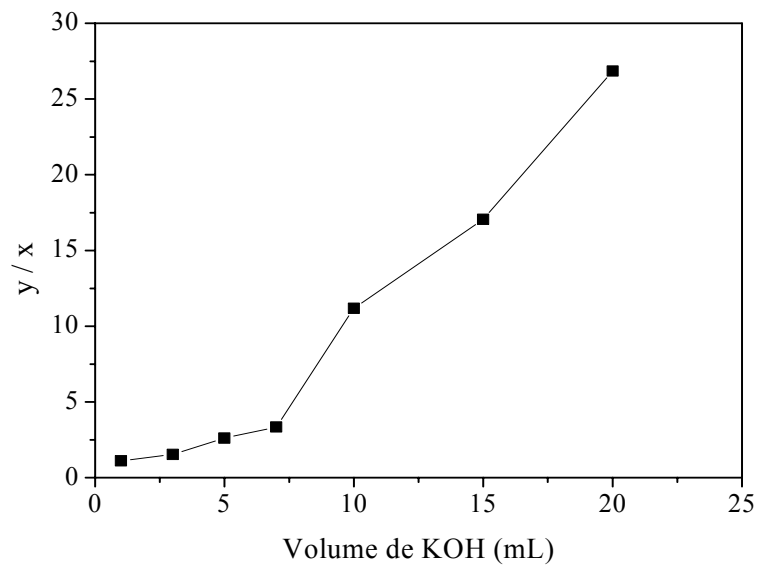


Figura 6.29 - Coeficiente de partição em função do volume de KOH utilizado na purificação.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

7.1 – Quanto ao diâmetro médio da casca de café

As extrações de cafeína da casca de café torrada com diferentes diâmetros médios mostraram que quanto menor o diâmetro médio da casca de café, maior a quantidade de cafeína extraída nas condições operacionais selecionadas. Em amostras com 5 gramas de casca de café com diâmetro médio de 2,87 mm, foi possível extrair em um volume de 50 mL de extrato, 7,84% da cafeína total presente nesta amostra e em amostras com 5 gramas de casca de café com diâmetro médio de 0,36 mm, extraiu-se 33,92% da cafeína presente nesta amostra.

No experimento realizado com dez extrações sucessivas em uma mesma amostra com 5 gramas de casca de café torrada, a porcentagem de cafeína extraída (acumulada) das dez extrações foi de 52,14% do total da cafeína presente nesta amostra.

7.2 – Quanto à purificação da cafeína com carvão ativado

A porcentagem de pigmento removido no processo de purificação utilizando carvão ativado variou de acordo com a massa de carvão ativado utilizada em cada experimento e também com o tempo de agitação.

Em experimentos com tempo de agitação de 1 minuto, quando se utilizou uma massa de carvão ativado de 0,01 gramas, a porcentagem de pigmento removido foi de 11,38% e com uma massa de carvão ativado de 0,20 gramas, a porcentagem de pigmento removido foi de 95,58%, ou seja quanto maior a massa de carvão ativado, maior a porcentagem de pigmento removido para um mesmo tempo de agitação.

Em experimentos com uma massa de carvão ativado de 0,03 gramas, quando a amostra foi agitada por um tempo de 1 minuto, a porcentagem de pigmento removido foi de 30,25% e aumentando o tempo de agitação para 10 minutos, a porcentagem de pigmento removido foi de 60,66%, indicando desta forma, que quanto maior o tempo de agitação, maior

o teor de componentes de cor removidos para uma mesma massa de carvão ativado (até que o equilíbrio seja alcançado).

7.3 – Quanto à purificação da cafeína com hidróxido de potássio

Nos experimentos de purificação utilizando hidróxido de potássio, um aumento no volume de hidróxido de potássio e no tempo de agitação, causou um aumento na porcentagem de cor removida da solução.

Para um tempo de agitação de um minuto, aumentando o volume de hidróxido de potássio de 1 mL para 20 mL, a porcentagem de cor removida aumentou em 61,21%. Já um aumento no tempo de agitação de 1 para 10 minutos, para um volume de hidróxido de potássio de 1 mL proporcionou um aumento na porcentagem de cor removida de 19,91%.

7.4 - Quanto ao ajuste dos dados experimentais de purificação utilizando carvão ativado às isothermas de Langmuir e de Freundlich

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais de purificação utilizando carvão ativado foi o modelo de Langmuir. Na purificação utilizando hidróxido de potássio a equação que melhor reproduziu os dados experimentais foi uma equação similar a equação de Freundlich.

7.5 – Quanto ao estudo cinético dos dados de purificação utilizando carvão ativado

No estudo cinético utilizando carvão ativado, o modelo que melhor reproduziu os dados experimentais foi uma equação empírica similar ao modelo de Freundlich

7.6 – Quanto ao estudo cinético dos dados de purificação utilizando hidróxido de potássio

Uma equação empírica similar ao modelo de Freundlich foi a que melhor reproduziu os dados experimentais no estudo cinético de purificação utilizando hidróxido de potássio.

7.7 – Quanto à determinação das condições ótimas operacionais do processo de purificação utilizando carvão ativado com hidróxido de potássio

De acordo com os dados obtidos através da análise canônica, a condição que maximiza a percentagem de pigmento removido pelo KOH é de 17,84 mL com concentração 0,1 mol/L, para um tempo de agitação de 6,27 minutos.

7.8 – Quanto ao estudo cinético da remoção de pigmento utilizando hidróxido de potássio

O modelo de “reação química” proposta para explicar a pseudo-reação que ocorre entre as impurezas que originam a cor na solução clorofórmica e o hidróxido de potássio, dando origem a uma solução clorofórmica clarificada, não se aplicou neste processo de purificação, devido aos altos valores encontrados para a ordem da reação e também pela variação da constante da taxa de velocidade de reação com a concentração do reagente (hidróxido de potássio).

CAPÍTULO 8

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No decorrer do trabalho surgiram algumas sugestões para trabalhos futuros, no sentido de promover uma melhoria na extração e purificação da cafeína extraída da casca de café, e que estão abaixo relacionadas:

- Caracterização experimental do carvão ativado utilizado na purificação da cafeína, para confirmar informações fornecidas pelo fabricante;
- Realização de um estudo econômico do processo de extração utilizando água e clorofórmio
- Efetuar análises mais abrangentes da cafeína obtida utilizando equipamentos de análise instrumental como o HPLC, visando a determinação de impurezas remanescentes.
- Utilização da cafeína em bebidas e “fármacos” e analisar a aceitação e qualidade dos produtos formulados.

ANEXO A

DETERMINAÇÃO DE CAFEÍNA PELO MÉTODO DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ

A determinação da cafeína de acordo com o método do Instituto Adolfo Lutz, foi realizado da seguinte maneira: Pesaram-se 2g da amostra residual da casca de café extraída com clorofórmio em diferentes tempos de agitação em um béquer de 100 mL. Adicionou-se cuidadosamente, evitando a formação de grânulos, com o auxílio de uma vareta de vidro, 4 ml de ácido sulfúrico. Homogeneizou-se. Aqueceu-se em banho-maria por 15 minutos. Adicionou-se, com cuidado, 50 mL de água fervente. Aqueceu-se por mais 15 minutos. A solução foi filtrada a quente. Lavou-se o béquer e o filtro com 3 porções de 10 mL de água quente, acidulada com ácido sulfúrico. O filtrado e as águas de lavagem foram recebidos em um funil de separação de 250 mL. Deixou-se a solução esfriar. Adicionou-se 30 mL de clorofórmio, agitando o funil de separação e deixando a solução separar as camadas posteriormente. Decantou-se a camada clorofórmica, através de um filtro umedecido com clorofórmio, para um balão de fundo chato de 250 mL, previamente aquecido em estufa a 100°C, por uma hora, resfriado em um dessecador e pesado. Repetiu-se a extração com mais 3 porções de 30 mL de clorofórmio, reunindo os extratos através do filtro, no balão. Destilou-se o clorofórmio até reduzir o volume a cerca de 20 mL. Tomou-se o balão com os 20 mL de clorofórmio, onde estava contida a cafeína extraída. Evaporou-se em banho-maria até secura. Aqueceu-se em estufa a 100°C, por quarenta e oito horas até se obter peso constante. Após este tempo, o balão foi retirado da estufa, resfriado em um dessecador e pesado. A massa de cafeína foi determinada através da diferença de peso do balão vazio e do balão com os cristais de cafeína após ser retirado da estufa.

ANEXO B

DETERMINAÇÃO DE CAFEÍNA SEM NENHUM TIPO DE TRATAMENTO APÓS AS EXTRAÇÕES

O resultado da determinação de cafeína em 5 gramas de casca de café sem nenhum tipo de tratamento após as extrações realizadas em amostra com diâmetro médio de peneira de 0,36 mm estão indicados na Tabela B.1.

Tabela B.1 - Determinação do conteúdo de cafeína em cada extração.

Extração	Tempo de extração (s)	Temperatura de extração (°C)	Absorbância (274 nm)	mg de cafeína / mL água
1	18	79,8	1,739	3,4085
2	17	78,5	0,312	0,6116
3	17	79,6	0,108	0,2117
4	17	60,2	0,034	0,0667
5	18	79,1	0,016	0,0314
6	18	77,3	0,019	0,0373
7	17	78,2	0,009	0,0177
8	18	79,9	0,018	0,0353
9	17	79,2	0,021	0,0412
10	20	79,5	0,009	0,0177
11	20	79,2	0,012	0,0236
12	20	80,3	0,009	0,0177
13	20	81,4	0,016	0,0314
14	20	79,2	0,009	0,0177
15	18	79,9	0,012	0,0236
16	20	80,1	0,011	0,0216
17	18	80,9	0,008	0,0157
18	18	82,5	0,008	0,0157
19	18	81,3	0,012	0,0236
20	20	79,9	0,011	0,0216
21	20	79,2	0,006	0,0118
22	23	80,1	0,004	0,0079
23	24	79,9	0,003	0,0059
24	24	79,3	0,003	0,0059

$\Sigma = 4,7233$

De acordo com os dados apresentados pode-se verificar que a quantidade de cafeína determinada em cada extração é muito grande, e somando o resultado obtido nas 24 extrações se obtém uma quantidade de cafeína impossível de ser atingida nestas extrações baseada na quantidade de cafeína que a casca possui. Isto se deve ao fato de que ao se realizar a leitura da absorvância das amostras sem tratamento algum, o espectrofotômetro identificou outros compostos que possuía comprimentos de onda próximos ao da cafeína, como por exemplo os taninos que possuem comprimentos de onda de 278 nm.

ANEXO C

AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR E DE FREUNDLICH AOS DADOS DE PURIFICAÇÃO UTILIZANDO KOH

Com os valores encontrados na purificação utilizando hidróxido de potássio, foram calculados os parâmetros da equação de Langmuir (Equação 4.1) e de Freundlich (Equação 4.2), que estão indicados na Tabela C.1, onde o parâmetro q é a porcentagem de cor removida utilizando hidróxido de potássio por volume hidróxido de potássio utilizado para efetuar a purificação, e o parâmetro y é a porcentagem de cor remanescente na solução clorofórmica por 10 mL de solução clorofórmica (quantidade utilizada para efetuar a purificação).

Tabela C.1 - Valores de q e y das equações similares ao modelo de Freundlich e Langmuir.

Volume KOH (mL)	Tempo agitação									
	1 mim		3 mim		5 mim		7 mim		10 mim	
	y	q	y	q	y	q	y	q	y	q
1	6,725	32,75	6,341	39,59	5,629	43,71	5,195	48,05	4,734	52,66
3	5,529	14,9	4,946	16,84	4,622	17,92	4,413	18,62	3,934	20,22
5	4,095	11,81	3,294	13,412	3,068	13,864	2,83	14,34	2,765	14,47
7	2,692	10,44	2,605	10,56	2,388	10,87	2,166	11,191	2,021	11,39
10	1,249	8,751	1,205	8,795	1,043	8,957	0,915	9,085	0,821	9,179
15	0,927	6,04	0,855	6,09	0,737	6,175	0,659	6,227	0,554	6,297
20	0,604	4,698	0,546	4,727	0,498	4,751	0,399	4,8	0,359	4,82

Com os valores dos parâmetros q e y determinados, realizou-se um ajuste ao modelo de Langmuir (Equação 4.1) e de Freundlich (Equação 4.2), no *software* STATISTICA 5.0, e determinou-se os valores das constantes de cada modelo, que são mostradas na Tabela C.2. De acordo com os resultados obtidos, o modelo que melhor reproduziu os dados experimentais foi o modelo de Freundlich, por apresentar melhores coeficientes de correlação, conforme nos mostra a Tabela C.2.

Tabela C.2 - Valores dos parâmetros ajustados as equações de Langmuir e Freundlich para a purificação utilizando hidróxido de potássio .

t(mim)	Langmuir			Freundlich		
	Q	K	r ²	k	n	R ²
1	301197	742445	0,8665	4,0091	0,9807	0,8698
3	507739	998463	0,9040	3,0574	1,3086	0,9137
5	542536	876098	0,8774	2,6653	1,5257	0,8972
7	319582	471221	0,8609	2,5884	1,6609	0,8804
10	267458	333457	0,8554	0,9339	2,5327	0,9073

Os valores das constantes “k” e “n” da equação de Freundlich, foram ajustados utilizando o *software* TABLECUVE, a equações em função do tempo gerando a Equação C.1

$$q = (4,2444 - 0,3664 t) y^{(0,9651 + 0,0471 t^{1,5})} \quad (C.1)$$

A Figura C.1 mostra as curvas ajustadas pela Equação C.1, aos dados experimentais, as quais não representam bem os pontos experimentais.

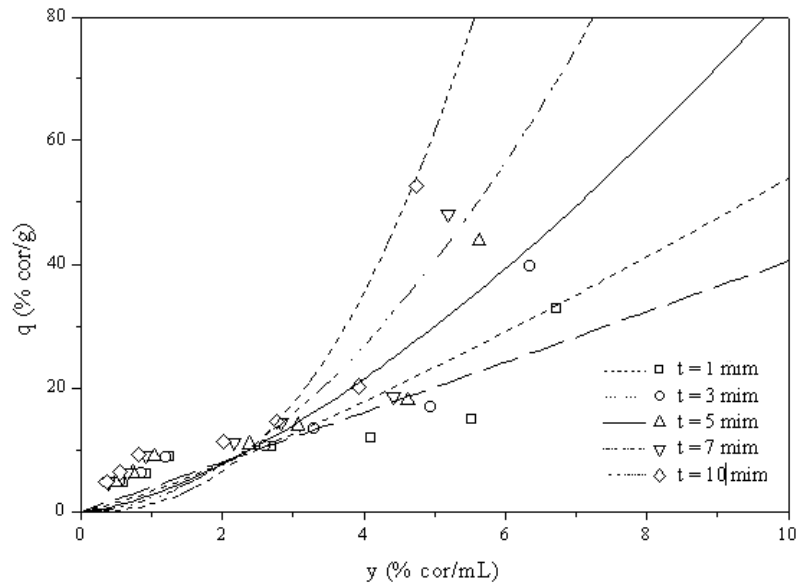


Figura C.1 - Valores da percentagem de pigmento removido utilizando hidróxido de potássio ajustados ao modelo de Freundlich

ANEXO D

TITULAÇÃO COM HCL PARA DETERMINAÇÃO DA COR EM MOL/L

A solução clorofórmica a ser purificada, foi agitada por diferentes tempos com diferentes quantidades de hidróxido de potássio. Em seguida, a mistura foi mantida em repouso para separação das fases (fase com clorofórmio e fase com hidróxido de potássio) por um período de um minuto. Com a fase contendo clorofórmio, ou seja, a fase que foi purificada, efetuou-se a leitura em espectrofotômetro a 319 nm para quantificar a porcentagem de pigmento que foi removida utilizando o hidróxido de potássio, e com a fase contendo o hidróxido de potássio e as impurezas removidas da fase clorofórmica, efetuou-se uma titulação com HCl para determinar a quantidade de hidróxido de potássio que restou após cada tempo de agitação para a purificação. Com esse dado efetuou-se um cálculo estequiométrico. Para os cálculos de C_A (concentração equivalente de cor na solução em mol/L) e de C_B (concentração de hidróxido de potássio resultante na solução após purificação em mol/L), se fez necessário a correção da solução de HCl através de um fator de correção que foi de 0,8, para padronização da solução.

Nas Tabelas D.1 à D.7, encontram-se as concentrações de hidróxido de potássio e de cor presentes em cada ensaio

Tabela D.1 - Titulação da solução de hidróxido de potássio na quantidade de 1 mL utilizado na purificação da solução cloroformica em diferentes tempos de agitação.

Tempo Agitação (min)	% cor após purificação	Vol. HCL gastos na titulação	Vol. corrigido pelo fator de correção = 0,8	C_A , Equivalente de cor na solução (mol/L)	C_B , KOH resultante na solução após purificação (mol/L)
0	100	3,75	3	0,0983	0,1
1	67,25	2,52	2,017	0,0661	0,0670
3	60,41	2,26	1,81	0,0594	0,0603
5	56,29	2,11	1,68	0,0553	0,0560
7	51,95	1,94	1,55	0,0510	0,0516
10	47,34	1,77	1,42	0,0465	0,0473

Tabela D.2 - Titulação da solução de hidróxido de potássio na quantidade de 3 mL utilizado na purificação da solução cloroformica em diferentes tempos de agitação.

Tempo Agitação (min)	% cor após purificação	Vol. HCL gastos na titulação	Vol. corrigido pelo fator de correção = 0,8	C _A , Equivalente de cor na solução (mol/L)	C _B , KOH resultante na solução após purificação (mol/L)
0	100	3,75	3,00	0,0983	0,1
1	55,29	2,10	1,68	0,0543	0,0560
3	49,46	1,90	1,52	0,0486	0,0506
5	46,22	1,76	1,40	0,0454	0,0469
7	44,13	1,69	1,35	0,0433	0,0450
10	39,34	1,51	1,20	0,0386	0,0402

Tabela D.3 - Titulação da solução de hidróxido de potássio na quantidade de 5 mL utilizado na purificação da solução cloroformica em diferentes tempos de agitação.

Tempo Agitação (min)	% cor após purificação	Vol. HCL gastos na titulação	Vol. corrigido pelo fator de correção = 0,8	C _A , Equivalente de cor na solução (mol/L)	C _B , KOH resultante na solução após purificação (mol/L)
0	100	3,75	3	0,0983	0,1
1	40,95	1,53	1,22	0,0402	0,0406
3	32,94	1,23	0,98	0,0323	0,0326
5	30,68	1,15	0,92	0,0301	0,0306
7	28,30	1,06	0,85	0,0278	0,0283
10	27,65	1,03	0,82	0,0271	0,0273

Tabela D.4 - Titulação da solução de hidróxido de potássio na quantidade de 7 mL utilizado na purificação da solução cloroformica em diferentes tempos de agitação.

Tempo Agitação (min)	% cor após purificação	Vol. HCL gastos na titulação	Vol. corrigido pelo fator de correção = 0,8	C _A , Equivalente de cor na solução (mol/L)	C _B , KOH resultante na solução após purificação (mol/L)
0	100	3,75	3	0,0983	0,1
1	26,92	1	0,80	0,0264	0,0266
3	26,05	0,97	0,78	0,0256	0,0260
5	23,88	0,90	0,71	0,0234	0,0236
7	21,66	0,81	0,64	0,0212	0,0213
10	20,21	0,75	0,60	0,0198	0,0200

Tabela D.5 - Titulação da solução de hidróxido de potássio na quantidade de 10 mL utilizado na purificação da solução clorofórmica em diferentes tempos de agitação.

Tempo Agitação (min)	% cor após purificação	Vol. HCL gastos na titulação	Vol. corrigido pelo fator de correção = 0,8	C _A , Equivalente de cor na solução (mol/L)	C _B , KOH resultante na solução após purificação (mol/L)
0	100	3,75	3	0,09833	0,1
1	12,49	0,46	0,37	0,0122	0,0123
3	12,05	0,45	0,36	0,0118	0,0120
5	10,43	0,39	0,31	0,0102	0,0103
7	9,15	0,39	0,27	0,0089	0,009
10	8,21	0,30	0,24	0,0080	0,008

Tabela D.6 - Titulação da solução de hidróxido de potássio na quantidade de 15 mL utilizado na purificação da solução cloroformica em diferentes tempos de agitação.

Tempo Agitação (min)	% cor após purificação	Vol. HCL gastos na titulação	Vol. corrigido pelo fator de correção = 0,8	C _A , Equivalente de cor na solução (mol/L)	C _B , KOH resultante na solução após purificação (mol/L)
0	100	3,75	3	0,09833	0,01
1	9,27	0,34	0,27	0,0091	0,0090
3	8,55	0,32	0,25	0,0084	0,0083
5	7,37	0,27	0,22	0,0072	0,0073
7	6,59	0,24	0,19	0,0064	0,0063
10	5,54	0,20	0,16	0,0054	0,0052

Tabela D.7 - Titulação da solução de hidróxido de potássio na quantidade de 20 mL utilizado na purificação da solução cloroformica em diferentes tempos de agitação.

Tempo Agitação (min)	% cor após purificação	Vol. HCL gastos na titulação	Vol. corrigido pelo fator de correção = 0,8	C _A , Equivalente de cor na solução (mol/L)	C _B , KOH resultante na solução após purificação (mol/L)
0	100	3,75	3	0,0983	0,1
1	6,04	0,22	0,18	0,0059	0,006
3	5,46	0,20	0,16	0,0053	0,0053
5	4,98	0,18	0,14	0,0048	0,0046
7	3,99	0,14	0,11	0,0039	0,0036
10	3,59	0,13	0,10	0,0035	0,0033

ANEXO E

DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DE “REAÇÃO”

A regressão não linear realizada através do *software* STATISTICA 5.0 com todos os pontos do experimento determinou os valores da constante da taxa de velocidade (k), da ordem da reação com relação a A (n) e da ordem da reação com relação a B (m), conforme indicado na Equação 5.8 dando origem a Equação E.1 com um coeficiente de correlação de 0,7395.

$$-\frac{dC_A}{dt} = 0,6016 \times \frac{C_A^{15,6}}{C_B^{13,88}} \quad (E.1)$$

A Equação E.1 é a representação de uma pseudo-reação, pois não se obteve informações que possibilitassem afirmar que se trata de reação química do hidróxido de potássio com constituintes da cor. Analisando o resultado desta equação pode-se dizer que a variação do consumo dos constituintes de cor com o tempo de agitação ($-dC_A/dt$) aumenta quando C_B (concentração de hidróxido de potássio resultante na solução após purificação) diminui.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. Scientia Agricola, v. 55, n. 3, Piracicaba, 1998.
- ALTIMARI, L.R.; CYRINO, E. S.; ZUCAS, S. M.; OKANO, A. H.; BURINI, R. C. Cafeína: ergogênico nutricional no esporte. Revista Brasileira Ciência e Movimento. Brasília v. 9, n. 3, p. 57-64, 2001.
- ALTIMARI, L.; MELO, J.; TRINDADE, M.; TIRAPEGUI, J.; CYRINO, E. Efeito ergogênico da cafeína na performance em exercícios de média e longa duração. Revista Portuguesa de Ciências do Desporto, vol. 5, n. 1, p. 87–101, 2005.
- ALTIMARI, L.R.; CYRINO, E. S.; ZUCAS, S. M.; OKANO, A. H.; BURINI, R. C. Efeitos ergogênicos da cafeína sobre o desempenho físico. Revista Paulista de Educação Física, São Paulo, v.14, n. 2, p.141-58, 2000.
- ANDRADE, F. M; Avaliação de biomassa, clorofila, cafeína e tanino em *Ilex Paraguariensis* Saint-Hilaire, Crescendo Sob Sombreamento e Pleno Sol. 2004. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- AYNUR, S.; AHMET, A. Solid-liquid extraction of caffeine from tea waste using battery type extractor: Process optimization. Journal of Food Engineering, v. 75, p. 565-573, 2006.
- BARCELOS, A. F.; PÉREZ, J. R. O. Composição da casca e polpa desidratada de café. Anais do II Simpósio de pesquisas dos cafés do Brasil, Vitória, p. 818-825, 2001.
- BRAND, D.; PANDEY, A.; ROUSSOS, S.; SOCCOL, C.R. Biological detoxification of coffee husk by filamentous fungi using a solid state fermentation system. Enzyme and Microbial Technology, v. 27, p.127-133, 2000.
- BRENELLI, E. C. S. A extração de cafeína em bebidas estimulantes - uma nova abordagem para um experimento clássico em química orgânica. Química nova, São Paulo, v. 26, n. 1, p.136-138, 2003.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. Statistics for experimenters - an introduction to design, data analysis and model building. New York: John Wiley & Sons, 1978, 652p.

- CAFÉS DO BRASIL - SAFRA 2006/2007 Terceiro levantamento agosto/2006. [online] - Disponível na internet via <http://www.conab.gov.br>. Arquivo capturado em 03 de novembro de 2006.
- CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F. Teor de cafeína em cafés brasileiros, Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 18, n. 4, p. 421-424, 1998.
- CHAVES, J. C. D.; MIYAZAWA, M.; BLOCH, M. F. M.; YAMAKAMI, J. K. Estimativa do teor de cafeína nas sementes de café baseada na sua concentração nas folhas de mudas e de plantas adultas. Acta Scientiarum Agronomy, Maringá, v. 26, n. 3, p. 287-292, 2004.
- CARVALHO, F. C. Disponibilidade de resíduos agroindustriais e do beneficiamento de produtos agrícolas. Informações Econômicas, São Paulo, v. 22, n. 12, 1992.
- COSTILL, D.L.; DALSKY, G.P.; FINK, W.J. Effects of caffeine ingestion on metabolism and exercise performance. Medicine and Science in Sports, vol 10, n.3, p. 155-158, 1978.
- CUSSLER, E.L.; BELTER, P.A.; HU, W. Bioseparations: downstream processing for biotechnology. A Wiley-Interscience Publication, 1988. 368p.
- DIAS, J. C. Adsorção de ácidos carboxílicos em carvão ativado: comparação das isotermas de Freundlich e Freundlich estendida. 1998. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São Jose dos Campos, 1998.
- RIBEIRO FILHO, E.; PAIVA, P. C. A.; BARCELOS, A. F.; REZENDE, C. A. P.; CARDOSO, R. M.; BANYS, V. L. Efeito da casca de café (*coffea arabica*, l.) no desempenho de novilhos mestiços de holandês-zebu na fase de recria. Ciência Agrotecnica, Lavras, v. 24, n.1, p. 225-232, 2000.
- FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. Principles of unit operations. John Wiley & Sons, 1980, 670p.
- GARCIA, I. F. F.; PEREZ, J. R. O.; TEIXEIRA, J. C.; BARBOSA, C. M. P. Desempenho de cordeiros Texel x Bergamácia, Texel x Santa Inês e Santa Inês puros, terminados em confinamento, alimentados com casca de café como parte da dieta. Revista Brasileira Zootecnia, v. 29, n. 2, p. 564-572, 2000.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. 2. ed. Academic press, London, 1981, 303p.

- HARRISON, R. G.; TODD, P.; RUDGE, S. R.; PETRIDES, D. P. Bioseparations science and engineering. Oxford University Press, 2003, 406p.
- HIRSBRUNNER, P.; PAVILLARD, B. Purification of Caffeine, United States, patent US 4.758.662, 1988.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas, métodos físicos e químicos para análise de alimentos. São Paulo, 3ª Ed., Instituto Adolfo Lutz, 1985. v.1, p. 190-192.
- JACKMAN, M.; WENDLING, P.; FRIARS, D.; GRAHAM, T. E. Metabolic, catecholamine, and endurance responses to caffeine during intense exercise. Journal Applied Physiology, v. 81, n. 4, p. 1658–1663, 1996.
- KALMAR, J. M.; CAFARELLI, E. Effects of caffeine on neuromuscular function. Journal Applied Physiology, v. 87, n. 2, p. 801–808, 1999.
- KOPCAK, U. Extração de cafeína da planta do guaraná (Paullinia cupana) com dióxido de carbono supercrítico e co-solventes. 2003. 237 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- KOVACS, E. M. R.; STEGEN, J. H. C. H.; BROUNS, F. Effect of caffeinated drinks on substrate metabolism, caffeine excretion, and performance, Journal of Applied Physiology, v. 85, p.709-715, 1998.
- LEITÃO, R. A.; PAIVA, P. C. A.; REZENDE, C. A. P. Valor nutritivo da casca de café (*coffea arabica*) tratada com hidróxido de sódio e/ou uréia suplementada com feno de alfafa. Pesquisa Agropecuária Tropical, v. 35, n. 1, p. 31-36, 2005.
- LEVENSPIEL, O. Chemical reaction engineering. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1972, 578 p.
- LOPES, N. P.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A. Influência da matéria orgânica na adsorção do fungicida Triadimenol pelo solo. Química Nova, vol. 25, n. 4, p. 544-547, 2002.
- MACRAE, R. Nitrogenous components. In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. Coffea: chemistry. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1985, 321p.

- MAZZAFERA, P.; CARVALHO, A. A cafeína do café. Campinas: IAC, (Documentos IAC, 25), 1991, 25p.
- MAZZAFERA, P.; YAMAOKA-YANO, D. M.; VITÓRIA, A. P. Para que serve a cafeína em plantas. Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal, Campinas, v.8, p. 67-74, 1996.
- MELO, F. A. O.; SILVA, J. N.; SILVA, J. S.; DONZELES, S. M. L. Avaliação da utilização da palha de café para o aquecimento indireto de ar para secagem de produtos agrícolas. Revista Engenharia na Agricultura, Viçosa, v. 13, n. 1, p. 49-54, 2005.
- MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C.; MARIA, C. A. B. Componentes voláteis do café torrado. Parte II. Compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. Química Nova, v. 22, n. 2, p. 209-217, 1999.
- MOREIRA, C. S. Adsorção competitiva de cadmio, cobre, níquel e zinco em solos. 2004. 108 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade de São Paulo, Piracicaba , 2004.
- PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, O.; BRAND, D.; MOHAN, R.; ROUSSOS, S. Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses, Biochemical Engineering Journal, v. 6, p. 153-162, 2000.
- PERUZZO, L. C. Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo. 2003. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- RAMALAKSHMI , K.; RAGHAVAN, B. Caffeine in coffee: It's removal. Why and how?, Food Science and Nutrition, v. 39, n. 5, p. 441, 1999.
- RAMASWAMY, S. R. Recovery of caffeine from tea trimmings and vegetable wastes. United States, patent US 5.260.437, 1993.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de experimentos e otimização de processos: Uma estratégia sequencial de planejamentos. Editora Casa do Pão, 2005, 325p.
- SALDAÑA, M. D. A.; MAZZAFERA, P.; MOHAMED, R. S. Extração dos alcalóides: cafeína e trigonelina dos grãos de café com CO₂ supercrítico. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 17, n. 4, p. 371-376, 1997.

- SALDAÑA, M. D. A.; MOHAMED, R. S.; MAZZAFERA, P. Supercritical carbon dioxide extraction of methylxanthines from maté tea leaves. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v.17, n.3, p. 251-259, 2000.
- SALDAÑA, M. D. A.; ZETZL, C.; MOHAMED, R. S.; BRUNNER, G. Extraction of Methylxanthines from Guaraná Seeds, Maté Leaves, and Cocoa Beans Using Supercritical Carbon Dioxide and Ethanol. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v.50, p. 4820-4826, 2002.
- SFREDO, M. A. Dispersão de Frutos de Café no Escoamento em Secador de Múltiplas Bandejas Vibradas. 2006. 321 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.
- SFREDO, M. A. Secagem de Café para Obtenção de Bebidas Finas. 2002. 197 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2002.
- SOUZA, A. L.; GARCIA, R.; BERNARDINO, F. S.; ROCHA, C. F.; FILHO, S. C. V.; PEREIRA, O. G.; PIRES, A. J. V. Casca de café em dietas de carneiros: consumo e digestibilidade. Revista Brasileira Zootecnia, v. 33, n. 6, p. 2170-2176, 2004.
- SPILLER, G. A. Caffeine. CRC Press, California, 1998, 232p.
- SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. A Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 15, n. 3, p. 218-223, 2005.
- STRAIN, E. C.; GRIFFITHS, R. R. Caffeine related disorders. In: Sadock, BJ.; Sadock, VA kaplan & Sadock's. 7. ed. Comprehensive Textbook of Psychiatry, 2000, 1312p.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. Química Nova, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.
- TRICE, I.; HAYMES, E. M. Effects of caffeine ingestion on exercise-induced changes during high-intensity, intermittent exercise. Internacional Journal Sport Nutrition, v. 5, n.1, p. 37-44, 1995.
- UMPLEBY, R.J.; BAXTER, S.C.; CHEN, Y.Z.; SHAH, R.N.; SHIMIZU, K.D. Characterization of Molecularly Imprinted Polymers with the Langmuir-Freundlich Isotherm. Analytical Chemistry, Columbia, v. 73, n. 19, p. 4584-4591, 2001.

VARISCO, D. M. Coffee and qat in Yemen. New York, the World & I. v. 12, 1997, 216p.

VEGRO, C. L. R.; CARVALHO, F. C. Disponibilidade e utilização de resíduos gerados no processamento agroindustrial do café. Informações Econômicas, Instituto de Economia Agrícola, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 9-16, 1994.

VEGRO, C. L. R.; CARVALHO, F. C. Resíduos e subprodutos do processamento agroindustrial do café. Instituto de Economia Agrícola, São Paulo, 2000.

VILELA, F. G.; PEREZ, J. R. O.; TEIXEIRA, J. C.; REIS, S. T. Uso da casca de café melosa em diferentes níveis na alimentação de novilhos confinados. Ciência e Agrotecnologia, Lavras, v. 25, n. 1, p.198-205, 2001.

YOSHIDA, L. M. Extração de solúveis do café torrado 2005. 198 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2005.

WILLIAMSON, K.L. Microscale organic experiments. Lexington, D. C. Heath and Company, 6. ed. 1987, 543p.

WU, C. F. J.; HAMADA, M. Experiments: planing, analysis and parameter design optimization. New York: John Wiley & Sons, 2000. 630p.