



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**



TESE DE DOUTORADO

**CRISTALIZAÇÃO DA CAFEÍNA EXTRAÍDA DA CASCA DO
CAFÉ**

ANA PAULA SILVA CAPUCI

Uberlândia-MG

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**



CRISTALIZAÇÃO DA CAFEÍNA EXTRAÍDA DA CASCA DO CAFÉ

Autor: Ana Paula Silva Capuci

Orientador: Prof. Dr. Eloízio Júlio Ribeiro

Coorientador: Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Uberlândia - MG

2019

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

C255 2019	<p>Capuci, Ana Paula Silva, 1986- Cristalização da cafeína extraída da casca do café [recurso eletrônico] / Ana Paula Silva Capuci. - 2019.</p> <p>Orientador: Eloízio Júlio Ribeiro. Coorientador: José Roberto Delalibera Finzer. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2019.2109 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Engenharia química. I. Ribeiro, Eloízio Júlio, 1952-, (Orient.). II. Delalibera Finzer, José Roberto, 1947-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título. CDU: 66.0</p>
--------------	---

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074

A
A



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

ATA DE DEFESA

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado, 11/2019, PPGEQ				
Data:	Vinte e três de julho de dois mil e dezenove	Hora de início:	08:00	Hora de encerramento:	10:20
Matrícula do Discente:	11513EQU001				
Nome do Discente:	Ana Paula Silva Capuci				
Título do Trabalho:	Cristalização da cafeína extraída da casca do café				
Área de concentração:	Desenvolvimento de processos químicos				
Linha de pesquisa:	Engenharia Bioquímica				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Reaproveitamento de resíduos sólidos				

Reuniu-se na sala 1K228, Campus Santa Mônica, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: José Roberto Delalibera Finzer - UNIUBE/Campus Uberaba; Marcelo Bacci da Silva - ICTE/UFTM; Fernanda Barbosa Borges Jardim - IFTM/Campus Uberaba; Ricardo Amâncio Malagoni - FEQU/UFU; Luiz Gustavo Martins Vieira - PPGEQ/UFU e Eloízio Júlio Ribeiro - PPGEQ/UFU, orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Dr. Eloízio Júlio Ribeiro, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado(a).

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.

Documento assinado eletronicamente por **Eloizio Julio Ribeiro, Professor(a) do Magistério Superior**, em 23/07/2019, às 10:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Amâncio Malagoni, Professor(a) do Magistério Superior**, em 23/07/2019, às 10:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Bacci da Silva, Usuário Externo**, em 23/07/2019, às 10:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **FERNANDA BARBOSA BORGES JARDIM, Usuário Externo**, em 23/07/2019, às 10:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Gustavo Martins Vieira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 23/07/2019, às 10:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **José Roberto Delalibera Finzer, Usuário Externo**, em 23/07/2019, às 14:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site

[https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0)

[acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0](#), informando o código verificador **1397577** e o código CRC **75E68228**.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Aparecida e Ronas, minha irmã Ana Carolina e ao meu esposo Marcos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por minha vida, por ter saúde e por me cercar de boas pessoas. E, agradeço ainda por ter conseguido estudar em um país cheio de desigualdades. Fui a primeira de minha família a ter graduação e agora, quem diria, serei a primeira doutora da família.

Agradeço meus pais, Aparecida Maria Borges Silva e Ronas José da Silva, que nunca deixaram de me apoiar e me incentivar a nunca desistir, a agarrar as oportunidades e sempre ter a humildade de estar na condição de aprendiz. Minha irmã, Ana Carolina Borges Silva, foi fundamental para a realização desta tese, pois esteve comigo no laboratório, me auxiliando nos experimentos e tornando as horas de trabalho menos pesadas. Agradeço também a meu esposo Marcos Roberto Capuci Lima, por entender minha ausência por vários dias durante a semana, por querer meu sucesso e compreender que minha conquista também é conquista dele.

Agradeço a meus companheiros Ozzy, Dio, Jujuba, Sabrina, Thor, Théo, Tunica e Joey que ficavam deitados nos meus pés enquanto eu escrevia a tese, transmitindo amor e paz a mim.

Agradeço a meus orientadores Eloízio Júlio Ribeiro e José Roberto Delalibera Finzer, todos os ensinamentos e conselhos dispensados a mim. Muito obrigada! Ao Prof. Ricardo Malagoni, agradeço por ceder o Laboratório de Cristalização para a realização dos experimentos e compra de um cristalizador para os experimentos realizados neste trabalho. Ao Prof. David Maikel Fernandes, agradeço o empréstimo de uma cubeta de quartzo que foi fundamental para os ensaios de extração, solubilidade e teor de cafeína. Também agradeço ao Prof. Alexandre de Faria Lima por vários ensinamentos de química e dicas para a realização dos experimentos de extração e por possibilitar a realização dos testes no infravermelho na UFTM. A Prof. Elizabeth Uber Bucek pela informação preciosa da extração da cafeína pelo método “ácido-base”.

Agradeço aos Professores Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira e Dr. Marcelo Bacci da Silva pelas contribuições e sugestões que dispensaram à tese.

Agradeço a Uniube e por ceder o Laboratório de Operações Unitárias e equipamentos do PPGEQ para a realização dos experimentos de extração de cafeína.

Aos técnicos de laboratório da Uniube: Lucimar e Rodolfo, e da UFU: Roberta, Rafael, Júlia, Élen e Ulysses, pela simpatia e pela disposição em ajudar.

Também agradeço a Dr^a Gislaine Fernandes pela doação de parte das cascas de café utilizadas nesta tese. E ao amigo Fernando Garcia Friaça pela grande ajuda nas análises no microscópio óptico.

Aos amigos de pós, Laiane Andrade, Janaína Miranda, Érica Victor, Raissa Rossi, Lucas Donizete e as alunas de iniciação científica Thamires Teobaldo e Raquel Silva pela grande ajuda e por tornarem os dias de trabalho mais divertidos. Sentirei muitas saudades de vocês.

Finalmente, agradeço a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste estudo.

“A alegria está na luta, na tentativa, no sofrimento envolvido e não
na vitória propriamente dita.”

Mahatma Gandhi

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	v
Nomenclatura.....	vi
Resumo.....	x
Abstract.....	xi
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 - História do café.....	5
2.2 - Mercado cafeeiro mundial e brasileiro.....	6
2.3 - A casca do beneficiamento do café como resíduo.....	8
2.4 - Composição da casca do café.....	9
2.5 - Utilização da casca do café.....	10
2.6 - Transferência de massa.....	11
2.7 - Extração sólido-líquido e extração líquido-líquido.....	11
2.8 - Coeficiente de partição.....	12
2.9 – Cafeína.....	12
2.9.1 - Especificações da cafeína.....	14
2.9.2 - Produção da cafeína.....	15
2.10 - Cristalização da cafeína.....	16
2.10.1 - Solubilidade, saturação e supersaturação.....	17
2.10.2 – Nucleação.....	19
2.10.2.1 - Nucleação primária.....	20
2.10.2.2 - Nucleação secundária.....	23
2.10.2.3 - Cinética de nucleação.....	24
2.10.3 - Crescimento dos cristais.....	25
2.10.4 - Morfologia dos cristais de cafeína.....	25
2.10.5 - Distribuição do tamanho dos cristais.....	30
2.10.6 - Influência das impurezas na cristalização da cafeína..	31
2.10.7 - Cristalização por resfriamento.....	32
CAPÍTULO 3 - SOLUBILIDADE DA CAFEÍNA	35
3.1 – INTRODUÇÃO.....	35
3.2 - ESTADO DA ARTE.....	35
3.3 - MATERIAL E MÉTODOS.....	37
3.3.1 - Unidade experimental.....	37
3.3.2 - Procedimento experimental.....	38
3.3.3 - Correlação dos dados experimentais.....	40
3.3.4 - Modelo para determinação do coeficiente de atividade	40
3.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
3.4.1 - Equações empíricas de predição de solubilidade.....	42

3.4.2 - Modelo termodinâmico para predição de dados de equilíbrio sólido-líquido.....	46
3.5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	49
CAPÍTULO 4 - CRISTALIZAÇÃO DA CAFEÍNA COMERCIAL.....	50
4.1 – INTRODUÇÃO.....	50
4.2 - ESTADO DA ARTE.....	51
4.3 - MATERIAL E MÉTODOS.....	54
4.3.1 - Ensaio preliminares.....	54
4.3.2 - Unidade experimental.....	55
4.3.3 - Planejamento composto central.....	57
4.3.4 - Preparo das sementes.....	61
4.3.5 - Preparo das soluções supersaturadas.....	62
4.3.6 - Procedimento experimental.....	63
4.3.7 - Utilização do ponto ótimo.....	66
4.3.8 - Amostragem dos cristais para cálculo da cinética de nucleação e crescimento dos cristais.....	66
4.3.9 - Análise das amostras.....	67
4.3.10 - Cinética de crescimento dos cristais.....	69
4.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
4.4.1 - Ensaio preliminares.....	71
4.4.2 - Planejamento composto central.....	71
4.4.3 - Otimização operacional.....	79
4.4.4 - Cinética de crescimento dos cristais.....	81
4.5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	86
CAPÍTULO 5 - EXTRAÇÃO DA CAFEÍNA DA CASCA DO CAFÉ.....	88
5.1 – INTRODUÇÃO.....	88
5.2 - ESTADO DA ARTE.....	89
5.3 - MATERIAL E MÉTODOS.....	90
5.3.1 - Caracterização da casca do café.....	90
5.3.2 – Torrefação.....	90
5.3.3 - Extração da cafeína com água.....	94
5.3.4 - Determinação da cafeína.....	95
5.3.5 - Análise granulométrica.....	97
5.3.6 - Extração da cafeína para os experimentos de cristalização.....	98
5.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	100
5.4.1 - Teor de umidade da palha do café.....	100
5.4.2 - Determinação de cafeína na casca <i>in natura</i>	101
5.4.3 – Torrefação.....	102
5.4.4 - Otimização operacional da torrefação da casca do café.....	105
5.4.5 - Perfil da temperatura durante a torrefação.....	107
5.4.6 - Análise granulométrica da casca no processo de extração.....	108

5.5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	109
CAPÍTULO 6 - CRISTALIZAÇÃO DA CAFEÍNA EXTRAÍDA DA CASCA DO CAFÉ.....	111
6.1 – INTRODUÇÃO.....	111
6.2 - ESTADO DA ARTE.....	111
6.3 - MATERIAL E MÉTODOS.....	113
6.3.1 - Processo de cristalização.....	113
6.3.2 - Preparo das soluções.....	114
6.3.3 - Preparo das sementes.....	115
6.3.4 - Procedimento experimental.....	115
6.3.5 - Cinética de crescimento dos cristais de cafeína da casca do café.....	117
6.3.6 - Caracterização dos cristais obtidos.....	117
a) Análise de cor dos cristais de cafeína.....	117
b) Análise de espectroscopia no infravermelho.....	119
6.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	120
6.4.1 - Processo de cristalização da cafeína extraída.....	120
6.4.2 - Cinética de crescimento dos cristais de cafeína da casca do café.....	121
6.4.3 - Caracterização dos cristais obtidos.....	129
a) Análise de cor dos cristais de cafeína.....	129
b) Análise de espectroscopia no infravermelho.....	130
6.5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	131
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÃO E SUGESTÕES	132
7.1 – Conclusão.....	132
7.2 - Sugestões para trabalhos futuros.....	134
REFERÊNCIAS.....	135
APÊNDICE A - CALIBRAÇÃO DOS TERMOPARES.....	144
APÊNDICE B - CURVA DE CALIBRAÇÃO DA CAFEÍNA.....	159
APÊNDICE C - DIMENSÃO DO CRISTALIZADOR.....	162

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Produção mundial em milhões de sacas de café de 60 kg no ano-safra de 2017/2018.....	6
Figura 2.2 – Exportação mundial em milhões de sacas de café de 60 kg no ano-safra de 2017/2018.....	7
Figura 2.3 – Produção nacional em milhões de sacas de café de 60 kg no ano-safra de 2016/2017.....	7
Figura 2.4 – Processamento do café cereja via seca.....	8
Figura 2.5 – Partes do fruto de café.....	9
Figura 2.6 – Estrutura química da cafeína.....	13
Figura 2.7 – Regiões de supersaturação: 1 – zona lábil; 2 – zona metaestável.....	17
Figura 2.8 – Diagrama de solubilidade e supersaturação.....	19
Figura 2.9 – Mecanismos da nucleação.....	20
Figura 2.10 – Diagrama da energia livre para a nucleação tridimensional.....	22
Figura 2.11 – Hábito cristalino de um cristal hexagonal: (a) Tabular; (b) Prisma e (c) Acicular.....	26
Figura 2.12 – (a) Cafeína hidratada; (b) Teofilina hidratada; (c) 1,7,9 – trimetilpurina -2,6 – diona hidratada.....	29
Figura 2.13 – Cafeína hidratada.....	30
Figura 2.14 – Imagens obtidas durante a cristalização da cafeína em água: (esquerda) cafeína anidra e (direita) cafeína hidratada.....	30
Figura 2.15 – Cristalização por Resfriamento em Cristalizadores Batelada: a) Resfriamento Natural; b) Resfriamento Controlado.....	33
Figura 3.1 – Solubilidade da cafeína em misturas de etanol – água em função da temperatura.....	36
Figura 3.2 – Solubilidade da cafeína em misturas de acetato de etila – etanol em função da temperatura.....	36
Figura 3.3 – Solubilidade da cafeína em água, acetato de etila, etanol, tetracloreto de carbono, metanol, clorofórmio, diclorometano e acetona em função da temperatura.....	37
Figura 3.4 – Aparato experimental.....	38
Figura 3.5 – Solubilidade da cafeína em água em função da temperatura. Dados deste trabalho, do trabalho de Shalmashi; Golmohammad (2010) e do trabalho Bustamante et al. (2001).....	42
Figura 3.6 – Ajuste dos dados experimentais da solubilidade da cafeína em água.....	44
Figura 3.7 – Curva de solubilidade de Van't Hoff para cafeína em água.....	45
Figura 3.8 – Ajuste para a determinação dos parâmetros dos modelos de Wilson para a solubilidade de cafeína em água.....	47

Figura 3.9 – Comparação entre a solubilidade experimental da cafeína em água e a predita pelo modelo de Wilson.....	47
Figura 4.1 – Cristais obtidos de cristalização a taxa de resfriamento de 0,3°C/min dos solventes: (a) IPA; (b) MEK; (c) etanol; (d) metanol; (e) acetona e (f) etilacetato.....	52
Figura 4.2 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de cristais tubulares de vários APIs. (a) Cafeína cristalizada a partir de diclorometano por evaporação à temperatura ambiente. (b) A carbamazepina cristalizou a partir de tolueno por evaporação à temperatura ambiente. (c) Di-hidrato de carbamazepina cristalizado a partir de metanol por evaporação à temperatura ambiente. (d) Mono-hidrato de teofilina cristalizou da água por evaporação à temperatura ambiente.....	53
Figura 4.3 – Unidade experimental de cristalização.....	55
Figura 4.4 - a) Agitador mecânico; b) Hélice do tipo naval	56
Figura 4.5 – Hélice do tipo naval.....	56
Figura 4.6 – Cristalizador de Vidro Encamisado com Agitação por Paleta Rotativa...	57
Figura 4.7 – Faixa de concentração utilizada nos experimentos.....	58
Figura 4.8 – Sementes de cafeína obtidas por vários tratamentos de aquecimento/resfriamento. Foto obtida em microscópio ótico com aumento de 4x.....	61
Figura 4.9 – Técnica de quarteamento de cristais.....	62
Figura 4.10 – Curvas de resfriamento teórica, do banho termostático e da solução (termopar).....	65
Figura 4.11 – Ponto de amostragem na tampa do cristalizador.....	67
Figura 4.12 – Exemplo de varredura da lâmina.....	69
Figura 4.13 – Análise dos resíduos para os fatores de regressão da resposta rendimento.....	74
Figura 4.14 – Valores preditos versus observados para os fatores de regressão da resposta rendimento.....	75
Figura 4.15 – Superfície de resposta do rendimento em função das variáveis codificadas grau de supersaturação e tempo de cristalização.....	77
Figura 4.16 – Superfície de resposta do rendimento em função das variáveis codificadas grau de supersaturação e agitação.....	78
Figura 4.17 – Superfície de resposta do rendimento em função das variáveis codificadas tempo de cristalização e agitação.....	79
Figura 4.18 – Otimização combinada realizada pelo programa computacional para o PCC com sementeira específica.....	80
Figura 4.19 – Diminuição dos cristais em função do tempo.....	82
Figura 4.20 – Comportamento da taxa de diminuição dos cristais em função do tempo.....	83
Figura 4.21 – Aumento da massa dos cristais em função do tempo de cristalização...	84
Figura 4.22 – Derivada da massa dos cristais em função do tempo (dm/dt) em função da concentração da solução.....	84
Figura 5.1 – Torrador Carmonaq.....	92
Figura 5.2 – Moinho Hamilton Beach.....	93

Figura 5.3 – Extrator de solúveis Polti Expresso 3000.....	94
Figura 5.4 – Aquecimento (à esquerda), resfriamento (centro) e separação de fases (à direita) das análises de extração de cafeína em banho-maria.....	96
Figura 5.5 –Extração líquido-líquido (à esquerda); cristais aciculares de cafeína aderidos ao tubo de ensaio (centro) e demonstração da solubilização da cafeína com água a 40°C e agitação para posterior leitura em espectrofotômetro.....	96
Figura 5.6 – Agitador de peneiras Bertel.....	98
Figura 5.7 – Reação de extração ácido/base da cafeína.....	99
Figura 5.8 – Valores preditos versus resíduos para a regressão múltipla.....	104
Figura 5.9 – Superfície de resposta de porcentagem de cafeína extraída (y) em função de temperatura (x_1) e tempo de torra (x_2).....	105
Figura 5.10 – Esquema do processo de otimização para a resposta porcentagem de cafeína extraída.....	106
Figura 5.11 – Perfil de temperatura em função do tempo de torra da casca do café.....	107
Figura 5.12 – Cascas de café torradas classificadas em peneiras da série Tyler.....	108
Figura 6.1 – Cafeína extraída por extração ácido-base.....	114
Figura 6.2 – Cristalização da cafeína extraída.....	116
Figura 6.3 – Análise de cor no colorímetro Eoptis.....	118
Figura 6.4 – Ligações distribuídas no infravermelho vibracional.....	119
Figura 6.5 – Cristais de cafeína da casca do café.....	121
Figura 6.6 – Ajuste polinomial da massa dos cristais em função do tempo de cristalização.....	123
Figura 6.7 – Concentração da solução durante o processo de cristalização da cafeína extraída e dimensão característica dos cristais em função do tempo.....	125
Figura 6.8 – Imagens dos cristais amostrados: a) sementes, tempo 0 h e, b) cristais obtidos, tempo 3 h.....	125
Figura 6.9 – Ajuste polinomial dos dados de dimensão característica (L_c) em função do tempo de cristalização.....	126
Figura 6.10 – Taxa de crescimento dos cristais de cafeína da palha de café em função do tempo.....	127
Figura 6.11 – Análise de cor.....	130
Figura 6.12 – Resultado espectro infravermelho.....	130
Figura A1 – Calibração do termopar.....	158
Figura B.1 – Curva de calibração da cafeína em água – Shimadzu.....	159
Figura B.2 – Curva de calibração da cafeína em água – Femto.....	160
Figura B.3 – Curva de calibração da cafeína em água – PG.....	161
Figura C.1 – Vista frontal do cristalizador.....	162
Figura C.2 – Vista superior do cristalizador.....	163

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição da casca de café da espécie <i>Coffea arábica</i>	10
Tabela 2.2 – Propriedades da cafeína.....	14
Tabela 2.3 – Os sete sistemas cristalinos.....	27
Tabela 3.1 – Dados experimentais da solubilidade da cafeína em água.....	41
Tabela 3.2 – Parâmetros dos modelos empregados.....	43
Tabela 3.3 – Resultados dos ajustes.....	44
Tabela 3.4 – Volume molar dos compostos estudados.....	46
Tabela 3.5 – Parâmetros dos modelos.....	48
Tabela 3.6 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Wilson, resíduos e média dos desvios para a água.....	48
Tabela 4.1 – Condições de operação e parâmetros de processo.....	51
Tabela 4.2 – Matriz codificada do planejamento composto central.....	60
Tabela 4.3 – Níveis codificados do PCC.....	61
Tabela 4.4 - Condições das Soluções Supersaturadas de Acordo com o Graus de Supersaturação.....	63
Tabela 4.5 – Parâmetros utilizados para descrever as dimensões das partículas....	69
Tabela 4.6 – Níveis do PCC com a resposta rendimento.....	72
Tabela 4.7 – Resultados dos coeficientes de regressão para a resposta rendimento.....	73
Tabela 4.8 – Efeitos significativos e de interação para a resposta rendimento.....	76
Tabela 4.9 – Dados obtidos em função do tempo.....	81
Tabela 4.10 – Área superficial, fator de forma volumétrico e superficial.....	85
Tabela 4.11 – Massa, concentração, taxa e coeficiente de transferência de massa e taxa de variação da dimensão característica do cristal.....	86
Tabela 5.1 – PCC para a extração de cafeína da casca do café.....	91
Tabela 5.2 – Diâmetro médio das peneiras utilizadas na análise granulométrica...	98
Tabela 5.3 – Conteúdo de umidade das cascas <i>in natura</i> e torrada.....	101
Tabela 5.4 – Cafeína extraída da casca de café <i>in natura</i>	101
Tabela 5.5 – Planejamento composto central para resposta torrefação.....	102
Tabela 5.6 – Sumário da regressão múltipla para a resposta extração de cafeína...	103
Tabela 5.7 – Média dos resultados de extração da casca de café em diferentes peneiras.....	109
Tabela 6.1 – Massa e concentração dos cristais durante a cristalização.....	122
Tabela 6.2 – Dados do tamanho médio dos cristais durante a cristalização.....	124
6Tabela 6.3 – Taxa de crescimento e coeficiente de transferência de massa.....	128
Tabela 6.4 – Valores das taxas de crescimento teóricos.....	129
Tabela 6.5 – Resultados das análises de cor.....	129
Tabela A.1 – Dados para temperatura de 15,0°C (Ida).....	145
Tabela A.2 – Dados para temperatura de 20,0°C (Ida).....	145
Tabela A.3 – Dados para temperatura de 25,0°C (Ida).....	146
Tabela A.4 – Dados para temperatura de 30,0°C (Ida).....	146

Tabela A.5 – Dados para temperatura de 35,0°C (Ida).....	147
Tabela A.6 – Dados para temperatura de 40,0°C (Ida).....	147
Tabela A.7 – Dados para temperatura de 45,0°C (Ida).....	148
Tabela A.8 – Dados para temperatura de 50,0°C (Ida).....	148
Tabela A.9 – Dados para temperatura de 55,0°C (Ida).....	149
Tabela A.10 – Dados para temperatura de 60,0°C (Ida).....	149
Tabela A.11 – Dados para temperatura de 65,0°C (Ida).....	150
Tabela A.12 – Dados para temperatura de 70,0°C (Ida).....	150
Tabela A.13 – Dados para temperatura de 70,0°C (Volta).....	151
Tabela A.14 – Dados para temperatura de 65,0°C (Volta).....	151
Tabela A.15 – Dados para temperatura de 60,0°C (Volta).....	152
Tabela A.16 – Dados para temperatura de 55,0°C (Volta).....	152
Tabela A.17 – Dados para temperatura de 50,0°C (Volta).....	153
Tabela A.18 – Dados para temperatura de 45,0°C (Volta).....	153
Tabela A.19 – Dados para temperatura de 40,0°C (Volta).....	154
Tabela A.20 – Dados para temperatura de 35,0°C (Volta).....	154
Tabela A.21 – Dados para temperatura de 30,0°C (Volta).....	155
Tabela A.22 – Dados para temperatura de 25,0°C (Volta).....	155
Tabela A.23 – Dados para temperatura de 20,0°C (Volta).....	156
Tabela A.24 – Dados para temperatura de 15,0°C (Volta).....	156
Tabela A.25 – Média dos dados para as equações de calibração.....	157
Tabela B.1 – Valores para a regressão linear da curva de calibração da cafeína em água – Shimadzu.....	159
Tabela B.2 – Valores para a regressão linear da curva de calibração da cafeína em água – Femto.....	160
Tabela B.3 – Valores para a regressão linear da curva de calibração da cafeína em água – PG.....	161
Tabela C.1 - Dimensões do cristalizador.....	163

NOMENCLATURA

A	parâmetros da Equação (3.1)
A	agitação (rpm)
a^*	coordenada cromática vermelho/verde
a_p	área projetada (m ²)
a_s	área superficial (m ²)
B	parâmetros da Equação (3.1);
b^*	coordenada cromática amarelo/azul
c	concentração da solução (kg cafeína / kg água)
c^*	concentração de saturação (kg cafeína / kg água)
C_c	concentração da cafeína em meio orgânico (clorofórmio) (kg cafeína / kg água)
$C_{Eq3.1}$	solubilidade obtida utilizando a Eq. 3.1 (kg cafeína / kg água)
$C_{Eq3.2}$	solubilidade obtida utilizando a Eq. 3.2 (kg cafeína / kg água)
C_{exp}	solubilidade obtida experimentalmente (kg cafeína / kg água);
c_{ij}	parâmetro do modelo de Wilson
C_w	concentração da cafeína em meio aquoso (kg cafeína / kg água)
D	diâmetro da abertura das peneiras (mm)
$D_{médio}$	diâmetro médio da abertura das peneiras (mm)
DR_1	desvio relativo (%) entre a solubilidade obtida nos experimentos deste trabalho e a solubilidade obtida utilizando a Eq. 3.1
DR_2	desvio relativo (%) entre a solubilidade obtida nos experimentos deste trabalho e a solubilidade obtida utilizando a Eq. 3.2
G	taxa de variação da dimensão característica dos cristais de cafeína (m/h)
g	constante cinética de crescimento
K_{cw}	coeficiente de partição da cafeína em relação a sua concentração em água e clorofórmio
K_G	constante de transferência de massa (kg/m ² h)
L^*	luminosidade
L_1	maior dimensão da partícula (m)
L_2	menor dimensão da partícula (m)
L_c	dimensão característica da partícula (m)
m	taxa de transferência de massa (kg/h)
m_1	massa de cafeína anidra (g)
m_2	massa de água (g)
m_c	massa dos cristais de cafeína (kg)
$m_{c\ casca}$	massa de cafeína presente na casca (g)
$m_{c\ seca}$	massa de cafeína na amostra seca (g)
$m_{c\ total}$	massa de cafeína total (g)

m_{casca}	massa de casca de café (g)
m_f	massa final de cristais (kg)
m_s	massa de sementes (kg)
$P_{cafeína}$	proporção de cafeína presente na massa total e na seca
R	constante universal dos gases (J/molK)
S	grau de supersaturação
t	tempo decorrido da cristalização (min)
T	temperatura do experimento
t	tempo (h)
T^*	temperatura de saturação (K)
T_0	temperatura inicial da cristalização (°C)
T_f	temperatura final da cristalização (°C)
T_f	temperatura de fusão do soluto
U	umidade (g água /g casca úmida)
V_i	volume molar da cafeína (cm ³ /mol)
V_j	volume molar da água (cm ³ /mol)
x_1	fração molar do soluto
x_1	variável codificada de grau de supersaturação para os experimentos de cristalização
x_1	variável codificada de temperatura para os experimentos de torra da casca do café
x_2	variável codificada de tempo para os experimentos de cristalização
x_2	variável codificada de tempo para os experimentos de torra da casca do café
x_3	variável codificada de agitação para os experimentos de cristalização
y	rendimento da cristalização (%)
y_c	porcentagem em massa de cafeína extraída (%)

Letras gregas

α	fator de forma volumétrico
β	fator de forma superficial
γ_1	coeficiente de atividade do soluto
Δa	diferença em vermelho e verde
Δb	diferença em amarelo e azul
ΔC	diferença de concentração (kg cafeína/ kg de água)
ΔE	diferença total de cor
ΔH	variação da entalpia de dissolução (J/mol)
$\delta h_{fus,Tf}$	variação da entalpia de fusão
ΔL	diferença em mais claro e mais escuro
ΔS	variação da entropia de dissolução (J/molK)
λ_{ij}	parâmetros do modelo de Wilson
λ_{ij}	parâmetros do modelo de Wilson

ρ	densidade da cafeína (kg/m ³)
σ	desvio de resultados
τ	tempo total da cristalização (min)

RESUMO

O Brasil é o maior país produtor, consumidor e exportador de café arábica do mundo. O aumento do resíduo gerado após o beneficiamento do grão é proporcional ao aumento da produção de café, a relação entre a obtenção do grão beneficiado e a casca de café é de 1:1 (m/m). Uma vez que é gerado um volume alto de resíduo durante o beneficiamento do café coco, são necessárias pesquisas para sua destinação. A partir do contexto exposto, o presente trabalho tem como objetivo geral elaborar uma tecnologia para utilização desse resíduo realizando a cristalização da cafeína extraída da casca de café da espécie *Coffea arabica*, variedade catuaí vermelho. Para alcançar o objetivo proposto, foi realizado um planejamento composto central para a etapa de torrefação, a fim de otimizar o processo de extração determinando a condição ótima que se consiga extrair maior quantidade de cafeína, confrontando com o valor obtido na prática. Os dados de temperatura e tempo ótimos obtidos, dentro da faixa analisada dessas variáveis foram 147,6°C e 5,3 min, respectivamente, e corresponderam ao teor máximo de cafeína extraída de 54,3% (m/m). Na prática foi extraído 43,08% do total de cafeína em condição otimizada. Para direcionar o estudo da cristalização da cafeína extraída foram investigados a solubilidade da cafeína em água em temperaturas variando de 10 a 60°C e a cristalização da cafeína comercial. Foi realizado um planejamento composto central, utilizando cafeína comercial para o preparo de soluções e sementes. Isto possibilitou um estudo das variáveis significativas na operação, construção de um modelo de previsão de respostas, análise de superfícies de resposta e seleção de um ponto de operação ótimo dentro da faixa experimental especificada e para a resposta aumento de massa percentual. O rendimento médio obtido foi de 285,6%. A cristalização da cafeína da casca do café foi realizada em condições similares à otimização realizada no planejamento composto central com sementes obtidas por resfriamento. As repostas indicaram crescimento cristalino das sementes adicionadas, mesmo na presença de impurezas e possíveis inibidores da cristalização. A cristalização foi determinante na purificação da cafeína extraída da casca do café atingindo pureza de cerca de 88%.

Palavras-chave: Cristalização; Cafeína; Solubilidade; Casca de café.

ABSTRACT

Brazil is the largest producer, consumer and exporter of Arabica coffee in the world. The increase of the residue generated after grain processing is proportional to the increase in coffee production, that is, the ratio between the obtained grain and the coffee husk is 1:1 (m/m). Since a high volume of residue is generated during the processing of the grain coffee, research is necessary for its destination. From the foregoing context, the present work has as general objective to elaborate a technology for the use of this residue by crystallization of the caffeine extracted from the coffee husks of the *Coffea arabica* specie, red catuaí variety. In order to reach the proposed objective, a central composite planning for the roasting phase was carried out in order to optimize the extraction process, finding the optimum condition to extract greater amounts of caffeine, in comparison with the value obtained in practice. The obtained temperature and time data, within the analyzed range of these variables were 147.6°C and 5.3 min, respectively, and corresponded to the maximum caffeine content extracted from 54.3% (m / m). In practice, 43.08% of the total caffeine was extracted in an optimized condition. In order to direct the study of the crystallization of extracted caffeine the solubility of caffeine in water at temperatures ranging from 10 to 60°C and the crystallization of commercial caffeine were investigated. A central composite planning was carried out, using commercial caffeine for the preparation of solutions and seeds. This allowed a study of the significant variables in the operation, construction of a response prediction model, analysis of response surfaces and selection of an optimum operating point within the specified experimental range and for the percentage increase mass response. The average yield was 285.6%. The caffeine crystallization of the coffee husk was carried out under similar conditions to the optimization performed in the central composite planning with seeds obtained by cooling. The responses indicated crystalline growth of the added seeds, even in the presence of impurities and possible crystallization inhibitors. Crystallization was decisive in the purification of the caffeine extracted from the coffee husks, reaching a purity of about 88%.

Keywords: Crystallization; Caffeine; Solubility; Coffee husks.

1 - INTRODUÇÃO

O Brasil é reconhecido pela Organização Internacional de Café, *International Coffee Organization – IOC*, como o maior país produtor, consumidor e exportador, de café arábica e robusta do mundo. De acordo com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – EMBRAPA, na última década, a produção mundial de café aumentou em 28% e o Brasil, em meio a esse cenário, teve aumento na produção de café de 42%, 36,1 milhões de sacas produzidas, no ano-safra de 2007/2008, e 51,4 milhões de sacas produzidas, no ano-safra de 2016/2017. As exportações brasileiras tiveram um acréscimo de 21%, nesse mesmo período, passando a exportar 34,3 milhões de sacas de café em geral (EMBRAPA, 2017).

Ainda de acordo com a *IOC*, o café nacional, tanto arábica quanto robusta, é muito apreciado pelo mercado externo e interno, ficando o Brasil em primeiro lugar no ranking de consumo e exportação do grão. Já no quesito produção, a liderança mundial é devido a abundância e a fertilidade do território e o clima favorável do país para a produtividade do café.

Segundo Yoshida (2005), o impacto dos resíduos produzidos no processamento do café pode ser ilustrado pelos valores de apenas 6% do café processado constituir a porção destinada à produção de pó de café, enquanto os outros 94%, são subprodutos, como polpa e casca.

O aumento do resíduo gerado após o beneficiamento do grão é proporcional ao aumento da produção de café, isto é, a relação entre a obtenção do grão beneficiado e a casca de café é de 1:1 (m/m). Ao considerar uma área de 200.000 ha, com uma produção estimada de 240.000 t de café em coco, isso resulta em aproximadamente 120.000 t de café beneficiado, ou seja, aproximadamente 120.000 t de cascas de café produzidas (EMBRAPA, 2002).

Uma vez que é gerado um volume alto de resíduo durante o beneficiamento do café, para o cenário de comércio atual, fazem-se necessárias pesquisas para sua destinação. Dentre os destinos mais comuns da casca de café, pode-se citar alimentação para ruminantes, fornecimento de nutrientes e matéria orgânica em processo de adubação orgânica, controle de plantas daninhas (EMBRAPA, 2002).

Há também pesquisas de viabilização do processo de extração da cafeína a partir da casca de café. É o caso das pesquisadoras Yoshida (2005) e Fernandes (2007) que conseguiram extrair 92,3% da cafeína presente na casca.

A cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$) é um alcaloide presente em muitas drogas, bebidas e plantas. É utilizada como aditivo alimentar regulado pela *Federal Food and Drug Administration* (FDA). Em pequenas doses, a cafeína é um estimulante eficaz, mas pode ser prejudicial para a saúde se for consumida em excesso. A descafeinação de grãos e folhas, e particularmente de grãos de café, é economicamente atraente porque não só produz a versão descafeinada destes produtos apreciada por consumidores, mas também a cafeína como subproduto, que pode ser usado em refrigerantes e medicamentos (BRUN et al., 2012).

As três tecnologias mais utilizadas para descafeinização do café coco são extração por solventes (acetato de etila ou diclorometano), extração com água e extração com dióxido de carbono supercrítico (TELO, VIGUERA, CALVO, 2011).

O processamento da cafeína extraída geralmente envolve a purificação do extrato e a cristalização do produto. A cafeína pode ser cristalizada por evaporação convencional de solvente, mas este método não oferece possibilidades para a purificação do material (BRUN et al., 2012).

A partir do contexto exposto, o presente trabalho teve como objetivo geral caracterizar e otimizar a tecnologia de extração e cristalização da cafeína a partir da casca de café da espécie *Coffea arabica*, variedade catuaí vermelho. Ainda teve como objetivos específicos:

- Extrair e quantificar a cafeína presente na casca de café *in natura*;
- Extrair e quantificar a cafeína da casca de café em faixas predeterminadas de temperatura e tempo de torrefação;
- Determinar as condições operacionais ótimas de temperatura e tempo para a etapa de extração;
- Quantificar o teor de cafeína extraída em condições ótimas em diferentes granulometrias da casca;
- Determinar a solubilidade da cafeína em água na faixa de temperatura de 283,15 a 333,15 K;
- Ajustar os dados experimentais de solubilidade às equações da literatura;
- Modelar o equilíbrio sólido-líquido através de modelos de previsão do coeficiente de atividade;

- Estudar o processo de cristalização da cafeína, por resfriamento, em fase densa, utilizando solução produzida com cafeína comercial e sementes produzidas por resfriamento de solução, usando planejamento composto central;
- Avaliar as variáveis significativas nos experimentos realizados com cafeína comercial;
- Realizar a otimização operacional dos processos realizados com cafeína comercial;
- Estudar o processo de cristalização de cafeína extraída da casca do café por resfriamento e em fase densa, utilizando sementes de cafeína comercial obtidas por resfriamento.
- Estudar a cinética de crescimento de cristais para a operação com cafeína comercial e cafeína extraída.

Para facilitar a compreensão das etapas desenvolvidas ao longo do trabalho, a Tese foi organizado na forma de capítulos, quais sejam:

- Capítulo 2 intitulado “**Revisão geral do tema**”, que aborda os principais aspectos relacionados à Tese, fornecendo uma base geral para o entendimento de todo o trabalho. Além disso, em cada capítulo posterior, haverá um breve estado da arte relacionado ao tema específico avaliado no capítulo;
- Capítulo 3 intitulado “**Solubilidade da cafeína em água**” que aborda os experimentos realizados para a determinação da solubilidade da cafeína em água e o posterior ajuste em modelos de previsão.
- Capítulo 4 intitulado “**Cristalização da cafeína comercial**” que abrange o estudo do impacto das variáveis independentes supersaturação, tempo e agitação no rendimento da cristalização da cafeína.
- Capítulo 5 intitulado “**Extração da cafeína da casca do café**” que trata: dos ensaios de extração da cafeína da casca do café; da importância da temperatura e tempo de torra no rendimento da extração e ainda, a influência da granulometria na extração do composto.
- Capítulo 6 intitulado “**Cristalização da cafeína extraída da casca do café**” que descreve o estudo da cristalização por resfriamento da cafeína extraída e a cinética de crescimento dos cristais.
- Capítulo 7 intitulado “**Conclusão e sugestões**” que apresenta as Conclusões da Tese, bem como apresenta sugestões de futuras pesquisas.

2. O CAFÉ NO BRASIL

2.1 - História do café

A descoberta do berço do café *Coffea arabica* foi validada no século XIX através de registros históricos em diários, cartas de viajantes. O berço localiza-se na maior parte do território da África intertropical e elevada, concentrando-se nas regiões da antiga cidade de Kaffa e do antigo império de Abissínia, hoje conhecidos como Etiópia. O nome “café” também teve sua origem na cidade de Kaffa, chamado pelo nome “*kahveh*”, o qual foi sendo importado pelos europeus, como *koffie* ou *kaffee* para os alemães, chegando ao ocidente, como *coffee*, na América do Norte, e café, no Brasil (TAUNY, 1939).

Ainda que incerta a descoberta da planta cafeeira, o registro de alusão a ela, datado do ano de 575, em manuscritos do Iêmen, é considerado como o primeiro marco do descobrimento da planta. Esses manuscritos relatavam a lenda de Kaldi, um pastor que observou os efeitos estimulantes das folhas e frutas vermelhas em suas cabras etíopes, que as ingeriam de determinados arbustos (MARTINS, 2008).

O grão de café ficou conhecido no Brasil em 1663 pelo diplomata português Duarte Ribeiro de Macedo, sem muito interesse de propagação na região devido à elevada difusão dele na Europa. A introdução das sementes de café no Brasil aconteceu somente na segunda década do século XVIII, na região do Pará, com a figura do militar graduado e funcionário real Francisco de Melo Palheta (MARTINS, 2008).

A partir do século XVIII, com o avanço da cultura cafeeira pelo território nacional, o café consagrou-se como *commodity* de grande poder e influência econômica, proporcionando ao Brasil da época ares mais civis e menos colonialista, e contribuiu com o avanço da urbanização, entrada de imigrantes europeus, surgimento de estradas de ferros, deslocamento do centro de poder político da região Nordeste para a região Sudeste, além da mudança de hábitos, modos e costumes brasileiros (ABIC, 2006).

2.2 Mercado cafeeiro mundial e brasileiro

De acordo com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – EMBRAPA (2017), na última década, a produção mundial de café aumentou em 28%, o que significa que foi de 74,8 milhões de sacas de café arábica e 49,6 milhões de sacas de café robusta, no ano-safra de 2007/2008,

para 98,8 milhões de sacas de café arábica e 60,4 milhões de café robusta, no ano-safra de 2016/2017.

O consumo mundial de café aumentou em 21,5%, no mesmo período, variação de 128,0 milhões para 155,6 milhões de sacas de café em geral. As exportações mundiais também tiveram um acréscimo proporcional com o aumento da demanda, de 27,0%, passando o mundo a comercializar 126,9 milhões de sacas de café em geral no fim da década (EMBRAPA, 2017).

Para ano-safra de 2017/2018, período compreendido de outubro a setembro, o Brasil produziu 51 milhões de sacas de café e exportou 33,5 milhões de sacas desse grão. Em relação ao consumo, o Brasil só perde para os Estados Unidos, que consumiram cerca de 24 milhões de sacas, enquanto o Brasil consumiu 20,5 milhões de sacas de café. Nas Figuras 2.1 e 2.2 é mostrado o *ranking* dos cinco países que mais produziram e exportaram café no mundo.

O café nacional é muito apreciado pelo mercado exterior e interior, ficando o Brasil em primeiro lugar no *ranking* de exportação do grão (Figura 2.2). Já no quesito produção, a liderança mundial do Brasil é devido a abundância e a fertilidade do território e o clima favorável do país para a produtividade do café (Figura 2.1). Na Figura 2.3, são representados os cinco maiores estados produtores de café do Brasil, de acordo com os dados da ABIC de 2016.

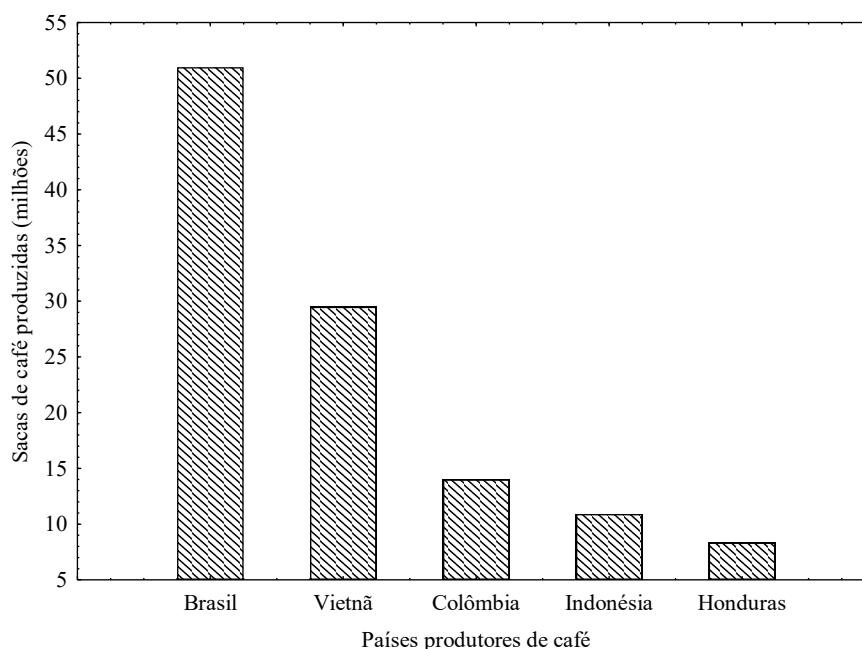


Figura 2.1 – Produção mundial em milhões de sacas de café de 60 kg no ano-safra de 2017/2018

Fonte – ICO (2018).

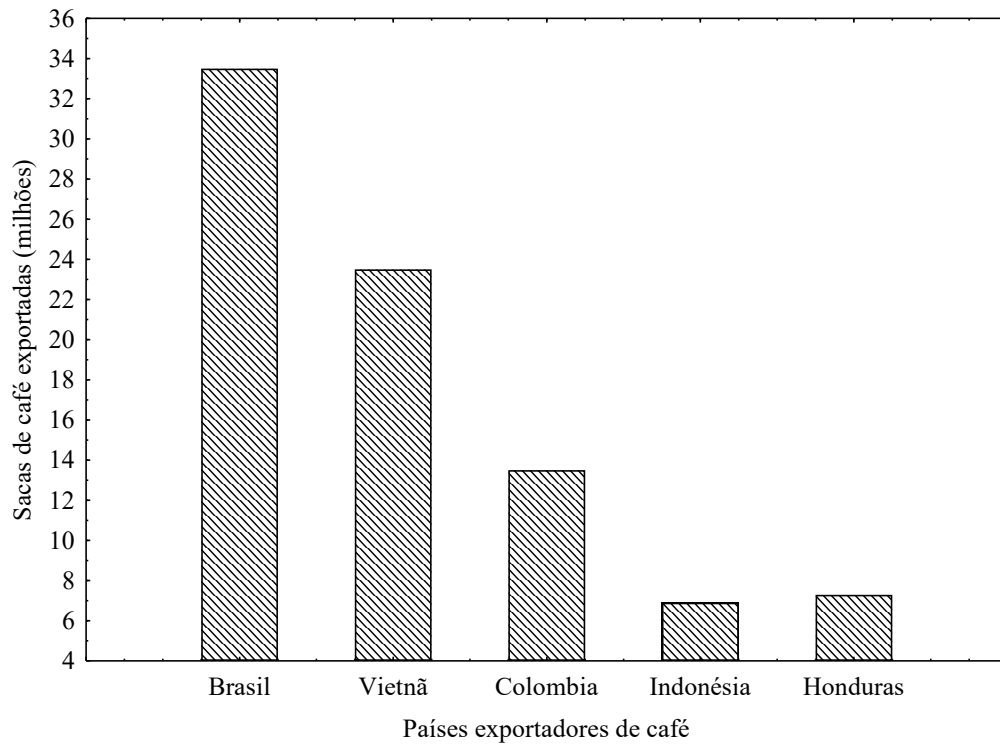


Figura 2.2 – Exportação mundial em milhões de sacas de café de 60 kg no ano-safra de 2017/2018.

Fonte – ICO (2018).

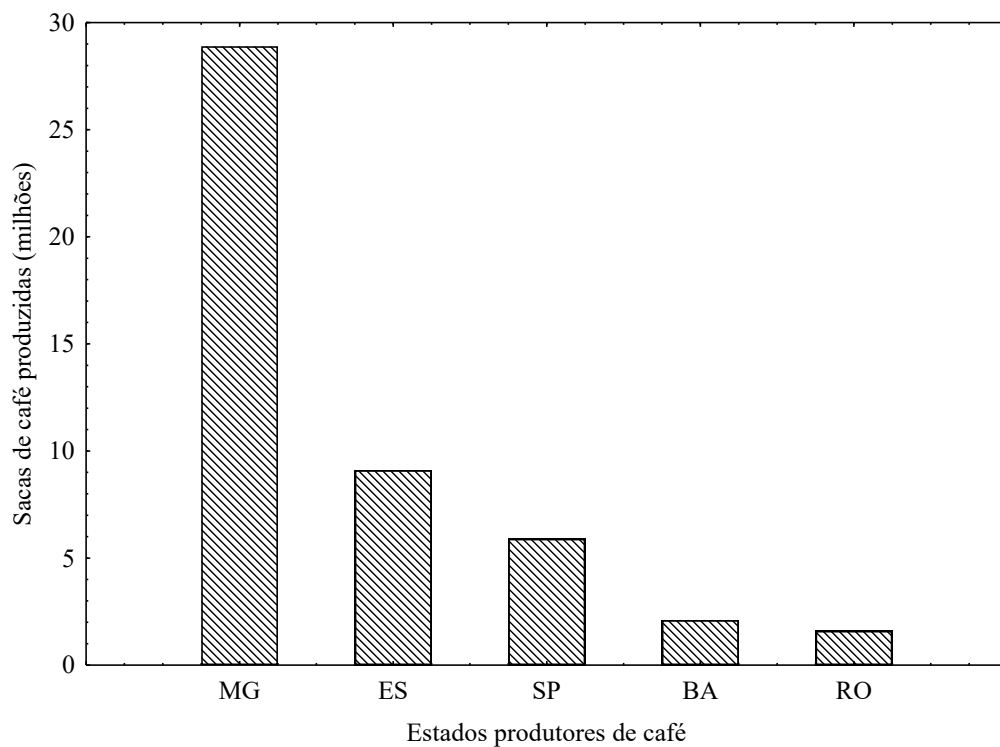


Figura 2.3 – Produção nacional em milhões de sacas de café de 60 kg no ano-safra de 2016/2017.

Fonte – ABIC (2018).

2.3 – A casca do beneficiamento do café como resíduo

A casca de café é oriunda do processamento do café cereja via seca, ou seja, o café cereja passa pelas etapas de secagem e beneficiamento, com a retirada da casca. O processamento via seca é o mais utilizado em território nacional (PANDEY et al., 2000). Na Figura 2.4 é esquematizado o beneficiamento do café cereja com destaque na etapa da retirada da casca de café.

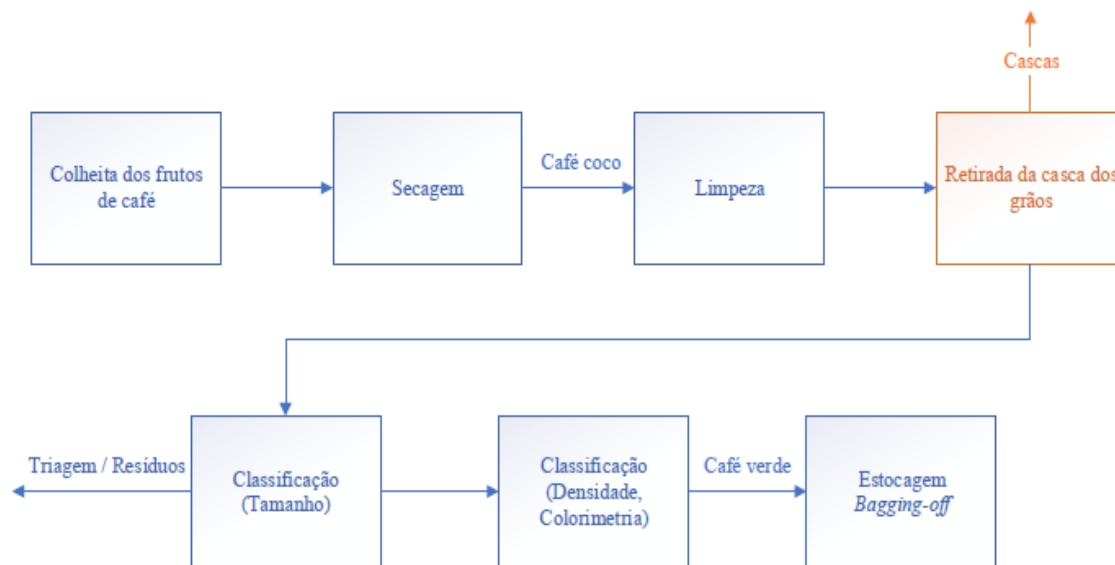


Figura 2.4 – Processamento do café cereja via seca

Fonte – Sfredo (2006).

Antigamente, a preocupação com o destino das cascas de café gerado no beneficiamento do café não existia. Por exemplo, de 1930 a 1943, 77 milhões de sacas de casca de café foram simplesmente destruídas por queima, lançamento ao mar e em aterros. Anos mais tarde, a preocupação com problemas ambientais levou 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, e ampliou o 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 polpa (mesocarpo) como mostrado na Figura 2.5.

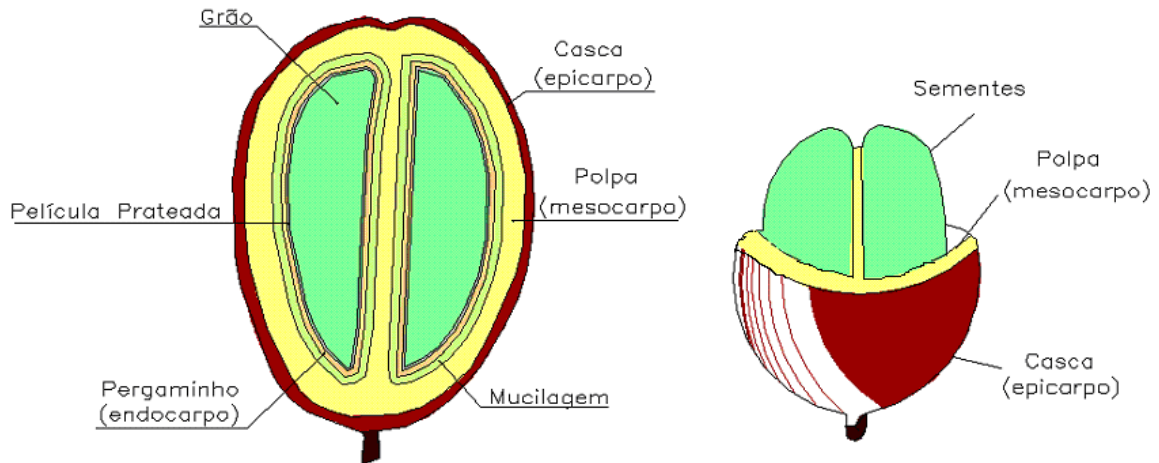


Figura 2.5 – Partes do fruto de café.

Fonte – Vilela et al. (2001).

2.4 – Composição da casca de café

Pandey et al. (2000) estudaram a composição dos resíduos, da polpa e da casca de café e concluíram que ambas são diferentes, apesar da natureza dos componentes ser semelhante em grande parte. A casca é rica em compostos como cafeína, polifenóis e taninos, além de nutrientes e outros compostos orgânicos. Os autores ressaltaram que os dados quantitativos da composição orgânica podem variar de acordo com o tipo e a eficiência de processamento do café, a variedade da colheita, o clima e o tipo de solo, entre outros.

Brand et al. (2000) a partir de análises realizadas em amostras de casca de café cedidas pela empresa Café Damasco situada em Curitiba – PR, encontraram 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.

Barcelos et al. (2001) estudaram a composição bromatológica da casca de café *Coffea arabica*, variedade Catuí vermelho, e apresentaram uma média dos valores nutricionais mínimos e máximos encontrados na literatura. Há variação dos teores de cada nutriente presente na casca e os dados da literatura são convergentes (Tabela 2.1). Por exemplo, o percentual de taninos obtido por Brand et al. (2000) são bastante diferentes dos obtidos por Barcelos et al. (2001). Esta diferença se deve ao fato do uso de diferentes variedades e amostras entre os pesquisadores.

Tabela 2.1 – Composição da casca de café da espécie *Coffea arabica*.

Nutrientes	Quantidades (%)
Matéria seca	84,20 – 92,80
Proteína bruta	7,25 – 11,70
Fibra bruta	17,70 – 21,00
Fibra em detergente neutro	34,50 – 70,00
Fibra em detergente ácido	30,40 – 55,14
Extrato etéreo	1,40 – 6,00
Extrato não-nitrogenado	43,00 – 44,00
Celulose	14,70 – 42,00
Cálcio	0,03 – 0,50
Potássio	0,03 – 0,16
Matéria mineral	6,50 – 7,80
Cafeína	0,48 – 1,31
Taninos	1,31 – 2,37
Lignina	9,30 – 13,56
Hemicelulose	4,30 – 15,37

Fonte – Barcelos et al. (2001).

2.5 – Utilização da casca de café

A casca de café compõe um dos subprodutos do café com numerosas utilizações. Seu rendimento pode atingir 50% do peso colhido (VEGRO; CARVALHO, 1994). A produção de cascas de café ocorre, no Brasil, de julho a dezembro, sendo sua maior concentração (75%) nos quatro primeiros meses do processamento (EMBRAPA, 2002).

Essa matéria vegetal pode ser utilizada como combustível com alto poder calorífico de 3500 kcal/kg, na produção de gás metano e vinagre, na composição de baterias elétricas, pode ser transformada em carvão como forma de concentrar energia (VEGRO; CARVALHO, 1994).

Vegro e Carvalho (1994) ainda citam que a casca do café cereja pode ser utilizada para a fabricação de aguardente dentro dos padrões comerciais. No entanto, os rendimentos são baixos, sendo que são 3,2 L de aguardente produzidos pela casca para 765 L produzidos pelo grão de café. Esses rendimentos podem ser significativamente melhorados se passados pela etapa prévia de prensagem. O que foi pesquisado e desenvolvido por Matielo, Santinato e Silva (1981), que ampliaram os estudos para além da fabricação de aguardente, verificando a possibilidade de fabricação de álcool, constatando rendimentos de 9 L de aguardente/ saca beneficiada de 60,5 kg e com teor de 48,5%, e 3 L de álcool anidro/ saca beneficiada de 60,5 kg.

De acordo com Bonnafous et al. (2015), é possível também o desenvolvimento de vinho fortificado de qualidade a base de polpa do café, sendo esta constituída por casca

e mucilagem, que esteja nos padrões do mercado das bebidas premium, com rendimento de 76,5% e com teor alcoólico de 14% v/v.

Silva e Capuci (2017) produziram vinho e aguardente a partir da casca de café Catuaí. Os teores alcoólicos obtidos na produção do vinho e da aguardente estiveram de acordo com a faixa permitida pela legislação e foram, respectivamente, 11,8% v/v e 38% v/v a 20°C.

Garcia et al. (2000), Barcelos e Perez (2001), Vilela (2001), Souza et al. (2004) e Leitão et al. (2005) estudaram o uso dos resíduos agro-industriais gerados pela produção do café 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.

2.6 – Transferência de massa

A base do conceito de transferência de massa é quando há transferência de componentes entre duas fases em contato de composições diferentes. Caso haja um intervalo de tempo suficiente de contato entre as fases, a transferência de componentes pode cessar e as duas fases entram em equilíbrio. Normalmente, a operação unitária de transferência de massa ocorre com fases parcialmente imiscíveis entre si, entre as quais ainda não atingiu o equilíbrio, e podem ser separadas. Outra realidade é a diferença na quantidade de componentes de ambas as fases antes e depois do contato, de modo que se consiga extraí-los (FOUST et al., 1980).

As propriedades físicas e químicas dos constituintes da mistura são relevantes para adequação do processo de separação, após a transferência de componentes. Quanto mais imiscíveis forem os constituintes da mistura, mais fácil será a separação. No entanto, deve-se considerar a opção de processo separativo mais atrativa economicamente. Quando se analisam as propriedades físicas e químicas dos constituintes da mistura, para as operações unitárias de separação, as informações relevantes são propriedades físicas dos constituintes e não o comportamento químico dos componentes deles (FOUST et al., 1980).

2.7 – Extração sólido-líquido e extração líquido-líquido

A extração sólido-líquido também é conhecida como lixiviação ou lavagem e consiste na separação de componentes de interesse de uma fase sólida, através da dissolução seletiva da parte solúvel em um solvente apropriado. Quanto mais cominuído o sólido for, maior será a superfície de contato do solvente com ele, diminuindo o tempo de contato. Normalmente, o componente de interesse do sólido é solúvel e os outros são insolúveis no solvente determinado, para que o soluto no extrato seja recuperado em uma outra operação unitária de separação, como a evaporação (FOUST et al., 1980).

A extração líquido-líquido ou extração por solvente é definida pela separação de um componente de interesse em uma mistura líquida pelo contato com um solvente líquido. O soluto deve ser solúvel no solvente, enquanto os outros componentes devem ser insolúveis.

À medida que da mistura vai se extraindo o soluto, essa mistura passa a ser chamada de refinado. No caso de uma solução homogênea, é necessário a adição de um terceiro solvente para extração do componente de interesse (FOUST et al., 1980).

2.8 - Coeficiente de partição (K)

O coeficiente de partição ou coeficiente de solubilidade (K) é a relação entre a concentração do soluto em meio aquoso e a concentração do soluto em meio orgânico. A Equação (2.1) representa o coeficiente de partição da cafeína em relação a sua concentração em água e clorofórmio.

$$K_{cw} = \frac{C_c}{C_w} \quad (2.1)$$

Na qual: K_{cw} representa o coeficiente de partição da cafeína em relação a sua concentração em água e clorofórmio; C_c é a concentração da cafeína em meio orgânico (clorofórmio) e C_w é a concentração da cafeína em meio aquoso.

2.9. Cafeína

Alcaloides púricos constituem metabólitos secundários derivados da xantina, conhecidos como falsos-alcaloides por não derivarem diretamente de um aminoácido.

Nesse grupo de compostos, destacam-se: cafeína, teofilina, teobromina, com propriedades estimulantes do sistema nervoso central (COSTA, 1978).

A cafeína (Figura 2.6) faz parte do grupo das bases de purina e possui nome químico 1,3,7 – trimetilxantina ou trimetildioxipurina, cuja estrutura contém um esqueleto de purina (MARIA; MOREIRA, 2007). Foi descoberta e isolada do café por Ferdinand Runge em 1820 na Alemanha e foi isolada do chá preto em 1827 por Oudry (MAZZAFERA; CARVALHO, 1991).

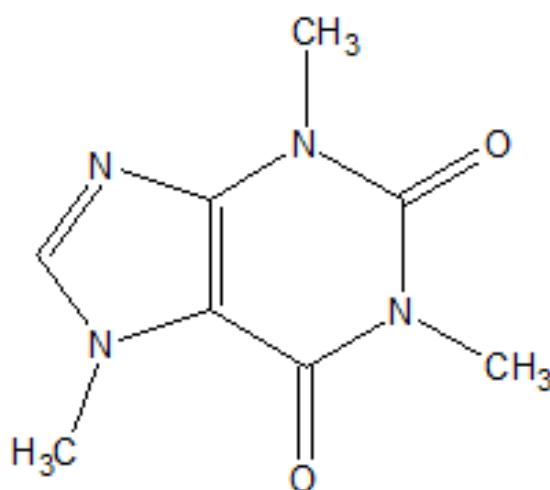


Figura 2.6 – Estrutura química da cafeína.

Fonte –Autor (2019).

De acordo com Maria; Moreira (2007), a cafeína é encontrada em grande quantidade nas sementes de café (*Coffea* sp.) e nas folhas de chá verde (*Camilla sinensis*). É encontrada também em outros produtos vegetais, tais como no cacau (*Theobroma cocoa*), no guaraná (*Paullinia cupana*) e na erva mate (*Ilex paraguayensis*).

Embora existam traços de teobromina e teofilina, a cafeína é o alcaloide mais importante do café. O conteúdo de cafeína no café verde (grão de café seco, antes de ser torrado) varia com as espécies. Para o café arábica, o valor médio é de 12% (base seca), enquanto para o café robusta é de 2,2% (base seca). Na torrefação do café, a temperatura do grão fica acima de 200°C, a qual consiste no aquecimento externo e de reações químicas exotérmicas. Esta temperatura excede o ponto de sublimação da cafeína (178°C), assim espera-se que haja perdas consideráveis dessa substância. Porém essas perdas são pequenas. A massa do café verde se reduz em cerca de 20% durante a torrefação e a porcentagem da cafeína pode aumentar de 10% com base na matéria seca. As razões para esta modesta perda de cafeína são complexas, mas se pode citar o aumento

da pressão no interior do grão, aumentando o ponto de sublimação da cafeína e uma baixa taxa de difusão do vapor através das camadas externas do fruto (SFREDO, FINZER, 2014).

2.9.1 – Especificações da cafeína

Altamari et al. (2001) afirmaram que a cafeína é uma substância com capacidade de excitar e restaurar as funções cerebrais e bulbares, sendo utilizada e comercializada livremente, por apresentar uma baixa capacidade de causar dependência. A cafeína também pode ser classificada como droga, já que serve de princípio ativo em alguns fármacos. Na Tabela 2.2 são mostradas as principais propriedades da cafeína.

Em temperatura ambiente a cafeína tem a forma de cristais acidulares longos, flexíveis, inodoros, incolores e de sabor amargo. O cristal de cafeína cristaliza-se a partir de soluções aquosas, desidratando lentamente em temperatura ambiente. Na condição de 100°C, a desidratação é rápida e completa, evaporando-se toda a água a 130°C, fundindo na faixa de 234°C a 235°C (KOPACK, 2003).

Tabela 2.2 – Propriedades da cafeína.

Propriedades	
Fórmula molecular	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂
Massa molecular (g/mol)	194,19
Ponto de ebulição (K)	628,2
Volume molar a 298 K (mL/mol)	144
Densidade (g/cm ³) (CNTP)	1,321 - 1,333
Espectro de absorção UV em água (nm)	273 - 280
Momento dipolo	3,83
Ponto de sublimação (K)	451
Pressão de sublimação (bar)	313 K 3,717x10 ⁻⁹
	333 K 4,769x10 ⁻⁸
Ponto de fusão (K)	508 - 511
Entalpia de fusão (J/mol)	21118
Solubilidade em água (fração molar)	298 K 0,0289
	313 K 0,0435
	333 K 0,0709
	353 K 0,1092

Fonte – Kopack (2003).

2.9.2 – Produção da Cafeína

A cafeína é obtida a partir de matrizes naturais como grãos de café e chá mate. Os métodos tradicionais para remoção de cafeína são baseados em extrações sólido-líquido com a utilização de solventes orgânicos (KOPCAK, 2003).

De acordo com Costa (1978), para a extração da cafeína do café, o método de maior rendimento consiste em colocar a amostra de café em uma solução de água quente e H_2SO_4 . Ao extrato obtido, é adicionado em seguida, NH_4OH para alcalinizar o meio. Logo após, a cafeína é extraída ao se adicionar clorofórmio ao extrato. Há formação de duas fases (uma fase orgânica e uma fase aquosa). A fase orgânica que contém a cafeína é separada e o solvente orgânico é evaporado. Para alcançar maior grau de pureza, a cafeína obtida pode ser cristalizada em seguida.

Kopack (2003) afirmou o procedimento de extração de cafeína, utilizando solventes orgânicos apresenta algumas desvantagens, como alto tempo de operação, alto consumo de energia e alto custo de produção. Outra desvantagem é em relação ao aproveitamento da matriz vegetal, que pode apresentar traços de contaminação de solventes orgânicos, o que inviabilizaria o processo.

Um excelente solvente para a cafeína é a água. Contudo, a grande desvantagem deste solvente é a sua baixa seletividade, resultando na extração de outros componentes das matrizes vegetais juntamente com a cafeína, o que adiciona ao processo outras etapas demoradas e dispendiosas para a purificação do produto (AZEVEDO, 2005).

Devido ao problema de perda de aroma, cor e sabor do café, surgiram vários estudos sobre o processo de descafeinação do café. Ao mesmo tempo em que se procurava a melhoria tecnológica dos equipamentos usados no processo de descafeinação, houve também a procura de solventes que deveriam ser empregados. O uso de um extrator adequado poderia maximizar a retirada da cafeína do grão, 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, também se utiliza a água para se extrair esta cafeína (MAZZAFERA; CARVALHO, 1991).

A extração supercrítica da cafeína, utilizando CO_2 , é uma boa alternativa para o problema do resíduo de solvente. É o processo mais seletivo para remover apenas a cafeína do café, quando é efetuado nos grãos de café verdes (SALDAÑA et al., 2000). O

CO₂ supercrítico não afeta os hidratos de carbono (açúcares) e os peptídeos (proteínas) que durante a etapa de torrefação são convertidos nos vários compostos responsáveis pelo sabor e aroma do café (SALDAÑA et al., 2002).

A cafeína obtida na descafeinação possibilita o retorno dos custos de investimentos do processo, sendo comercializada para indústrias farmacêuticas, de cosméticos e alimentícias. A principal fonte de cafeína comercial tem sido a metilação da teobromina do cacau, posicionando-se, em seguida, a extração das sementes do café. (MAZZAFERA; CARVALHO, 1991).

2.10 – Cristalização da cafeína

A cristalização é uma operação unitária que envolve a separação de uma fase sólida a partir de um sistema em fase líquida (HARRISON et al., 2003). Essa operação é realizada em, aproximadamente, 70% dos sólidos produzidos pelas indústrias de processos químicos e farmacêuticos (FINZER, MALAGONI, 2016). Em termos de Engenharia Química moderna, a cristalização é um processo de transferência simultânea de calor e massa com uma forte dependência da dinâmica do fluido e da partícula (TEIXEIRA, 2014).

Finzer e Malagoni (2016) afirmam que, em processos de cristalização, as variáveis relevantes para a qualidade do produto são a intensidade de agitação ou vibração, a temperatura de operação e a supersaturação, além da população de sementes no caso de cristalização em batelada por semeadura. Etapas de lavagem após filtração ou centrifugação também são importantes no rendimento da produção.

Em termos didáticos, a cristalização pode ser dividida em três estágios: supersaturação, nucleação e crescimento dos cristais. Esses três fenômenos podem ocorrer simultaneamente. Na supersaturação, são originadas condições termodinâmicas para que ocorra a evaporação do solvente ou resfriamento do sistema alcançando o estado de supersaturação, que representa um estado além da saturação da solução (MALAGONI, 2010). A nucleação, segunda etapa, é consequência do movimento proveniente da agitação do meio de cristalização, permitindo a aproximação e o choque entre as moléculas, fazendo com que se agrupem e formem núcleos (cristais) com alta pureza. A última etapa, o crescimento dos cristais, representa a disposição preferencial das moléculas nos núcleos formados durante a nucleação. Temperatura, intensidade de

agitação, técnicas de lavagem, filtração e centrifugação são variáveis que influenciam na pureza dos cristais produzidos (NÝVLT et al., 2001).

2.10.1 – Solubilidade, saturação e supersaturação

Solubilidade pode ser definida como a máxima concentração de um soluto que pode ser dissolvida em um solvente. Muitas vezes a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura da solução. Quando há uma quantidade máxima de soluto dissolvida no solvente, a solução é dita saturada. Já na supersaturação há uma quantidade de soluto em excesso dissolvida no solvente (JONES, 2002).

O conhecimento da curva de solubilidade do soluto no solvente é fundamental para que se defina uma estratégia eficiente de cristalização da substância a partir de sua solução. Na Figura 2.7 são demonstradas as zonas de supersaturação em uma curva de solubilidade hipotética. Toda a região abaixo da curva de solubilidade (linha cheia) caracteriza soluções insaturadas (o soluto irá se dissolver). Já uma solução sobre a curva de solubilidade está em equilíbrio termodinâmico, ou seja, está saturada. A região acima da curva de solubilidade é a região de supersaturação representada pela linha pontilhada (COSTA, GIULIETTI, 2010).

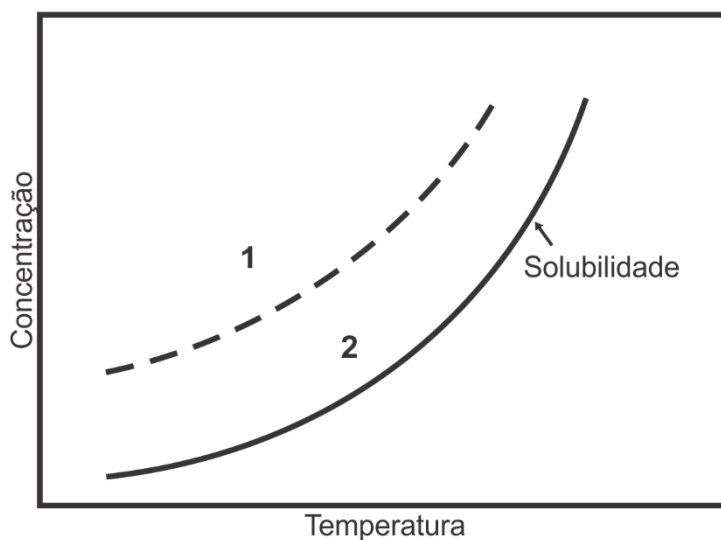


Figura 2.7 – Regiões de supersaturação: 1 – zona lábil; 2 – zona metaestável.

Fonte – Adaptado de Costa; Giulietti (2010).

O estado de supersaturação pode ser dividido em duas zonas: a zona lábil e a zona metaestável (Figura 2.7). O limite entre elas é que delimita a máxima supersaturação sem ocorrência de nucleação espontânea. Quando se atinge esse limite, acontece a nucleação espontânea, e isso faz a concentração da solução cair, assim, na prática não se opera na zona lábil (COSTA; GIULIETTI, 2010).

De acordo com Mullin (2001), o grau de supersaturação de uma solução representa o seu distanciamento em relação à condição de saturação, e já que a cristalização só ocorre se a solução estiver supersaturada, afirma-se que a supersaturação é a força motriz dos processos de cristalização. Assim, pode-se mensurar a supersaturação através da diferença de concentração (Δc - Equação 2.2), pela razão ou grau de supersaturação (S – Equação 2.3) e pela supersaturação relativa (σ Equação 2.4):

$$\Delta c = c - c^* \quad (2.2)$$

$$S = \frac{c}{c^*} \quad (2.3)$$

$$\sigma = \frac{\Delta c}{c^*} = S - 1 \quad (2.4)$$

em que c é a concentração da solução e c^* é o valor da concentração de saturação.

No diagrama de solubilidade (Figura 2.8) são ilustrados os diferentes métodos pelos quais a supersaturação de uma solução pode ser alcançada: resfriamento, evaporação, vácuo, adição de anti-solvente ou precipitação. Em geral, a técnica utilizada em um processo é a que fornece um rendimento maior, com menor consumo de energia (JONES, 2002).

O resfriamento é escolhido para atingir a supersaturação, quando a solubilidade do material diminui com a diminuição da temperatura. A evaporação é indicada quando a solubilidade não é tão dependente da temperatura. O vácuo, ou resfriamento adiabático, é utilizado para solutos termossensíveis. A adição de um anti-solvente à solução resulta em uma grande mudança da solubilidade do soluto em solução. A precipitação é uma condição que leva a criação de baixa solubilidade a partir de soluções concentradas (COSTA, GIULIETTI, 2010).

A condição da supersaturação por si só não é uma causa suficiente para que um sistema comece a cristalizar. Antes que os cristais possam se desenvolver, deve existir na solução vários corpos sólidos, embriões ou núcleos sólidos, que atuam como sementes de

cristalização. A nucleação pode ocorrer espontaneamente ou pode ser induzida artificialmente (MULLIN, 2001).

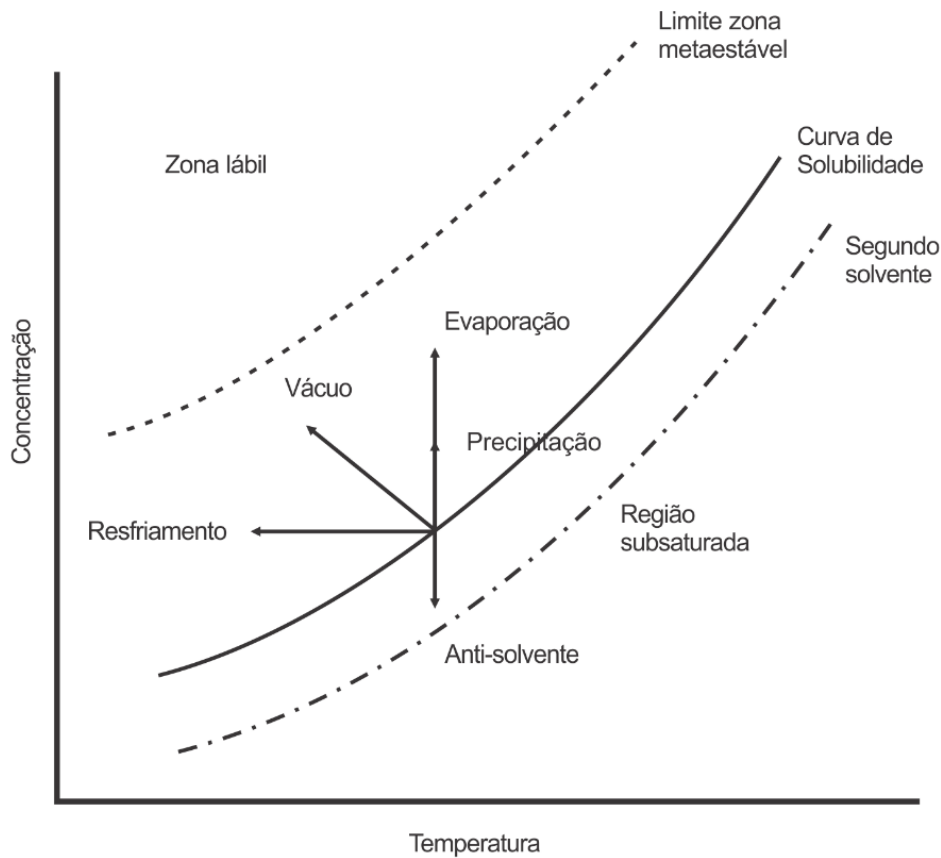


Figura 2.8 – Diagrama de solubilidade e supersaturação.

Fonte – Adaptado de Jones (2002).

2.10.2 - Nucleação

Segundo Jones (2002), os núcleos são os primeiros embriões formados que posteriormente produzem cristais tangíveis. A nucleação é, portanto, a primeira formação da fase sólida. Isso ocorre devido à agregação de moléculas ou íons, em uma solução supersaturada, para um tamanho em que tais entidades se tornaram viáveis, isto é, elas crescerão em vez de redissolver. Dois modos de nucleação são distinguidos: primário e secundário, juntamente com vários mecanismos, como pode ser observado na Figura 2.9.

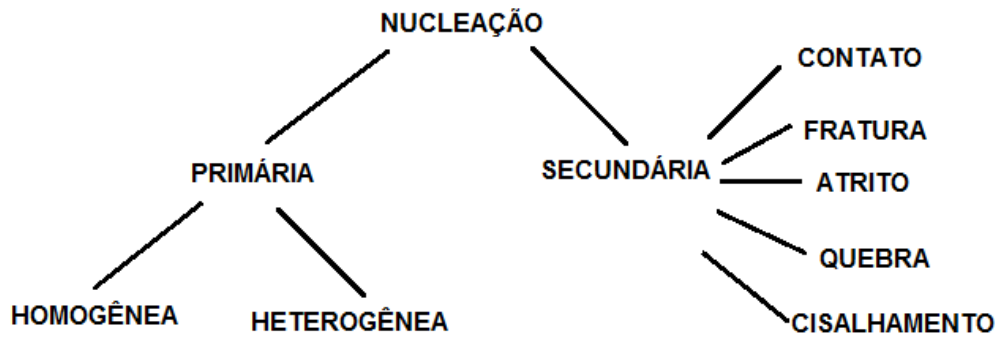


Figura 2.9 – Mecanismos da nucleação.

Fonte – Adaptado de Mullin (2001).

A nucleação primária ocorre em uma solução totalmente isenta de cristais do soluto (COSTA, GIULIETTI, 2010). Se a solução é categoricamente pura, a nucleação é dita nucleação primária homogênea, enquanto na presença de partículas estranhas no meio (pó e coloides) a nucleação ocorre de forma heterogênea. Já a nucleação secundária ocorre em uma suspensão cristalina (MERHEB, 2009).

Merheb (2014) afirmou que, provavelmente, todas as nucleações ocorram ao mesmo tempo, no entanto a nucleação secundária prevalece fortemente em cristalizadores industriais. A que a nucleação primária é importante em elevadas supersaturações, como em precipitações e em soluções muito puras.

2.10.2.1 – Nucleação primária

A nucleação primária é caracterizada por mecanismos nos quais o nascimento dos cristais ocorre na ausência de cristais (NÝVLT et al., 2001). De acordo com Costa e Giuletti (2010), na nucleação primária homogênea, a formação de novas partículas não sofre interferência de sólidos de qualquer tipo, nem mesmo pelas paredes do cristalizador ou pelas partículas submicroscópicas de substâncias estranhas, e a formação de uma nova fase acontece por colisão de partículas de soluto que formam novos *clusters* (minúsculos grupos de partículas).

Na nucleação primária heterogênea, uma substância estranha constituída de partículas finas está presente na solução na qual ocorre a cristalização, catalisando um aumento da taxa de nucleação (COSTA; GIULIETTI, 2010).

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG), envolvida na nucleação primária, é função de duas contribuições, a contribuição de superfície (ΔG_{Su}), que representa a

energia necessária para criar a superfície do cristal e a contribuição de volume (ΔG_V), que representa a diminuição da mobilidade das moléculas que se agregam ao cristal (POEL et al., 1998 *apud* MERHEB, 2014).

$$\Delta G = \Delta G_{Su} + \Delta G_V \quad (2.5)$$

O processo de nucleação primária é exotérmico, sendo $\Delta G_{Su} > 0$ e $\Delta G_V < 0$. Considerando o núcleo sendo formado por N moléculas esféricas, ΔG_{Su} pode ser representado pela energia de superfície específica (por unidade de área), γ , multiplicada pela área ($4\pi r^2$) e ΔG_V pode ser representado pela diferença de energia livre de transição de uma molécula, $\Delta\mu$, multiplicada pelas N moléculas. Tem-se assim:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - N\Delta\mu \quad (2.6)$$

Sendo o volume do cristal esférico, $4\pi r^3/3$, igual ao número de moléculas vezes o volume de cada moléculas (V_M), tem-se:

$$N = \frac{4\pi r^3}{3V_M} \quad (2.7)$$

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4\pi r^3 \Delta\mu}{3V_M} \quad (2.8)$$

Pode-se observar que ΔG , ΔG_{Su} e ΔG_V são funções do raio do núcleo cristal. Na Figura 2.10, é possível observar que ΔG passa por um máximo (ΔG_{cr} , crítico) de acordo com um valor do raio crítico, r_{cr} .

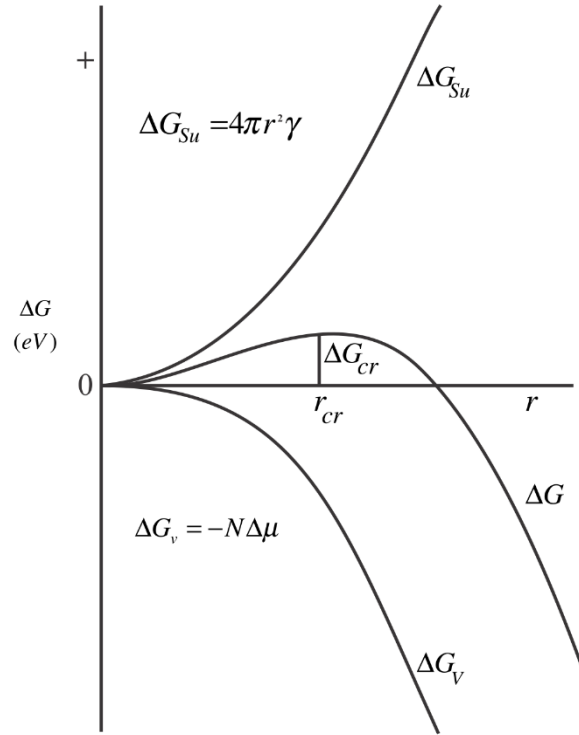


Figura 2.10 – Diagrama da energia livre para a nucleação tridimensional.

Fonte – Adaptado de Merheb (2014).

Em um processo espontâneo sempre há tendência de diminuição da energia livre, então, caso o núcleo recém formado possua moléculas o suficiente para apresentar um raio maior que o raio crítico, ele se desenvolverá e formará um cristal. Caso contrário, ele se dissolverá novamente na solução (MERHEB, 2009). O valor do raio crítico é obtido ao se derivar a Equação (2.8) em função do raio e igualando a derivada a zero:

$$\frac{dG}{dr} = \frac{-4\pi r^2 \Delta\mu}{V_M} + 8\pi r \gamma = 0 \quad (2.9)$$

$$r_{cr} = \frac{2\gamma V_M}{\Delta\mu} \quad (2.10)$$

Substituindo a Equação (2.10) na Equação (2.8):

$$\Delta G_{cr} = \frac{16}{3} \pi V_M^2 \frac{\gamma^3}{(\Delta\mu)^2} \quad (2.11)$$

Stranski e Kaischew (1934 *apud* MERHEB, 2014) afirmam que:

$$\Delta\mu = kT \ln S \quad (2.12)$$

na qual, k é a constante Boltzmann que tem valor de $1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$. Dessa forma, substituindo a Equação (2.12) na Equação (2.11):

$$\Delta G_{cr} = \frac{16}{3} \pi V_M^2 \frac{\gamma^3}{(kT)^2 (\ln S)^2} \quad (2.13)$$

Para que seja possível dimensionar a quantidade de cristais estáveis formados por unidade de volume e unidade de tempo, a taxa de formação de núcleos (J) assemelha-se a Equação de Arrhenius (MYERSON, 2002):

$$J = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{cr}}{kT}\right) \quad (2.14)$$

na qual A é fator pré-exponencial e seu valor teórico é $10^{30} \text{ núcleos/cm}^3\text{s}$.

Na Equação (2.14), é mostrado que três variáveis principais governam a taxa de nucleação: temperatura (T); razão de supersaturação (S); e tensão superficial (γ). Ela prediz um grande aumento da taxa de nucleação além do valor crítico de S , mas também indica a possibilidade de nucleação para qualquer nível de supersaturação (COSTA; GIULIETTE, 2010).

2.10.2.2 – Nucleação secundária

A nucleação secundária ocorre somente quando cristais do soluto em consideração já estão presentes. A nucleação secundária é a mais frequente em cristalizadores industriais e, portanto, tem grande influência em praticamente todos os processos industriais de cristalização (COSTA; GIULIETTI, 2001; MALAGONI, 2010; QUINTINO, 2014).

Diversos mecanismos de nucleação secundária são conhecidos e, provavelmente, atuam ao mesmo tempo. Esses mecanismos podem ser subdivididos em três classes, conforme afirmam Nývlt et al. (2001):

- Nucleação secundária aparente: ocorre principalmente devido ao desprendimento de microcristais da superfície de um cristal maior, que servirão de novos núcleos.
- Nucleação por contato: decorre de micro-atritos entre cristais que acabam por gerar novos núcleos e também decorrem do desprendimento por desgaste de dendritos eventualmente formados em altos níveis de supersaturação.
- Nucleação na camada intermediária: decorre da ação de núcleos que se formam na camada líquida aderida à superfície do cristal.

2.10.2.3 – Cinética da nucleação

O acompanhamento da taxa de nucleação é fundamental para a cristalização. Muitas correlações baseadas na supersaturação de soluções são capazes de explicar a nucleação. De acordo com Merheb (2009), para modelar a taxa de nucleação pode-se utilizar a Equação (2.15) a seguir:

$$J = k_N \Delta c^n \quad (2.15)$$

em que: k_N é a constante de nucleação e n o expoente cinético da nucleação.

Em cristalizadores industriais, muitos núcleos são gerados pelo contato do cristalizador com o meio ambiente, além do atrito entre os cristais e dos cristais com o cristalizador, a taxa de nucleação estará em função da agitação, da densidade da suspensão e da supersaturação:

$$J = k'_N W_i C_S^j \Delta c^n \quad (2.16)$$

sendo que: W representa a taxa de agitação (rpm) e C_S , a massa de cristais por volume de solução (kg/m^3).

O expoente j representa os diferentes fenômenos de cristalização. Se $j = 0$, a nucleação é primária (verdadeira) e independe da concentração dos cristais. Se $j = 1$, a nucleação é originada de pequenos núcleos que escapam dos cristais já formados, dessa

forma a nucleação depende diretamente da concentração de cristais. Se $j=2$, a nucleação é originada do choque entre cristais, dependendo assim da concentração de cristais de forma quadrática (MANTELATTO, 2005).

A Equação (2.15) é usada quando a nucleação secundária é importante e k_N varia com as condições do cristizador (densidade da suspensão e a taxa de agitação). Na Equação (2.16), a constante k_N' não sofre grande influência das condições do cristizador. Em algumas situações, a taxa de nucleação não traz o efeito da agitação e a equação é escrita como:

$$J = k_N'' C_S^j \Delta c^n \quad (2.17)$$

Neste caso, k_N'' pode ou não variar com a taxa de agitação.

2.10.3 – Crescimento dos cristais

O crescimento de um núcleo crítico de tamanho desprezível nas condições adequadas leva à formação de um cristal (MANTILLA, 2013). Uma teoria unificada de crescimento de cristais ainda não existe, mas um conjunto de teorias complementares entre si foi desenvolvido, cada uma lidando com um único aspecto da etapa de crescimento de cristais (BERNARDO, 2007).

Nývlt et al. (2001) classificam as teorias de crescimento de cristais em duas categorias: teorias que se ocupam da forma final dos cristais e teorias que se ocupam da cinética de crescimento cristalino. A primeira categoria não contém em sua premissa fundamental o fator tempo e tenta resolver a forma final dos cristais em função de parâmetros energéticos do sistema cristal – fase- mãe. A segunda teoria tenta expressar o efeito de parâmetros auxiliares, como concentração, temperatura e pressão na velocidade de crescimento das faces cristalinas individuais.

2.10.4 – Morfologia dos cristais de cafeína

O hábito cristalino indica a acomodação estrutural final do cristal que depende da nucleação e do crescimento cristalino. A cristalização pode ser rápida ou lenta. Se for rápida e a partir de um grande número de núcleos, os cristais que se formam não terão

aparência externa reconhecível, mas em presença de poucos núcleos com crescimento lento, há produção de cristais com formas estruturais mais regulares (MANTILLA, 2013). Segundo Mullin (2001), a formação de hábitos cristalinos é influenciada pelos fatores a seguir:

- Natureza, pureza e quantidade do solvente;
- Temperatura;
- Agitação;
- Velocidade de resfriamento e
- Alterações das condições operacionais.

Os cristais podem ser classificados de acordo com sete sistemas gerais (Tabela 2.3). Embora exista essa classificação, o tamanho relativo das faces de um cristal pode variar consideravelmente. Os cristais podem crescer de forma rápida ou ficar estagnado em uma direção. Por exemplo, no hábito cristalino prisma (Figura 2.11), um crescimento alongado forma um cristal com forma de agulha (hábito acicular) e um crescimento atrofiado resulta em cristais de placa plana (hábito tabular) (MULLIN, 2001).

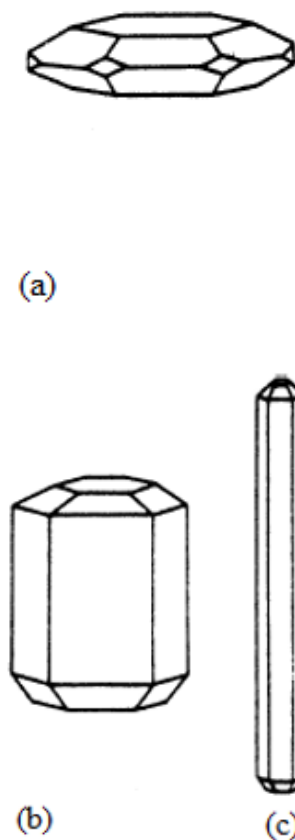


Figura 2.11 – Hábito cristalino de um cristal hexagonal: (a) Tabular; (b) Prisma e (c) Acicular.

Fonte – Mullin (2001).

Tabela 2.3 – Os sete sistemas cristalinos.

Sistema	Outros Nomes	Ângulos entre os eixos	Comprimento dos eixos	Exemplos
Regular	Cúbico Octaédrico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$x = y = z$	Cloridrato de sódio Cloridrato de potássio
Tetragonal	Isométrico Tesseral Piramidal Quadrático	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$x = y \neq z$	Alumínio Diamante Rutile Sulfato de níquel.7H ₂ O
Ortorrômico	Rômboico Prismático Isoclínico Trimétrico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$x \neq y \neq z$	Permanganato de potássio Nitrato de prata Iodo α - Enxofre
Monoclínico	Monossimétrico Clinorrômboico Obliquo	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$x \neq y \neq z$	Clorato de potássio Sacarose Ácido Oxálico
Triclínico	Anortico Assimétrico	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$x \neq y \neq z$	Dicromato de potássio Sulfato de cobre.5H ₂ O
Trigonal	Romboedral	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$x = y = z$	Nitrato de sódio Rubi, safira
Hexagonal	Nenhum	Eixo z é perpendicular aos eixos x, y e u , que é inclinado a 60° .	$x = y = u \neq z$	Iodato de prata Grafite Água (gelo) Nitrato de potássio

Fonte – Mullin (2001).

A Farmacopeia Brasileira (ANVISA, 2010) descreve a cafeína como um pó branco ou cristais aciculares brancos e brilhantes. A forma hidratada é eflorescente ao ar. Existem alguns materiais que podem cristalizar em duas formas diferentes de cristais que são imagens espelhadas umas das outras. Isto é dado o nome especial de enantiomorfismo. Em geral, mas nem sempre, os materiais que formam enantiomorfos também exibem uma propriedade chamada atividade óptica. Isso significa que o cristal irá girar o plano de luz polarizada que passa por ele. Os enantiomorfos opticamente ativos recebem a designação D (para dextro) e L (para leve), que indicam a direção em que eles rodam a luz polarizada

(para a direita ou para a esquerda). Quando um material opticamente ativo cristaliza como uma mistura das formas D e L, é conhecido como uma mistura racêmica. A separação de misturas racêmicas na forma pura D ou L é um importante problema industrial prático que é freqüentemente atacado usando diferenças nas propriedades das duas formas (LEUSEN, 1993 *apud* MYERSON; GINDE, 1993).

Existem quatro técnicas principais para a separação de misturas racêmicas. Dois dos métodos envolvem o uso de uma substância química que interage especificamente com um racemato, seja pela taxa de reação química (resolução cinética) ou por absorção (separação cromatográfica). Os dois outros métodos envolvem cristalização. Na cristalização direta, um racemato é seletivamente cristalizado a partir de uma solução da mistura racêmica. Isto pode ser conseguido semeando com o enantiômero desejado ou utilizando solventes quirais ou aditivos que ajudarão a cristalização de um enantiômero (ou inibem a cristalização do outro enantiômero). Outro método de cristalização envolve o uso de um agente que formará um complexo com cada um dos enantiômeros, com os complexos tendo diferentes solubilidades, de modo que um complexo possa ser seletivamente cristalizado. Este método é conhecido como resolução por sais diastereoméricos (MYERSON; GINDE, 1993).

As mudanças de fase associadas à cafeína, geralmente estão relacionadas ao estado de hidratação da molécula; uma fase hidratada desordenada transformará, em condições atmosféricas ambientes, a uma fase β anidra que converte a alta temperatura para uma segunda fase α anidra metastável que subsequentemente pode sublimar. Estas transformações de fase podem ser investigadas de várias maneiras, incluindo calorimetria, termogravimetria, espectrometria e análise da estrutura cristalina (EDWARDS et al., 1997). Por exemplo, é evidente a partir da estrutura cristalina que a molécula de cafeína possui um centro hidrofílico no átomo de nitrogênio iminazol, N9, suscetível à ligação H [ver Figura 2.12 (a)]. O hidrato cristalino sob condições atmosféricas ambientes transforma-se durante vários dias na fase β anidra. A estabilidade da hidratação é de considerável interesse e pode ser comparada à de seus análogos mais próximos, teofilina, [Figura 2.12 (b)] e 1,7; 9-trimetilpurina-2,6-diona [Figura 2.12 (c)] (EDWARDS et al., 1997). A limitada solubilidade da cafeína na água e etanol contrasta com sua alta solubilidade em clorofórmio, e aponta para uma higroscopicidade característica, uma característica da polaridade da molécula e sua ligação estereoespecífica à água (Figura 2.13), que é uma propriedade físico-química significativa desta droga. A fase β anidro policristalina irá se metamorfosear no aquecimento e depois por sublimação formar

cristais da fase α , que reverterão para a fase β à temperatura ambiente. Consequentemente, a discriminação das fases é necessária para uma caracterização confiável da substância e sua estabilidade de fase (EDWARDS et al., 1997).

Hédoxi et al. (2015) estudaram o mecanismo de desidratação da cafeína. A cafeína anidra possui duas diferentes formas polimórficas: I e II (ou α e β), que constituem um sistema enantiotrópico. A forma β , comercial, é termodinamicamente estável à temperatura ambiente e se transforma em forma α sob aquecimento por volta de 426 K. Na Figura 2.14 é mostrado o aspecto da cafeína anidra e depois da hidratação.

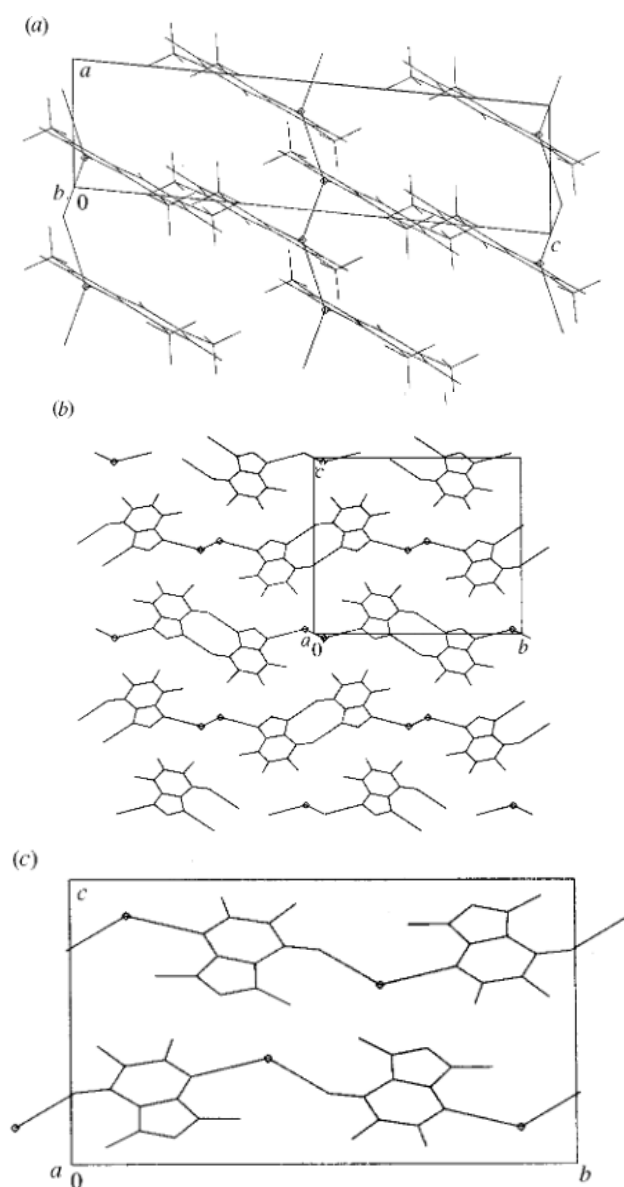


Figura 2.12 – (a) Cafeína hidratada; (b) Teofilina hidratada; (c) 1,7,9 – trimetilpurina -2,6 – diona hidratada.

Fonte – Edward et al. (1997).

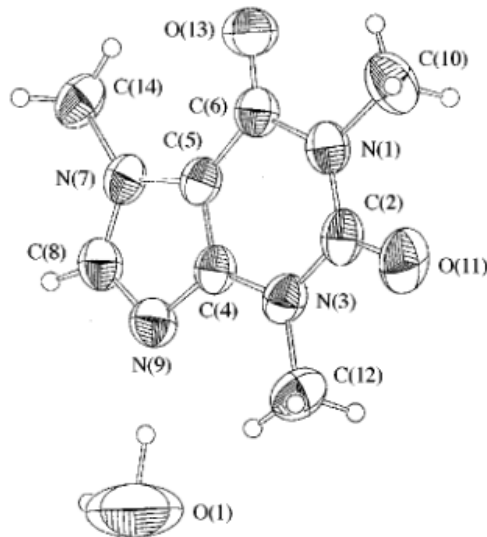
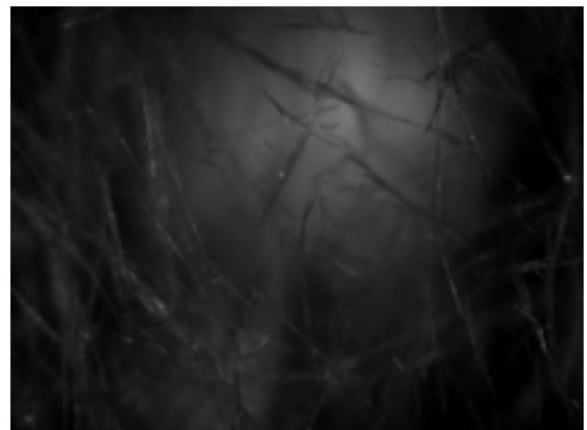
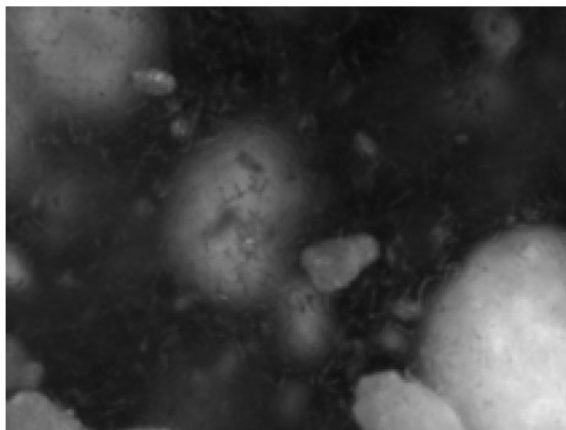


Figura 2.13 – Cafeína hidratada.

Fonte – Edwards et al. (1997).



2.14 – Imagens obtidas durante a cristalização da cafeína em água: (esquerda) cafeína anidra e (direita) cafeína hidratada.

Fonte – Gillon et al. (2006).

2.10.5 – Distribuição de tamanho dos cristais

A investigação dos fenômenos de geração e crescimento dos cristais é de grande importância para determinação das características finais de um produto produzido via cristalização. O controle da Distribuição de Tamanhos de Cristais (DTC) implica na eficiência dos processos seguintes à cristalização, como filtração, centrifugação ou secagem e, ainda, para definir propriedades do cristal formado como escoabilidade, biodisponibilidade ou estabilidade (BRAATZ et al., 2002; CRESTANI, 2016).

Com o aumento da supersaturação, a velocidade de crescimento do cristal cresce praticamente linearmente. A taxa de nucleação cresce mais velozmente em supersaturações maiores (NÝVLT, HOSTOMSKÝ e GIULIETTI, 2001). Essa dependência se reflete na distribuição de tamanho dos cristais. Quanto maiores as supersaturações, muito maior será a taxa de nucleação em comparação com a velocidade de crescimento dos cristais, resultando em menores e mais numerosos cristais na distribuição final. A DTC é uma característica importante em sistemas de cristalização influenciando as aplicações do produto final, bem como o próprio processo de cristalização. Tal distribuição pode ser descrita como uma função unidimensional ou multidimensional dependendo da complexidade do sistema (CRESTANI, 2016). A DTC pode ser utilizada para descrever quantitativamente um sistema ou, ainda, para predizer um sistema a partir de modelagem e simulação (TAVARE, 1995).

O monitoramento das propriedades da solução e da suspensão em experimentos em escala laboratorial é fundamental para a determinação da cinética de cristalização (CRESTANI, 2016). A concentração da solução deve ser medida precisamente para se especificar as cinéticas de nucleação e crescimento como função de sua supersaturação (NÝVLT et al., 2001).

2.10.6 – Influência das impurezas na cristalização da cafeína

Em muitos processos de cristalização não se tem em solução apenas o soluto e o solvente. Há outras substâncias que podem alterar as características do processo e do produto. Tais substâncias são chamadas de impurezas (COSTA; GIULIETTI, 2010).

A presença de impurezas em um sistema pode modificar a morfologia e a pureza de cristais e as taxas de nucleação primária e secundária podem ser aumentadas ou diminuídas (MANTILLA, 2013).

A presença de impurezas em solução durante a cristalização pode afetar o sistema de diferentes maneiras. A presença de partículas insolúveis pode modificar a nucleação (partículas de poeira, por exemplo, podem induzir a nucleação primária heterogênea). A presença de partículas solúveis afeta o tempo de indução, as condições de equilíbrio (como a própria solubilidade), as condições de adsorção das moléculas em solução e pode ainda ocasionar reações químicas e formação de complexos. Efeitos podem ser sentidos nas taxas de crescimento também, aumentando ou diminuindo, ou mesmo tornando-as seletivas e modificando o hábito cristalino. Qualquer material que

não seja o material que está sendo cristalizado é considerado impureza (CRESTANI, 2016).

De acordo com Costa e Giulietti (2010), a morfologia de um cristal é influenciada por dois fatores: a simetria da estrutura cristalina interna e as taxas de crescimento das faces que limitam o cristal. Quanto maior o crescimento em determinada direção, menos a face se desenvolve na direção perpendicular a ela, de modo que a forma do cristal é determinada pela face de crescimento mais lento. As taxas de crescimento das faces estão relacionadas com a energia de inclusão do íon ou molécula às superfícies do cristal. Isso significa que a morfologia pode ser bastante influenciada por fatores externos, como supersaturação, solvente utilizado e a pureza da solução.

Na maioria dos sistemas orgânicos há uma tendência maior para formar agulhas que nos sistemas inorgânicos, mesmo quando a solubilidade do componente é alta. Essa tendência é atribuída a presença de impurezas específicas, mecanismos de adesão por forças de covalência ou razões associadas a arranjos espaciais (COSTA; GIULIETTI, 2010).

2.10.7 – Cristalização por Resfriamento

Nývlt et al. (2001) afirmaram que cristalizadores de batelada agitados e de resfriamento pertencem aos equipamentos mais utilizados na indústria química para a operação unitária de cristalização. A operação em batelada é vantajosa quando se necessita de uma grande variedade de produtos cristalinos em pequenas e médias escalas. Além disso, este tipo de operação necessita de equipamentos simples que reduzem significativamente as possibilidades de defeitos mecânicos. Como desvantagens, podem-se citar: elevados custos de operação de uma batelada, e problemas de variação do produto entre uma batelada e outra, já que a qualidade dos cristais, rendimento e repetibilidade das operações batelada são diretamente afetadas pela operação do cristalizador. A maior desvantagem da operação em batelada é a dificuldade de operá-lo à supersaturação constante (MULLIN, 2001).

A magnitude de cada mecanismo da cristalização é função do grau de supersaturação da solução e da taxa de resfriamento (ZHOU et al., 2017), tornando esta operação de difícil controle. A distribuição de tamanhos dos cristais obtida ao final da cristalização depende da curva de supersaturação decorrida durante a etapa de

cristalização, evidenciando a importância da taxa de resfriamento empregada (MULLIN, 2001).

Na Figura 2.15 são ilustrados os perfis de temperatura e supersaturação em processos controlados e não controlados.

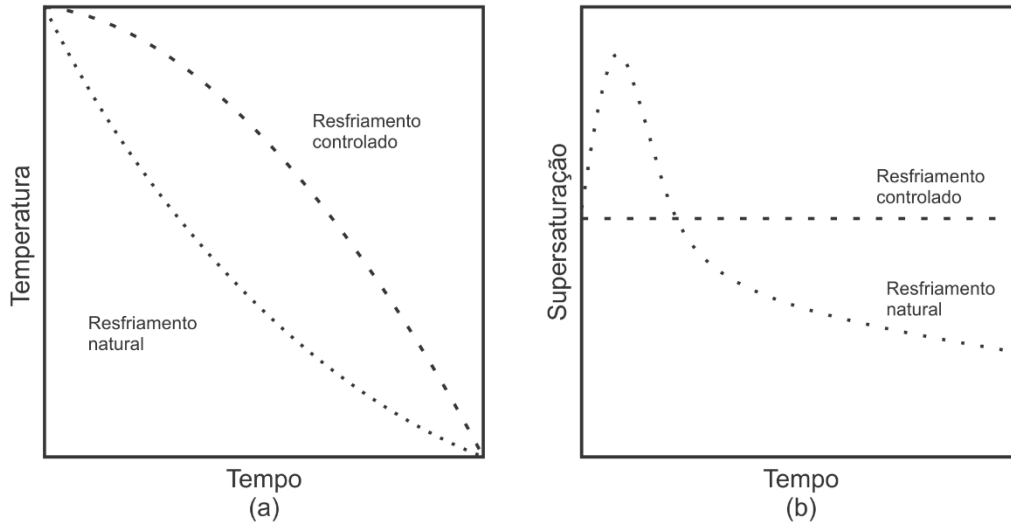


Figura 2.15 – Cristalização por Resfriamento em Cristalizadores Batelada: a) Resfriamento Natural; b) Resfriamento Controlado.

Fonte – Adaptado de Mullin (2001).

Uma forma de melhorar o desempenho do processo é a diminuição do pico de supersaturação inicial, reduzindo a nucleação excessiva. Para isso, uma sistemática de resfriamento controlado deve ser aplicada. No resfriamento programado, o nível de supersaturação é calculado de tal forma que se mantenha dentro do limite da zona metaestável, em toda a batelada, o que minimiza a taxa de nucleação primária. Nesse tipo de operação, a curva de resfriamento cai lentamente nos estágios iniciais e mais rapidamente no final (MULLIN, 2001).

Segundo Mullin (2001), de forma geral, a curva de resfriamento ideal, é apresentada pela Equação (2.18).

$$T = T_0 - (T_0 - T_f) \left(\frac{t}{\tau} \right)^3 \quad (2.18)$$

sendo que: T_0 representa a temperatura inicial, T_f a temperatura final, t o tempo decorrido de cristalização e τ o tempo total de cristalização.

Este capítulo apresentou o estado da arte envolvendo a cristalização da cafeína. Neste cenário, foram apresentadas características deste composto de grande aplicabilidade na fabricação de medicamentos, cosméticos e bebidas energizantes. O próximo capítulo trata da solubilidade da cafeína em água através de experimentos e ajuste de equações.

3 - SOLUBILIDADE DA CAFEÍNA EM ÁGUA

3.1 - INTRODUÇÃO

A cafeína é um alcaloide, com a fórmula química $C_8H_{10}N_4O_2$, pertence ao grupo de substâncias químicas conhecidas como metilxantinas, que também inclui os produtos teofilina e teobromina. Em sua forma pura, a cafeína ocorre como massas fofas, brancas e inodoras, agulhas ou pó brilhantes. Tal como acontece com todas as metilxantinas, a cafeína tem baixa solubilidade em água e é, portanto, frequentemente combinada com uma grande variedade de compostos para formar complexos, como o benzoato de sódio duplo sal, para efeitos de solubilidade aumentada em bens de consumo como refrigerantes (SHALMASHI; GOLMOHAMMAD, 2010).

A solubilidade de drogas em solventes puros e em misturas de solventes é sempre um assunto de grande interesse em indústrias farmacêuticas, pois envolve a formulação de medicamentos e sua biodisponibilidade (BUSTAMANTE et al., 2002).

Por isso, para se estudar a cristalização de cafeína é necessária uma primeira etapa de estudo da solubilidade da cafeína na solução de interesse, já que as cinéticas de cristalização são, em geral, função da supersaturação da solução e essa é calculada a partir da concentração de saturação, ou seja, da solubilidade (CRESTANI, 2016). Portanto, o presente estudo tem como objetivo a determinação e modelagem matemática do equilíbrio sólido-líquido (ESL) de soluções de cafeína em água.

3.2 - ESTADO DA ARTE

Bustamante et al. (2002) estudaram a solubilidade da cafeína anidra em misturas de etanol + água e etanol + acetato de etila em temperaturas variando de 278 K a 313 K. Eles constataram que além da polaridade, a natureza do solvente influencia o comportamento da solubilidade. Na mistura aquosa (etanol + água), a cafeína passa a ter duas formas, anidra e hidratada e, por causa dessa característica a adição de etanol como cossolvente aumenta a solubilidade da cafeína hidratada enquanto diminui a solubilidade da cafeína anidra, por isso os maiores valores de solubilidade da cafeína estão nas misturas que contém 60 e 70% de etanol (Figura 3.1). Já na mistura não aquosa (etanol + acetato de etila), a adição de acetato de etila aumenta a solubilidade da cafeína, até um máximo de 80% de acetato de etila na mistura com etanol (Figura 3.2). O aumento da

solubilidade pode ser resultante de um ganho de entropia devido à perda da estrutura do solvente à medida que o acetato de etila é adicionado ao etanol.

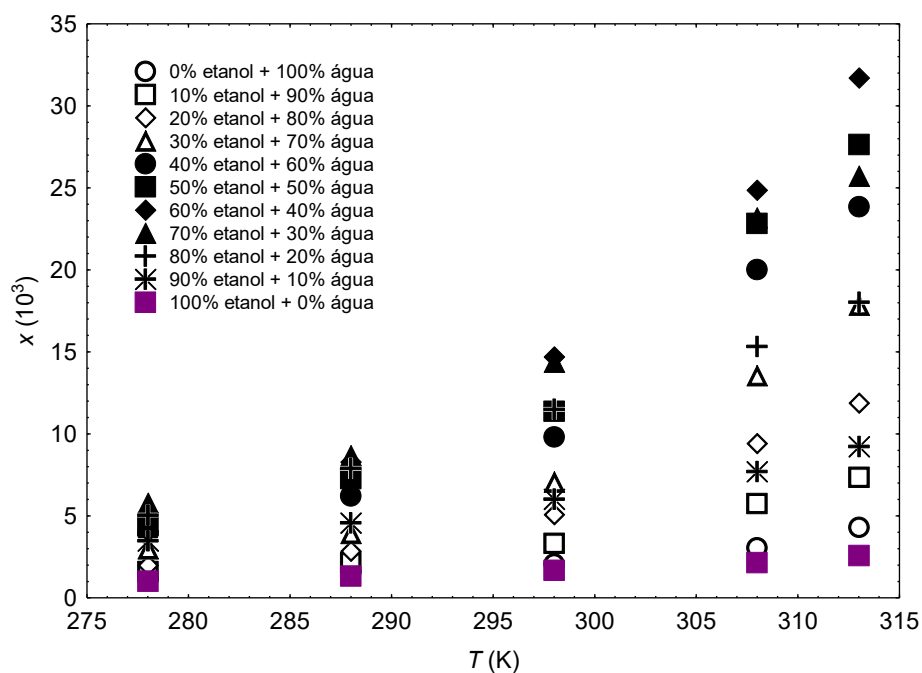


Figura 3.1 – Solubilidade da cafeína em misturas de etanol – água em função da temperatura.

Fonte – Adaptado de Bustamante et al. (2002).

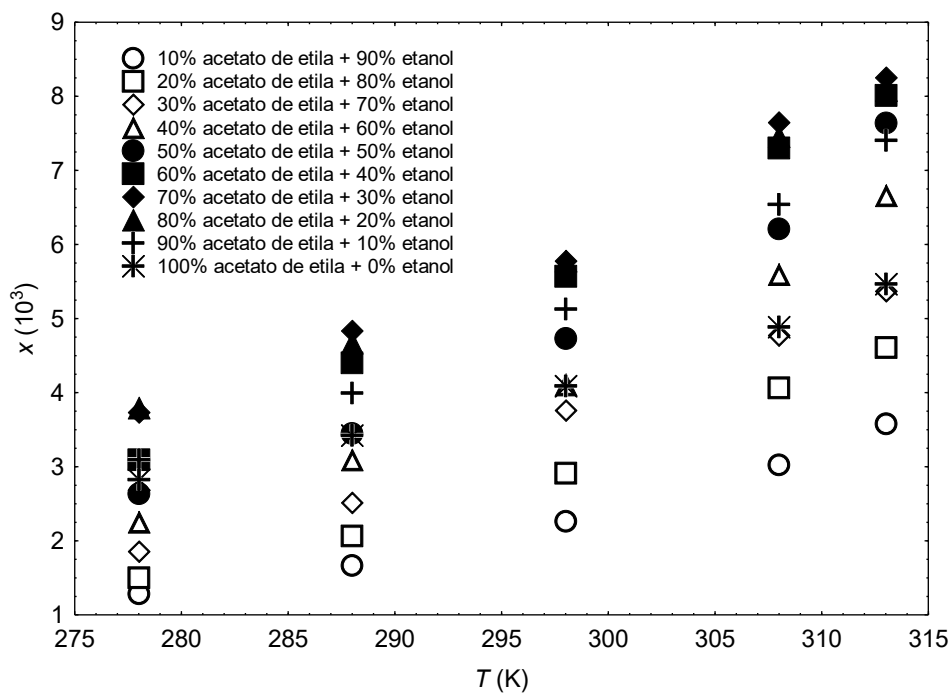


Figura 3.2 – Solubilidade da cafeína em misturas de acetato de etila – etanol em função da temperatura.

Fonte – Adaptado de Bustamante et al. (2002).

Shalmashi e Golmohammad (2010) pesquisaram sobre a solubilidade da cafeína em alguns solventes puros em temperaturas variando de 298 K a 323 K através do método gravimétrico. A solubilidade da cafeína foi investigada em água, acetato de etila, etanol, tetracloreto de carbono, metanol, clorofórmio, diclorometano e acetona. Com a pesquisa os autores concluíram que a solubilidade da cafeína diminui na ordem do clorofórmio, diclorometano, acetona, acetato de etila, água, metanol, etanol e tetracloreto de carbono. A solubilidade da cafeína no clorofórmio foi superior aos dos outros solventes. Assim, o clorofórmio é um solvente melhor para separar e purificar a cafeína das soluções, como pode ser observado na Figura 3.3.

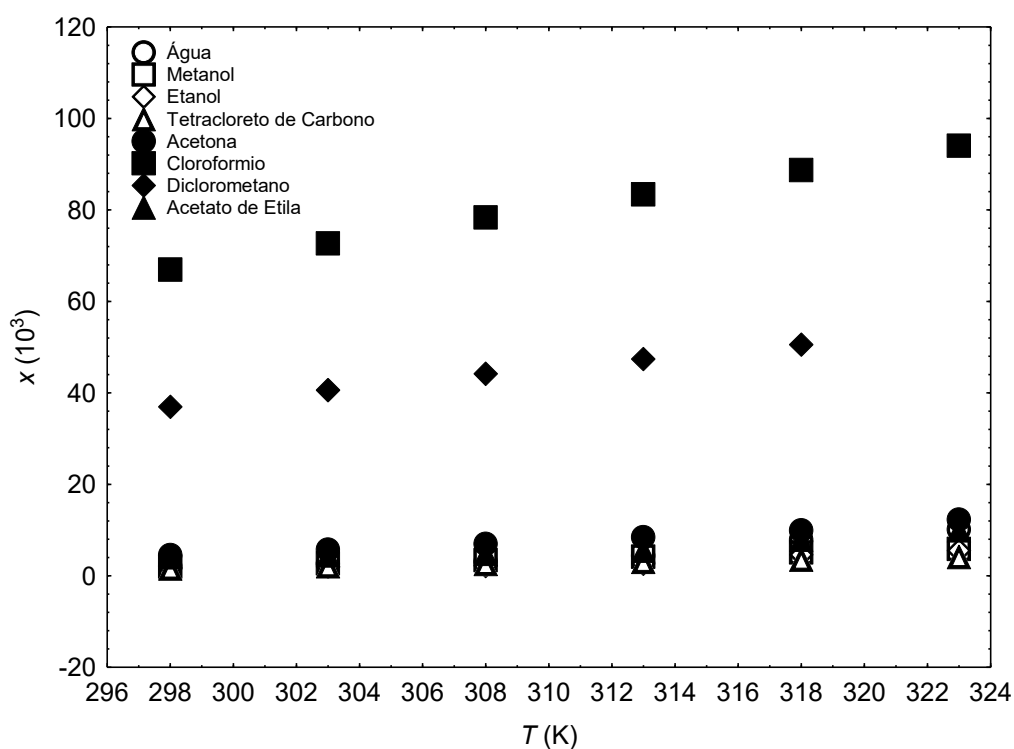


Figura 3.3 – Solubilidade da cafeína em água, acetato de etila, etanol, tetracloreto de carbono, metanol, clorofórmio, diclorometano e acetona em função da temperatura.

Fonte – Adaptado de Shalmashi e Golmohammad (2010).

3.3 - MATERIAL E MÉTODOS

3.3.1 – Unidade experimental

O aparato experimental (Figura 3.4) foi montado de tal forma para coletar os dados de solubilidade da cafeína em água. A unidade experimental deste trabalho foi inspirada nas unidades experimentais de Malagoni (2006), Oliveira (2009), Pires (2011) e Silva (2015).



Figura 3.4 – Aparato experimental:

Fonte – Autor (2019).

O aparato utilizado consistiu em uma célula encamisada de vidro pyrex, de volume interno de 50 mL. A célula era conectada a um banho termostatizado da marca Tecnal, modelo TE-184 com resolução de 0,1°C. A função do banho era manter a temperatura constante. A camisa externa da célula, por onde circulava água advinda do banho, foi responsável por fornecer a termostatização da mistura. A célula estava disposta sobre um agitador magnético da marca Tecnal modelo TE – 085.

3.3.2 – Procedimento experimental

A solubilidade da cafeína P.A. (Synth) em água foi determinada experimentalmente em temperaturas variando de 283,15 K a 333,15 K, em intervalos de 5 K, totalizando 11 experimentos. O método utilizado nos experimentos foi o descrito por Shalmashi e Golmohammad (2010). Os experimentos de solubilidade da cafeína foram realizados no Laboratório de Cristalização da Universidade Federal de Uberlândia, campus Santa Mônica.

A célula de equilíbrio encamisada foi conectada, através de mangueiras de látex, ao banho termostatizado da marca Tecnal, modelo TE-184 na temperatura desejada para a estabilização da temperatura. A célula foi posicionada sobre o agitador magnético da marca Tecnal modelo TE - 085. Em seguida eram retiradas as bolhas de ar de dentro da

camisa externa da célula. Rolha de tecnyl com o termopar (calibrado de acordo com o Apêndice A) acoplado foi usada para vedação da célula. O termopar foi posicionado de forma que ficasse no seio da solução presente na célula de equilíbrio.

A água, previamente pesada utilizando balança analítica com resolução de 0,1mg da marca Gehaka modelo AG – 200, era introduzida dentro da célula. Feito isso, a barra magnética era adicionada e a agitação era acionada. Com a temperatura dentro da célula próxima a desejada, a cafeína era introduzida em excesso até se obter corpo de fundo, garantindo assim que o equilíbrio sólido-líquido fosse atingido. Vale ressaltar que toda a cafeína adicionada na célula de equilíbrio foi quantificada. Os pontos de amostragem foram fechados com septos de silicone.

A contagem do tempo de agitação se iniciava após a estabilização da temperatura. A agitação ocorria durante 48 h sob agitação constante média de 1320 rpm. A agitação foi aferida utilizando um tacômetro da marca Shimpco, modelo DT-205B. A aferição foi realizada através de um adesivo refletor que estava na barra magnética, as medidas foram feitas durante os experimentos da seguinte forma: o tacômetro era posicionado de frente a célula com a barra magnética e procedia-se a leitura da agitação. A quantificação também era feita com o tacômetro posicionado dos lados direito e esquerdo da célula, depois com os valores obtidos foi feita uma média aritmética. O tempo de decantação também foi de 48 h para todas as temperaturas estudadas.

Depois de agitação intensa e do tempo de decantação, procedia-se a amostragem, a qual foi feita com uma pipeta de vidro de 1 mL. A pipeta foi mantida dentro de um béquer que estava dentro do banho termostatzado para que não houvesse nenhuma precipitação de cafeína dentro da pipeta. As amostras foram retiradas da parte de cima da célula para que não se amostrasse traços de cafeína que estavam depositados no fundo da célula. A amostragem foi realizada pela parte de cima da célula, pois a célula adotada é mais utilizada para equilíbrio líquido-líquido e aqui foi utilizada para equilíbrio sólido-líquido. De cada célula, eram retiradas quatro amostras de cerca de 1 mL cada.

Cada amostra era diluída em balão volumétrico de 1000 mL e sua absorbância era verificada em um espectrofotômetro (Shimadzu UV - 1280) com comprimento de onda de 274 nm.

Com a absorbância, era possível determinar a concentração da cafeína na solução com a equação de calibração do composto para o equipamento. A equação de calibração do espectrofotômetro (Shimadzu UV - 1280) para a concentração de cafeína em água está descrita no Apêndice B.

3.3.3 - Correlação dos dados experimentais

A fim de correlacionar os dados de solubilidade da cafeína em água obtidos experimentalmente com a temperatura, foram utilizadas duas equações empíricas encontradas na literatura. A Equação (3.1) foi utilizada por Shalmashi; Golmohammad (2010) e a equação de Van't Hoff (Equação 3.2) foi utilizada por Nagy et al. (2007):

$$\ln C = A + BT \quad (3.1)$$

$$\ln C = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (3.2)$$

sendo que:

C = solubilidade em fração mássica (g de cafeína/ g de H₂O);

T = temperatura, em Kelvin, da mistura sólido-líquido dentro da célula de equilíbrio;

A e B = parâmetros da Equação (3.1);

ΔH = variação da entalpia de dissolução, em Jmol⁻¹;

ΔS = variação da entropia de dissolução, em Jmol⁻¹K⁻¹;

R = constante universal dos gases, em Jmol⁻¹K⁻¹.

3.3.4 - Modelos para determinação do coeficiente de atividade

Para determinar o coeficiente de atividade foi utilizado o modelo de Wilson, descrito pela Equação (3.3). Com o valor do coeficiente de atividade, determinou-se a solubilidade da cafeína utilizando a equação termodinâmica para o equilíbrio sólido-líquido. Esses modelos são encontrados no trabalho de Smith et al. (2007).

$$\ln \gamma_i = -\ln \left(\sum_j^N x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_K^N \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j^N x_j \Lambda_{kj}} \quad (3.3)$$

sendo que: γ_i = coeficiente de atividade do soluto; x_i = fração molar do soluto; Λ_{ij} = parâmetros do modelo de Wilson.

O modelo de Wilson é capaz de prever diretamente os valores de coeficientes de atividade através dos dados experimentais. Seus parâmetros podem ser ajustados uma vez que se conheça a solubilidade, a temperatura e o coeficiente de atividade para a solução em análise (MAIA, 2007). Já que as curvas de solubilidade são a representação dos estados de equilíbrio das soluções de cafeína em diferentes temperaturas, utilizou-se a Equação (3.4), que se aplica aos estados de equilíbrio para a determinação do coeficiente de atividade chamado de experimental.

$$\ln[x_1\gamma_1] = \frac{\Delta h_{fus,T_f}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] \quad (3.4)$$

sendo que: γ_1 = coeficiente de atividade do soluto; x_1 = fração molar do soluto; $\Delta h_{fus,T_f}$ = variação da entalpia de fusão; T = temperatura do experimento; T_f = temperatura de fusão do soluto.

3.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3.1 apresenta os dados de solubilidade obtidos experimentalmente para o sistema cafeína (1) e água (2) juntamente com os desvios padrões para cada temperatura. Os valores de solubilidade e dos desvios estão expressos em fração molar da cafeína na solução. A temperatura está expressa em Kelvin.

Tabela 3.1 – Dados experimentais da solubilidade da cafeína em água.

T (K)	C (g cafeína/ g H ₂ O)
283,15	0,0077
288,15	0,0100
293,15	0,0127
298,15	0,0187
303,15	0,0260
308,15	0,0329
313,15	0,0423
318,15	0,0541
323,15	0,0697
328,15	0,0870
333,15	0,1086

Fonte – Autor (2019).

Na Figura 3.5, está representada a curva de solubilidade da cafeína em água em função da temperatura juntamente com os dados obtidos por Shalmashi; Golmohammad (2010), e por Bustamante et al. (2001). Nota-se através da Tabela 3.1 e da Figura 3.5 que os dados de solubilidade da cafeína em água obtidos neste trabalho estão em conformidade com os dados de solubilidade da cafeína em água encontrados na literatura.

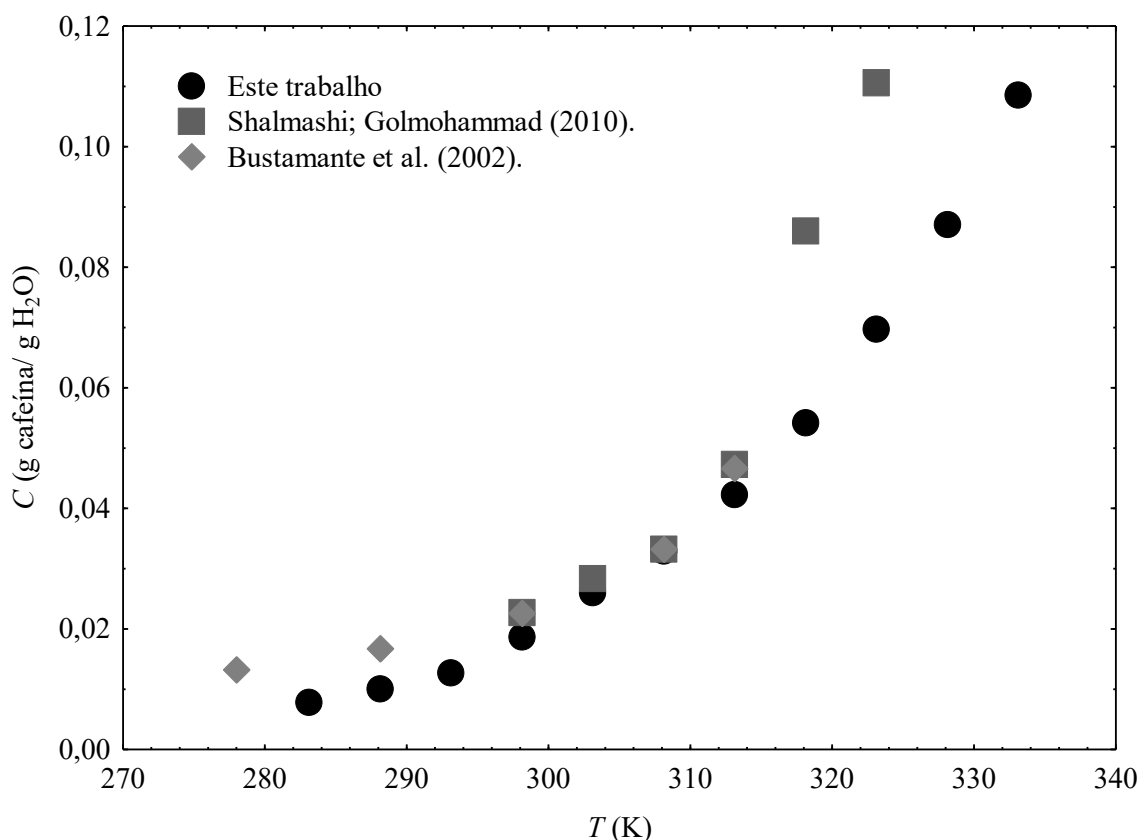


Figura 3.5 – Solubilidade da cafeína em água em função da temperatura. Dados deste trabalho, do trabalho de Shalmashi; Golmohammad (2010) e do trabalho Bustamante et al. (2001).

Fonte – Autor (2019); Shalmashi; Golmohammad (2010); Bustamante et al.(2001).

3.4.1 - Equações empíricas de predição de solubilidade

Para correlacionar os dados experimentais de solubilidade de cafeína em água foram utilizadas as Equações (3.1) e (3.2). Neste trabalho foram obtidos 11 pontos experimentais, possibilitando o cálculo dos parâmetros de cada Equação. Para obtenção dos parâmetros foi utilizada uma técnica de regressão. A Tabela 3.2 contém os valores destes parâmetros ajustados.

Tabela 3.2 – Parâmetros dos modelos empregados.

Parâmetros da Equação (3.1)		Parâmetros da Equação (3.2)	
A	$B \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$\Delta H \text{ (Jmol}^{-1}\text{)}$	$\Delta S \text{ (Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$
-18,5844	0,0492	41204,03	105,26
$r^2 = 0,9986$		$r^2 = 0,9998$	

Fonte – Autor (2019).

Substituindo nas Equações (3.1) e (3.2) as temperaturas de cada experimento e os parâmetros apresentados na Tabela 3.2, obtêm-se a solubilidade da cafeína em água. A Tabela 3.3 traz os ajustes feitos no *Statistica*® 7.0 usando as Equações (3.1) e (3.2) e os dados experimentais deste trabalho, juntamente com os desvios relativos. Os desvios foram calculados de acordo com as Equações (3.5) e (3.6):

$$DR_1 = \frac{|C_{\text{exp}} - C_{\text{Eq3.1}}|}{C_{\text{exp}}} 100\% \quad (3.5)$$

$$DR_2 = \frac{|C_{\text{exp}} - C_{\text{Eq3.2}}|}{C_{\text{exp}}} 100\% \quad (3.6)$$

sendo que:

DR_1 = desvio relativo (%) entre a solubilidade obtida nos experimentos deste trabalho e a solubilidade obtida utilizando a Eq. 3.1;

DR_2 = desvio relativo (%) entre a solubilidade obtida nos experimentos deste trabalho e a solubilidade obtida utilizando a Eq. 3.2;

C_{exp} = solubilidade obtida experimentalmente;

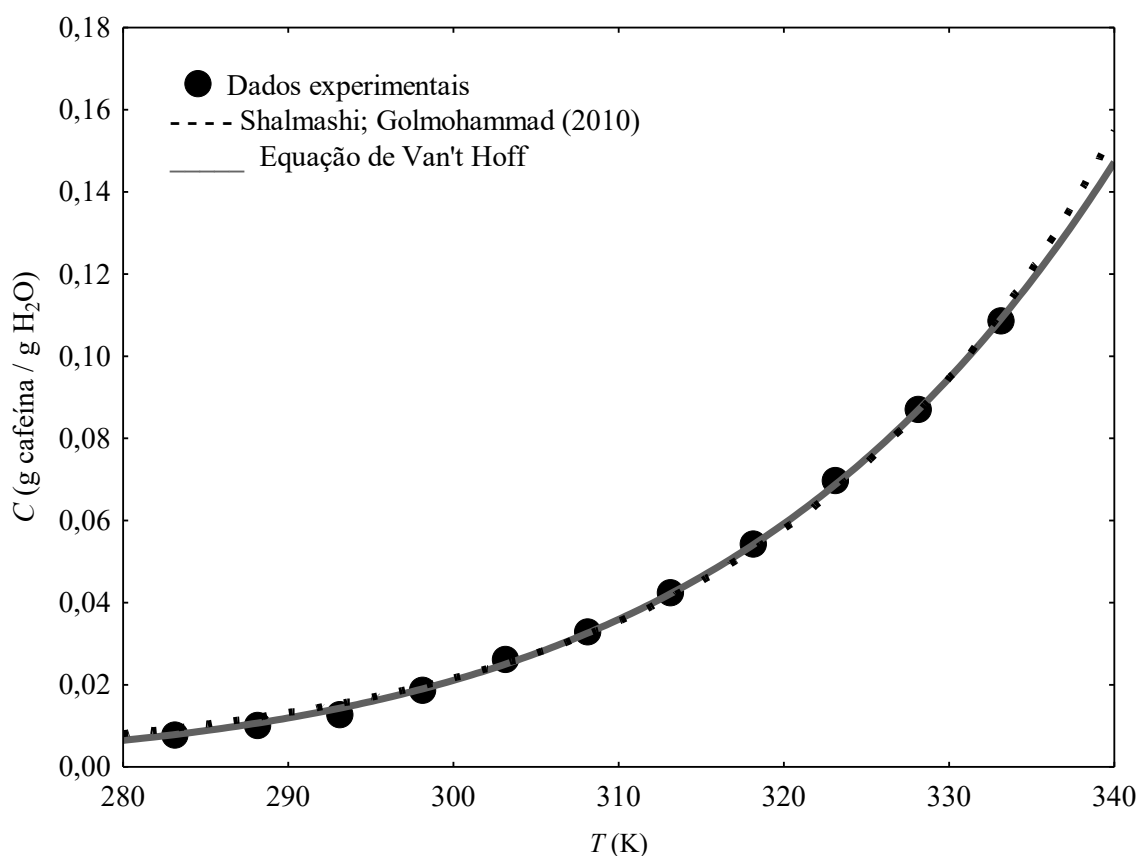
$C_{\text{Eq3.1}}$ = solubilidade obtida utilizando a Eq. 3.1;

$C_{\text{Eq3.2}}$ = solubilidade obtida utilizando a Eq. 3.2.

As solubilidades obtidas pelos ajustes são muito próximas das solubilidades obtidas experimentalmente. Isto mostra que, utilizando-se as Equações (3.1) e (3.2), e através dos parâmetros apresentados na Tabela 3.3, é possível prever a solubilidade da cafeína em água, na faixa de temperatura que os parâmetros foram ajustados. Na Figura 3.6 é mostrado o ajuste de cada modelo aos dados experimentais.

Tabela 3.3 – Resultados dos ajustes.

Este trabalho		Ajuste Eq. (3.1)		Ajuste Eq. (3.2)	
T (K)	C (g caf/ g H ₂ O)	$C_{Eq.3.1}$	DR_1	$C_{Eq.3.2}$	DR_2
283,15	0,0077	0,0095	-22,1690	0,0079	-1,8914
288,15	0,0100	0,0121	-20,5260	0,0107	-6,5054
293,15	0,0127	0,0155	-21,8150	0,0143	-12,8830
298,15	0,0187	0,0198	-6,0415	0,0190	-2,0361
303,15	0,0260	0,0253	2,7959	0,0250	3,7837
308,15	0,0329	0,0323	1,7052	0,0326	0,7994
313,15	0,0423	0,0414	2,2388	0,0422	0,2553
318,15	0,0541	0,0529	2,3292	0,0541	0,0609
323,15	0,0697	0,0676	2,9857	0,0689	1,2138
328,15	0,0870	0,0865	0,6138	0,0870	0,0241
333,15	0,1086	0,1106	-1,8486	0,1092	-0,5140

Fonte – Autor (2019).**Figura 3.6** – Ajuste dos dados experimentais da solubilidade da cafeína em água.**Fonte** – Autor (2019).

De acordo com a Figura 3.6, nota-se que houve um bom ajuste aos dados experimentais. Considerando um nível de significância de 5% para este sistema, foi

possível verificar que os parâmetros das Equações (3.1) e (3.2) foram todos significativos. O coeficiente de correlação (r^2) foi próximo de 1 para os dois modelos. Ao analisar os desvios relativos da Tabela 3.1, observa-se que a equação de Van't Hoff (Equação 3.2) apresentou os menores desvios e o maior valor para o r^2 . Dessa forma, todos os cálculos de solubilidade para os ensaios de cristalização foram realizados com esta equação.

A equação de Van't Hoff ainda permite plotar um gráfico (Figura 3.7) que correlaciona a concentração da cafeína ($\ln C$) em função de $1/T$. A curva e a interceptação do gráfico linear resultam em $\Delta H = 41204 \text{ J/mol}$ e $\Delta S = 105,26 \text{ J/molK}$, que representam a entalpia e a entropia de dissolução, respectivamente.

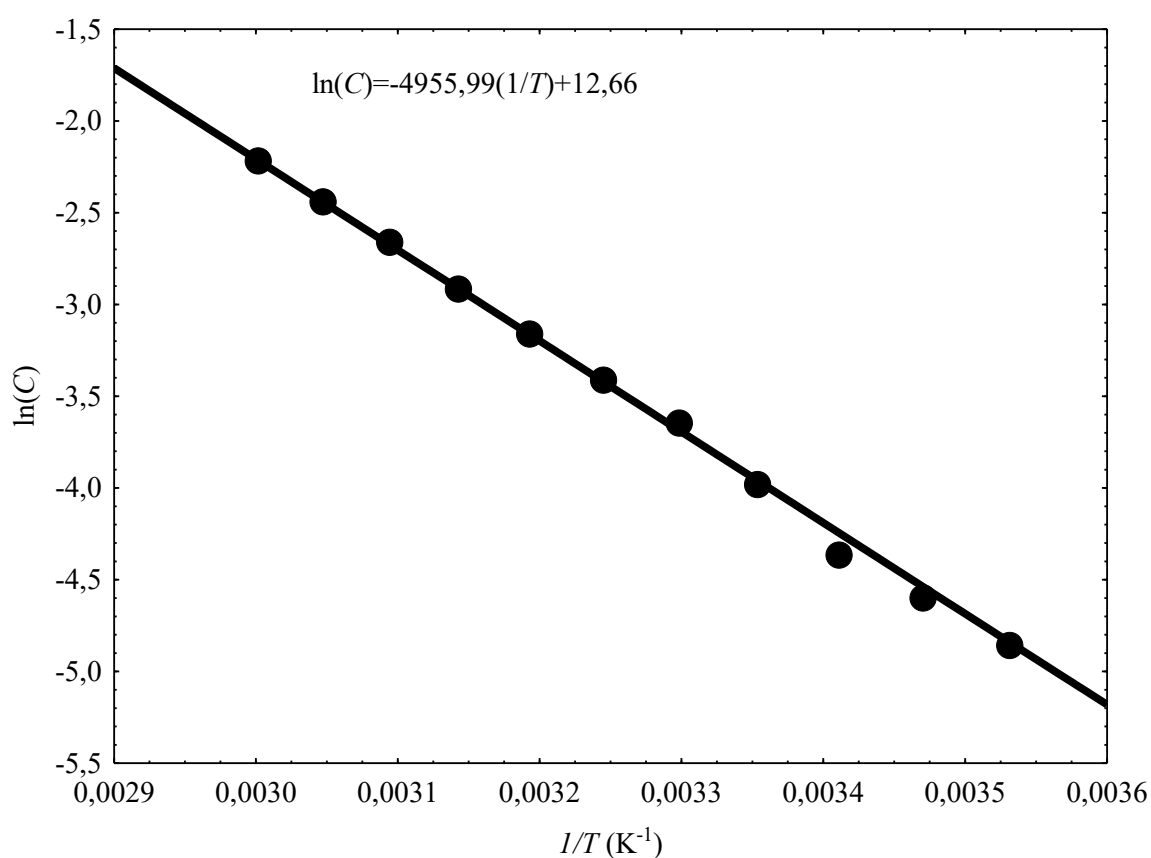


Figura 3.7 – Curva de solubilidade de Van't Hoff para cafeína em água.

Fonte – Autor (2019).

3.4.2 - Modelo termodinâmico para predição de dados de equilíbrio sólido-líquido

O modelo termodinâmico de Wilson foi testado para encontrar o coeficiente de atividade do sistema binário cafeína (1) e água (2). Os cálculos foram realizados no *software* Excel através da ferramenta *Solver*.

O modelo de Wilson para misturas binárias está representado na Equação (3.7) e a Equação (3.8) apresenta os parâmetros do modelo. A Tabela 3.4 mostra os volumes molares das espécies estudadas; tal dado é necessário para o cálculo dos parâmetros do modelo de Wilson.

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2\Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1\Lambda_{21}} \right) \quad (3.7)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp\left(\frac{c_{ij}}{RT}\right) \quad (3.8)$$

sendo que:

γ_1 = coeficiente de atividade do soluto;

x_1 = fração molar do soluto;

x_2 = fração molar do solvente;

Λ_{ij} = parâmetros do modelo de Wilson;

V_i = volume molar do soluto;

V_j = volume molar do solvente;

c_{ij} = parâmetro do modelo de Wilson.

Tabela 3.4 – Volume molar dos compostos estudados.

Compostos	Volume molar (cm ³ mol ⁻¹)	Temperatura (K)	Referências
Cafeína	134,2	298,3	Cesaro; Starec (1980)
Água	18,069	298,2	Harr <i>et al.</i> (1984)

Com os dados de solubilidade da cafeína em água obtidos experimentalmente foram determinados os parâmetros binários de interação para o modelo. Na Figura 3.8, é mostrado o ajuste para a determinação dos parâmetros do modelo de Wilson para o coeficiente de atividade. Na Figura 3.9, é ilustrada a comparação entre os dados experimentais e os preditos pelo modelo em função da temperatura para a água.

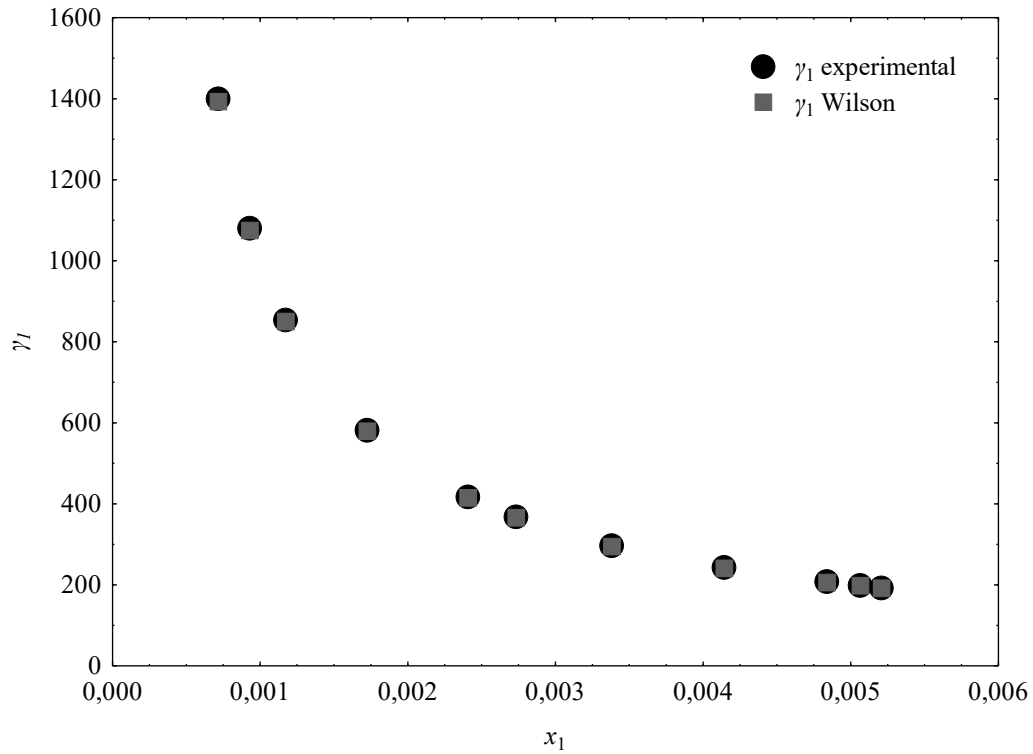


Figura 3.8 – Ajuste para a determinação dos parâmetros dos modelos de Wilson para a solubilidade de cafeína em água.

Fonte – Autor (2019).

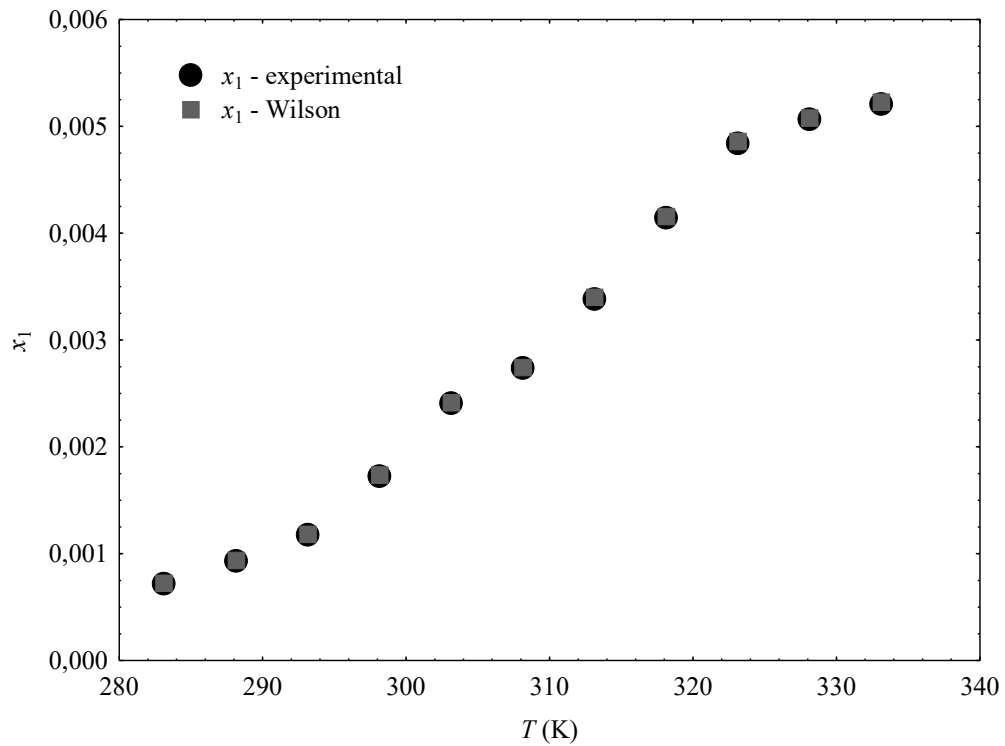


Figura 3.9 – Comparação entre a solubilidade experimental da cafeína em água e a predita pelo modelo de Wilson.

Fonte – Autor (2019).

Na Tabela 3.5, são apresentados os parâmetros encontrados para o modelo de Wilson e coeficiente de correlação. Na Tabela 3.6, são apresentados os valores utilizados para determinar os parâmetros e os valores de solubilidade preditos pelo modelo de Wilson para a cafeína em água.

O modelo de Wilson ajustou os dados experimentais e conseguiu, para esta faixa de temperatura, fornecer os valores do coeficiente de atividade para o cálculo da solubilidade da cafeína em água na equação do equilíbrio sólido-líquido (Equação 3.4), apresentando desvios padrões baixos e coeficiente de correlação próximo a um.

Tabela 3.5 – Parâmetros dos modelos.

Parâmetros		Modelos	r^2
c_{12}	85658,32	Wilson	0,9999
c_{21}	629145,60		

Fonte – Autor (2019).

Tabela 3.6 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Wilson, resíduos e média dos desvios para a água.

T (K)	x_1 (exp)	$(1-x_1)$	γ_1 (exp)	γ_1 (Wilson)	x_1 (Wilson)	Resíduos $\cdot 10^6$	Desvio médio
283,15	0,0007	0,9993	1399,71	1393,20	0,0007	-3,35	
288,15	0,0009	0,9991	1079,96	1075,14	0,0009	-4,17	
293,15	0,0012	0,9988	853,66	850,00	0,0012	-5,07	
298,15	0,0017	0,9983	581,36	578,96	0,0017	-7,15	
303,15	0,0024	0,9976	416,96	415,31	0,0024	-9,56	
308,15	0,0027	0,9973	367,16	365,76	0,0027	-0,104	4,22
313,15	0,0034	0,9966	296,50	295,42	0,0034	-0,124	
318,15	0,0041	0,9959	242,24	241,39	0,0042	-0,145	
323,15	0,0048	0,9952	207,31	206,62	0,0047	-0,163	
328,15	0,0051	0,9949	198,08	197,45	0,0051	-0,163	
333,15	0,0052	0,9948	192,65	192,05	0,0052	-0,161	

Fonte – Autor (2019).

3.5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

A solubilidade da cafeína em água foi analisada em temperaturas variando de 283,15 K a 333,15 K. Verifica-se que os resultados obtidos estão em conformidade com os dados reportados na literatura, o que comprova a eficiência da unidade experimental.

A temperatura tem um efeito positivo na solubilidade da cafeína em água, não sendo observado, para a faixa de temperatura estudada, um ponto máximo para a solubilidade. Ou seja, com o aumento da temperatura, a solubilidade também aumenta.

As duas equações empíricas testadas para correlacionar os dados experimentais, apresentaram bons ajustes, mas a equação de Van't Hoff se destacou, pois apresentou os menores desvios relativos e maior coeficiente de correlação, sendo a equação selecionada para os cálculos de solubilidade para os ensaios de cristalização.

O modelo de Wilson, utilizado para se obter dados de coeficiente de atividade, mostrou-se eficaz para ajustar os dados experimentais da solubilidade da cafeína em água, conseguindo prever os valores de equilíbrio sólido-líquido com pequenos desvios.

Este capítulo discutiu os resultados obtidos nos ensaios de solubilidade da cafeína em água. O Capítulo 4 aborda o estudo da cristalização da cafeína em água em termos das variáveis supersaturação, agitação e tempo de cristalização.

4 - CRISTALIZAÇÃO DA CAFEÍNA COMERCIAL

4.1 - INTRODUÇÃO

A cristalização é uma operação importante em química industrial, usada extensivamente em processos de purificação e separação. A cinética de nucleação e crescimento de cristais é um parâmetro importante para processos de cristalização em batelada (JIABIN, JINGANG, 2010).

A maioria dos processos de fabricação farmacêutica inclui uma série de processos de cristalização para alcançar pureza e para produzir a forma cristalina final desejada. As condições operacionais do processo de cristalização determinam as propriedades físicas dos produtos, como pureza cristalina, tamanho e distribuição de cristais. Essas propriedades determinam a eficiência das operações seguintes, tais como filtração, secagem e formulação, e a eficácia do produto, como biodisponibilidade e validade. A fase de estado sólido e a pureza do produto afetam a dissolução e toxicidade da droga, que são importantes do ponto de vista do consumidor e da regulamentação. Portanto, uniformidade e consistência de lote para lote é requerido. Melhor controle de processos de cristalização oferece possibilidades para um cristal de melhor qualidade, tempos de processo mais curtos e redução ou eliminação de lotes comprometidos (FUJIWARA et al., 2005).

Uma das principais preocupações da indústria farmacêutica é maximizar a eficiência da produção, melhorando a consistência e a qualidade dos produtos finais. Como muitas drogas são produzidas e comercializadas no estado sólido cristalino para estabilidade e conveniência de manuseio, os desenvolvimentos na regulação da cristalização geraram muitos interesses nos últimos anos. O objetivo é garantir a consistência e qualidade do produto através do controle do desempenho de etapas e parâmetros críticos conhecidos no processo de fabricação. Isto é extremamente importante na cristalização de hidratos, que são comumente encontrados durante a cristalização de moléculas farmacêuticas, com aproximadamente um terço dos compostos farmacêuticos que se acredita serem capazes de formar hidratos cristalinos (GILLON et al., 2006).

Dessa forma, o objetivo geral do capítulo é investigar a cristalização da cafeína comercial por resfriamento e os objetivos específicos são: avaliar variáveis significativas na etapa de cristalização da cafeína através de um planejamento composto central (PCC);

realizar otimização operacional com os dados obtidos no PCC e avaliar a cinética de crescimento dos cristais.

4.2 - ESTADO DA ARTE

A cafeína é uma molécula com três formas conhecidas; dois polimorfos anidros e um hidrato. A fase β é a forma anidra estável sob condições ambientais e esta converte-se numa fase α anidra metaestável a altas temperaturas. As formas anidras e hidratadas da cafeína crescem como cristais com morfologias de agulha muito finas e, de uma perspectiva industrial, essa morfologia frequentemente leva a problemas com cristalização e isolamento em grande escala. Embora muitos estudos sobre a conversão entre estas formas e os mecanismos de desidratação do hidrato no estado sólido tenham sido realizados (EDWARDS et al., 1997; GRIESSER, BURGER, 1995), muito pouco foi relatado sobre a cristalização desses materiais.

Gillon et al. (2006) avaliaram a cristalização da cafeína sob diferentes condições de operação. O estudo abrange os efeitos da taxa de resfriamento, velocidade de agitação, tipo de agitador, solvente e aumento de escala na largura da zona metaestável e avalia também a qualidade dos cristais. A Tabela 4.1 mostra as condições operacionais utilizadas pelos pesquisadores.

Tabela 4.1 – Condições de operação e parâmetros de processo.

Parâmetros do Processo		Condições operacionais							
Resfriamento		natural				linear			
Taxa de resfriamento por min	0,1°C			0,3°C				0,5°C	
Velocidade do agitador	150 rpm (4 pás)			200 rpm				300 rpm (3 pás - curvas)	
Tipo do agitador			3 pás curvas					propulsor de 4 pás	
Tamanho do cristizador			1 mL					200 mL - 1 L	
Solvente	Água	Etanol	IPA	Acetonitrila	MEK	Metanol	THF	Acetona	Etilacetato

Fonte – Gillon et al. (2006).

Os resultados foram usados para propor condições operacionais robustas. A influência de diferentes solventes na morfologia dos cristais de cafeína também foi relatada. O uso de PAT (tecnologias analíticas de processo), incluindo medição de Refletância de Feixe Focado (FBRM), Visão e Medição de Partículas on-line (PVM) e Refletância Total Atenuada (ATR) UV-espectroscopia, foi investigado para auxiliar esses estudos, e para monitorar a transformação polimórfica da forma anidra para a forma hidratada. Na Figura 4.1 é possível observar a morfologia de agulha dos cristais de cafeína obtidos de diversos solventes.

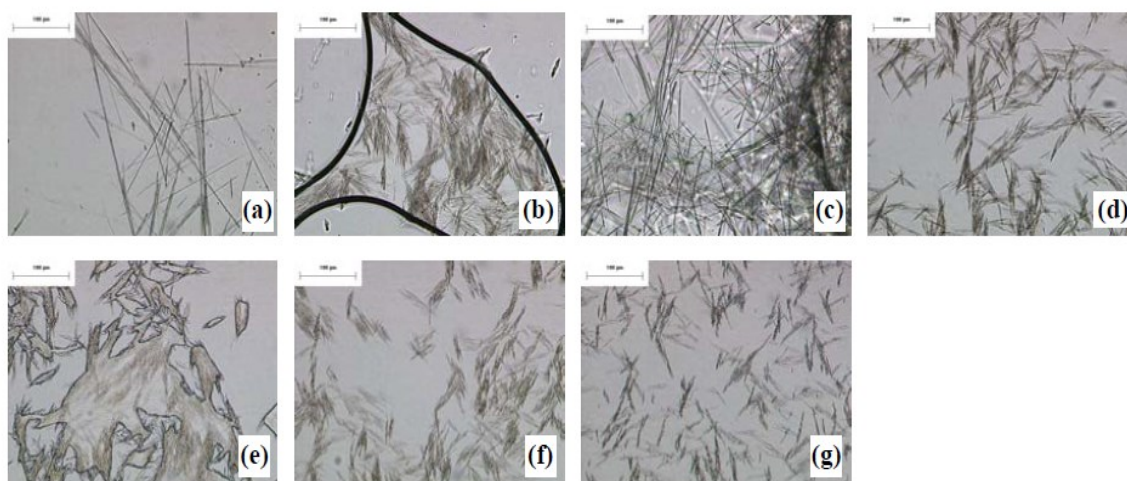


Figura 4.1 – Cristais obtidos de cristalização a taxa de resfriamento de $0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ dos solventes: (a) IPA; (b) MEK; (c) etanol; (d) metanol; (e) acetona e (f) etilacetato.

Fonte – Gillon et al. (2006).

Eddleston e Jones (2010) pesquisaram a formação de cristais tubulares no composto farmacêutico cafeína por cristalização evaporativa. Eles observaram a formação de cristais ocas em forma de bastonete com seções transversais hexagonais ou retangulares e diâmetros de poros variando de $0,1$ a $25\text{ }\mu\text{m}$. Os autores sugeriram que a cristalização ocorra sob condições em que o crescimento de cristais era mais rápido do que a difusão de moléculas para a face de crescimento mais rápido do cristal, levando à formação de uma cavidade central dentro do cristal. Os dois fatores-chave nesse mecanismo de formação dos túbulos são os cristais anisotrópicos. A taxa de crescimento de uma das faces cristalinas é várias vezes maior do que a dos outros e altos níveis de supersaturação, resultando em altas taxas de cristalização e crescimento limitado por difusão. É provável que este mecanismo de formação de cristais tubulares seja aplicável a uma ampla gama de espécies químicas, pois ambos os fatores podem ser alcançados

para um determinado composto através da seleção de condições de cristalização apropriadas. Na Figura 4.2, é mostrada imagem de microscopia eletrônica de varredura de cristais tubulares de vários compostos farmacêuticos.

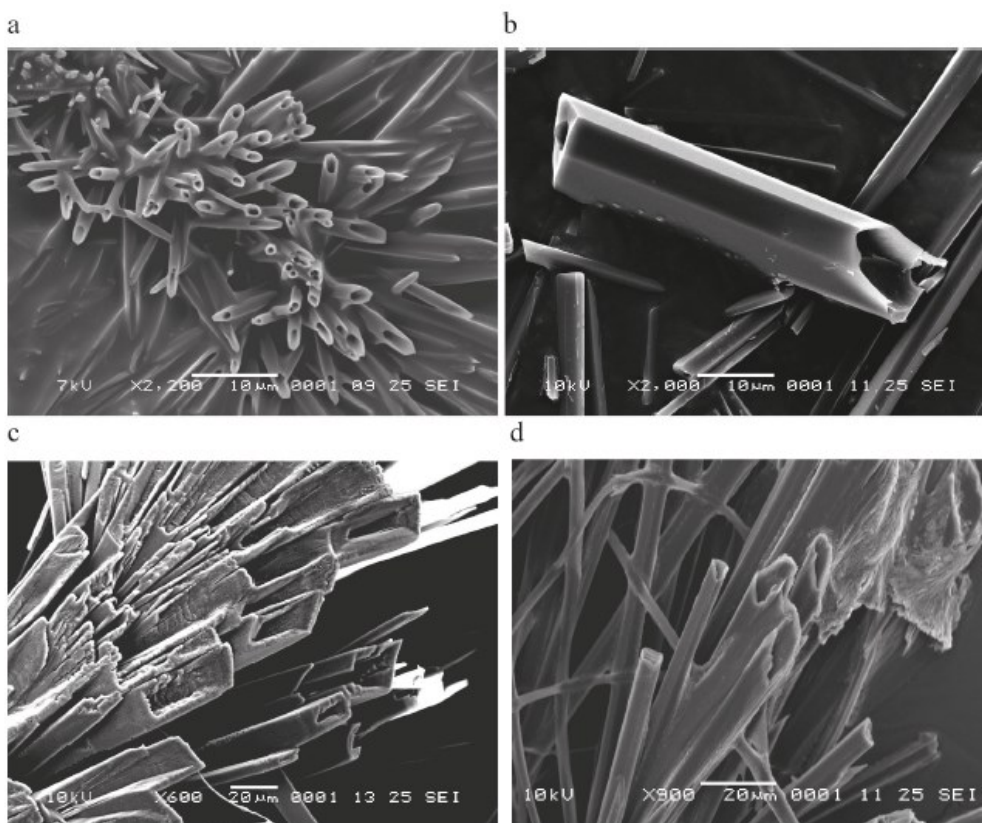


Figura 4.2 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de cristais tubulares de vários APIs. (a) Cafeína cristalizada a partir de diclorometano por evaporação à temperatura ambiente. (b) A carbamazepina cristalizou a partir de tolueno por evaporação à temperatura ambiente. (c) Di-hidrato de carbamazepina cristalizado a partir de metanol por evaporação à temperatura ambiente. (d) Mono-hidrato de teofilina cristalizou da água por evaporação à temperatura ambiente.

Fonte – Eddleston, Jones (2010).

Jiabin e Jingkang (2010) mediram o tempo de indução da nucleação para a cafeína em água e etanol utilizando a técnica de absorção de luz *laser*. As concentrações de supersaturação e as tensões superficiais de fase líquida/sólida foram calculadas a partir dos tempos de indução de cristalização usando a teoria clássica de nucleação homogênea.

Os autores procederam os experimentos de cristalização de cafeína a 30°C e 40°C em água e etanol sem agitação. A supersaturação foi controlada entre 1 e 4. A temperatura foi mantida no valor desejado com flutuações de $\pm 1^\circ\text{C}$. A solução saturada

de cafeína foi inicialmente preparada como uma solução quente. A supersaturação (1-4) na solução experimental foi conseguida por arrefecimento da solução a 30°C ou 40°C. E este ponto de partida foi registrado como tempo zero. A solução supersaturada foi inicialmente transparente. Mudanças na transparência da solução que ocorreram à medida que a fase sólida precipitada foram medidas pela diminuição da intensidade do *laser* no detector. O início da nucleação e crescimento dos cristais foi determinado a partir do ponto de inflexão na intensidade do *laser* dependente do tempo (JIABIN; JINGKANG, 2010).

O tempo de indução diminuiu com o aumento da razão de supersaturação e da temperatura, com tempos de indução mais curtos observados em solução de etanol. A tensão superficial diminuiu com o aumento da temperatura e uma menor tensão superficial é observada no etanol quando comparado com a água. Isto indica que o etanol pode ser um solvente alternativo à água se a nucleação de cristais for um passo importante durante a cristalização (JIABIN; JINGKANG, 2010).

4.3 - MATERIAL E MÉTODOS

4.3.1 - Ensaios Preliminares

Os primeiros testes, chamados preliminares, foram realizados com o objetivo de selecionar parâmetros a serem utilizados na cristalização de cafeína, de forma experimental.

Inicialmente, foram realizados experimentos para encontrar a quantidade de sementes a se utilizar nos ensaios de cristalização. O trabalho visava à operação em fase densa, ou seja, com número elevado de cristais presentes em solução.

Nos testes, foi utilizada uma unidade experimental de cristalização, para que os resultados fossem similares em relação aos experimentos de cristalização posteriores.

Uma solução saturada de cafeína comercial (Synth) foi preparada à temperatura de 42,9°C (temperatura de operação), para evitar o crescimento dos cristais. Para o preparo, a mistura foi aquecida à temperatura de 60°C para possibilitar a total dissolução dos sólidos, sendo posteriormente resfriada lentamente até a temperatura de operação. Os cristais de cafeína comercial utilizados como sementes foram inseridos lentamente na solução, já com o sistema de agitação acionado, sendo verificado até que ponto a

suspensão, formada com quantidades diferentes de sementes, apresentou escoamento uniforme e movimentação macroscópica dos cristais.

4.3.2 - Unidade Experimental

A fim de se estudar a cristalização da cafeína em cristalizador batelada mecanicamente agitado, foi utilizada a unidade experimental mostrada na Figura 4.3.



Figura 4.3 – Unidade experimental de cristalização.

Fonte – Autor (2019).

A unidade experimental consistiu em um cristalizador de vidro borossilicato encamisado com fundo cônico, hermeticamente fechado e conectado a um banho termostatizado da marca Tecnal, modelo TE-184. O mecanismo de agitação do conteúdo do cristalizador foi composto por um agitador mecânico da marca Gehaka, modelo AM-20, dotado de uma haste com hélice tipo naval de três pás, conforme apresentado nas Figuras 4.4 e 4.5. Hélices com pontas arredondadas são primordiais para ensaios de cristalização, pois minimizam a quebra dos cristais por atrito com o impelidor durante a agitação.

Um termopar da marca Full Gauge, modelo TIC-17RGTi, foi introduzido no interior do equipamento através de um orifício na tampa de vidro para monitoramento da temperatura de cristalização no seio da solução. A Figura 4.6 mostra o cristalizador com mais detalhes. As dimensões completas encontram-se no Apêndice C.



Figura 4.4 – a) Agitador mecânico; b) Hélice do tipo naval.

Fonte – Autor (2019).



Figura 4.5 – Hélice do tipo naval.

Fonte – Autor (2019).

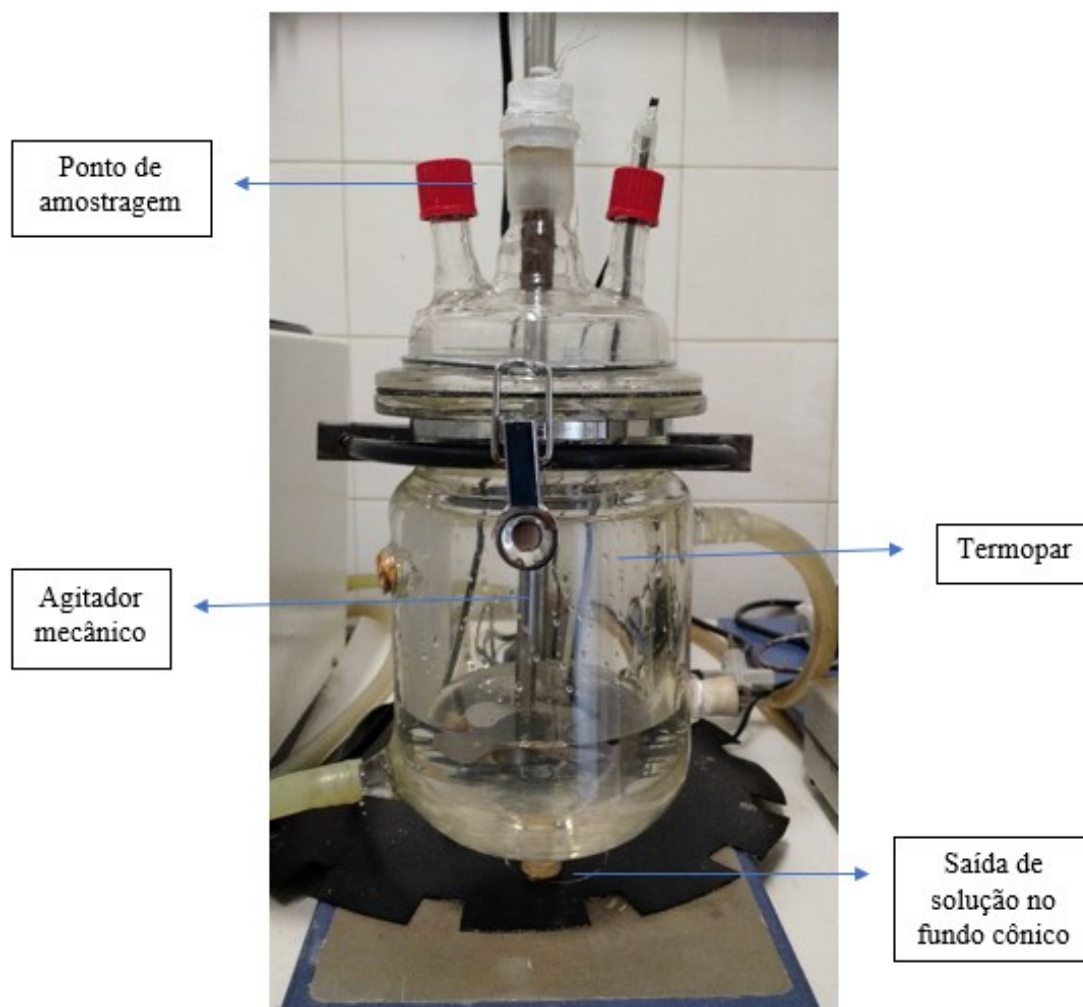


Figura 4.6 - Cristalizador de Vidro Encamisado com Agitação por Paleta Rotativa.

Fonte – Autor (2019).

4.3.3 - Planejamento composto central

O Planejamento Composto Central (PCC), segundo Montgomery (2003), é útil quando se deseja estudar a influência simultânea ou as interações entre variáveis independentes e as respostas de interesse para o sistema. Neste trabalho, foi realizado um PCC utilizando cafeína anidra comercial (Synth). Este planejamento foi efetuado com o intuito de estudar o processo de cristalização de cafeína por resfriamento e como agente direcionador para o processo de cristalização de cafeína contida na casca do café.

A supersaturação, a velocidade da agitação e o tempo de cristalização foram avaliados em termos de rendimento da cristalização durante a operação de cristalização da cafeína anidra.

Para tal, adotou-se a faixa de concentração apresentada na Figura 4.7, na qual é caracterizada a região metaestável.

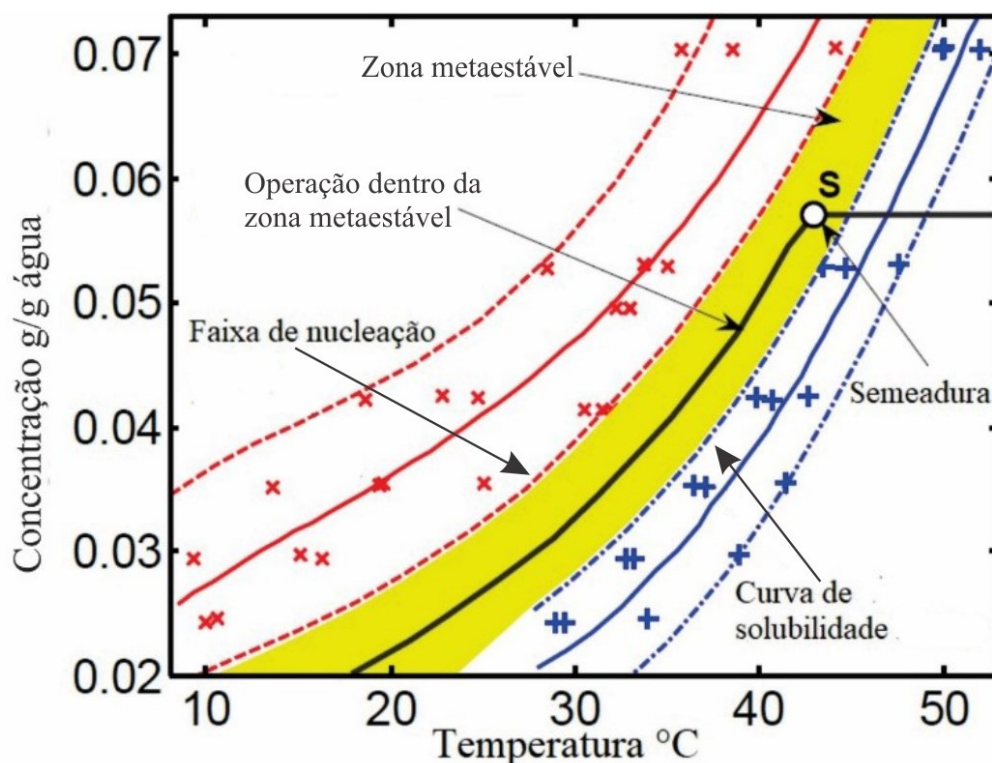


Figura 4.7 – Faixa de concentração utilizada nos experimentos.

Fonte – Gillon et al. (2006).

A Figura 4.7 indica que quando a concentração inicial é maior, a zona metaestável tende a ser mais estreita. Isso está de acordo com as observações gerais indicando que o controle reprodutivo da cristalização é mais difícil quando a concentração inicial do soluto é alta. Espera-se que uma curva de operação escolhida na zona de operação robusta seja menos sensível a variações nas condições de operação após o aumento de escala. Um exemplo de uma operação dentro da zona metaestável é mostrado na Figura 4.7. Propagar o sistema no ponto S e seguir a curva de operação deve resultar em nucleação controlada e cristais de melhor qualidade, mesmo sob variações nas condições do processo (GILLON et al., 2006).

O método para determinação da faixa do grau de agitação foi baseado no trabalho de Teixeira (2014). Este consiste em realizar testes preliminares com cafeína comercial na condição de saturação à temperatura de (42,9°C), para inibir o crescimento dos cristais. Os cristais de cafeína comercial utilizados como sementes foram inseridos lentamente na solução, já com o sistema de agitação acionado, sendo observada a condição mínima de

fluidização da suspensão, na qual os cristais apresentavam movimentação cíclica, como também a estabilidade da suspensão dentro do cristalizador. O volume de solução utilizado foi de $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$.

Malagoni (2010) e Teixeira (2014) trabalharam com tempos de operação médios padronizados de 1,5 h, com o intuito de reduzir o fenômeno de nucleação e trabalhar com supersaturação selecionada pela operação na zona metaestável.

Segundo Mullin (1972), em termos fenomenológicos, a cristalização ocorre adequadamente na condição de metaestabilidade relacionada intrinsecamente com o estado de supersaturação do soluto, baseada no estabelecimento da força motriz, da formação do núcleo do cristal e do controle do crescimento uniforme dos cristais.

Para o PCC foi avaliada a resposta rendimento dos cristais. O rendimento na cristalização por resfriamento foi calculado com base no balanço mássico dos cristais no processo, ou seja, considerou-se a quantidade de soluto que foi transferida da solução para a forma cristalina, conforme apresentado na Equação (4.1).

$$y(\%) = \left(\frac{m_f}{m_s} - 1 \right) 100\% \quad (4.1)$$

em que, y apresenta o rendimento em termos percentuais, m_f representa a massa final de cristais (kg) e m_s a massa de sementes (kg).

A massa final de cristais do processamento foi quantificada utilizando uma balança analítica da marca Gehaka AG-200 com resolução 10^{-4} g , após intervalo de secagem para os produtos da cristalização (24 h).

O planejamento composto central (PCC) realizado neste estudo foi formado por um planejamento fatorial em dois níveis com três variáveis, acrescido de quatro réplicas no ponto central e seis experimentos nos pontos axiais (α), totalizando 18 experimentos, conforme Tabela 4.2. O valor utilizado para o nível extremo deste planejamento foi o de ortogonalidade (α), que, para o planejamento adotado, tem valor 1,414.

O planejamento objetivou o estudo do processo de cristalização quanto às variáveis significativas e obtenção das melhores condições operacionais para o sistema de cristalização, tendo como resposta o rendimento (y). Foram três as variáveis codificadas (x_1 , x_2 e x_3), mostradas nas Equações (4.2) a (4.4) em termos das variáveis originais (S , t e A), sendo que: S , representa o grau de supersaturação (descrito pela

Equação 4.2); t , o tempo em horas (descrito pela Equação 4.3) e A , a agitação em rpm (Equação 4.4).

$$x_1 = \frac{S - 1,13}{0,03} \quad (4.2)$$

$$x_2 = \frac{t - 1,5}{0,5} \quad (4.3)$$

$$x_3 = \frac{A - 190}{30} \quad (4.4)$$

Tabela 4.2 – Matriz codificada do planejamento composto central.

Experimento	x_1	x_2	x_3
1	-1,000	-1,000	-1,000
2	-1,000	-1,000	1,000
3	-1,000	1,000	-1,000
4	-1,000	1,000	1,000
5	1,000	-1,000	-1,000
6	1,000	-1,000	1,000
7	1,000	1,000	-1,000
8	1,000	1,000	1,000
9	-1,414	0,000	0,000
10	1,414	0,000	0,000
11	0,000	-1,414	0,000
12	0,000	1,414	0,000
13	0,000	0,000	-1,414
14	0,000	0,000	1,414
15	0,000	0,000	0,000
16	0,000	0,000	0,000
17	0,000	0,000	0,000
18	0,000	0,000	0,000

Fonte – Autor (2019).

Na Tabela 4.3, são mostrados os níveis utilizados para as variáveis independentes codificadas e seus respectivos intervalos.

Tabela 4.3 – Níveis codificados do PCC.

x_i	-1,414	-1	0	1	1,414
$S (x_1)$	1,07	1,09	1,13	1,17	1,19
$t (x_2)$	0,80	1,00	1,50	2,00	2,20
$A (x_3)$	148	160	190	220	232

Fonte – Autor (2019).

4.3.4 - Preparo das sementes

As sementes utilizadas nos ensaios de cristalização da cafeína, utilizando cafeína comercial, foram obtidas da mesma cafeína comercial utilizada para o preparo das soluções.

Para a produção de sementes, foi preparada uma solução saturada de cafeína a 50°C, resfriada por 24 h, sem agitação, até a temperatura ambiente. Em seguida, esta solução era novamente aquecida, com o intuito de se dissolver os cristais mais finos, e depois era resfriada lentamente até atingir a temperatura ambiente. Esses cristais foram submetidos a muitos tratamentos de aquecimento/resfriamento. Durante o aquecimento, os cristais mais finos se dissolveram e durante o resfriamento lento, o crescimento dos cristais restantes pôde ser alcançado (TUNG et al., 2009). Nos resfriamentos subsequentes, houve crescimento da dimensão das agulhas, produzindo cristais tridimensionais, como pode ser observado na Figura 4.8.

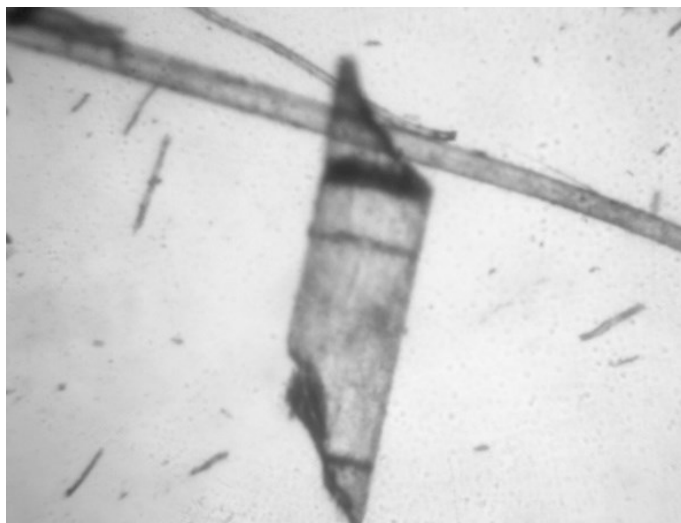


Figura 4.8 – Sementes de cafeína obtidas por vários tratamentos de aquecimento/resfriamento.

Foto obtida em microscópio ótico com aumento de 4x.

Fonte – Autor (2019).

As sementes foram selecionadas por quarteamento de amostra da cafeína comercial, da marca Synth. A técnica de quarteamento, utilizada em outros trabalhos de cristalização (TEIXEIRA, 2014 e MALAGONI, 2010), é realizada com o intuito de se obter uma amostra representativa e homogênea da população de cristais em questão. O quarteamento foi feito distribuindo os cristais sobre um círculo pré-definido em uma folha de papel milimetrado de tamanho A4, conforme mostra a Figura 4.9.

O material foi dividido em quatro partes, sendo desprezadas duas partes opostas. O procedimento foi repetido até que se alcançasse o número representativo de cristais desejado. Antes de cada quarteamento, misturaram-se cuidadosamente os cristais para obter-se uma amostra homogênea.

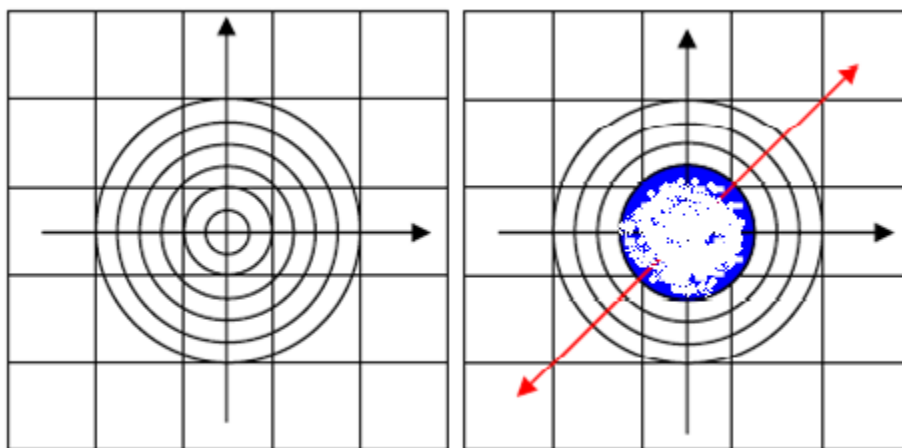


Figura 4.9 – Técnica de quarteamento de cristais.

Fonte – Teixeira (2014).

4.3.5 - Preparo das soluções supersaturadas

A solubilidade da cafeína em água foi determinada neste trabalho (Capítulo 3) e os dados encontrados foram utilizados para a obtenção da massa de cafeína necessária no preparo das soluções supersaturadas, através da Equações (4.5):

$$\ln C^* = -\frac{41204}{8,314} \frac{1}{T^*} + \frac{105,26}{8,314} \quad (4.5)$$

sendo C^* a concentração de cafeína na saturação (g cafeína/ g água) e T^* a temperatura de saturação (K).

As massas de cafeína anidra e água deionizada necessárias para cada experimento foram medidas utilizando-se uma balança analítica Gehaka AG-200 com resolução de 10^{-4} g, sendo calculadas seguindo o descritivo a seguir:

- Utilizando-se a Equação (4.5) para a temperatura de operação de cristalização ($42,9^{\circ}\text{C}$), calculou-se a concentração de cafeína (C^*) na saturação;
- Em seguida, utilizando-se a Equação (2.3) e o grau de supersaturação desejado (S) para o experimento, determinou-se a concentração (C) necessária de cafeína na solução para início da operação de cristalização;

Na Tabela 4.4, é apresentada a concentração da solução supersaturada de acordo com o grau de supersaturação de cada experimento.

Tabela 4.4 - Condições das soluções supersaturadas de acordo com os graus de supersaturação.

$S = C/C^*$	C (g de cafeína/ g de água)	T^* ($^{\circ}\text{C}$)
	$C^* = 0,0488$	42,9
1,07	0,0522	44,3
1,09	0,0532	44,7
1,13	0,0551	45,4
1,17	0,0571	46,1
1,19	0,0580	46,5

Fonte – Autor (2019).

As massas de soluto e solvente foram quantificadas de acordo com a concentração desejada e introduzidas no cristalizador de vidro encamisado previamente aquecido.

A temperatura de saturação (T^*) apresentada na Tabela 4.4 indica a temperatura mínima que a solução deveria estar para que toda a cafeína estivesse dissolvida, temperaturas abaixo da saturação indicam soluções supersaturadas. Sendo assim, a solução (água + cafeína) foi mantida sob agitação, a uma temperatura de 60°C até que todo o soluto estivesse completamente dissolvido.

4.3.6 - Procedimento Experimental

As soluções supersaturadas utilizadas nos processos de cristalização de cafeína comercial foram preparadas com cafeína anidra, da marca Synth, com pureza de 99%.

As soluções de cafeína anidra em água foram preparadas a 17°C acima da temperatura de saturação, com o uso de um banho termostatizado da marca Tecnal (modelo TE-184), condição em que todas as soluções preparadas estavam insaturadas, utilizando um recipiente de vidro de fundo chato da marca Vidrolabor de 500 mL e água destilada.

As respectivas massas de cafeína e água foram medidas utilizando uma balança analítica Gehaka AG-200 com resolução 10^{-4} g, sendo calculadas em cada experimento através das Equações (2.3) e (4.5), possibilitando a obtenção da saturação/supersaturação requerida, utilizando como base a temperatura de operação, que foi de 42,9°C para todos os experimentos de cristalização.

Estando as substâncias devidamente com a massa quantificada, estas foram transferidas para o recipiente de vidro, que foi imerso no banho termostático, permanecendo nessa condição até a total dissolução do soluto em solução.

Simultaneamente ao processo de preparação das amostras, foi realizado o ajuste da temperatura do cristalizador na mesma temperatura da solução (17°C acima da saturação) com o uso de água de circulação oriunda do banho termostatizado.

A solução devidamente preparada foi transferida para o cristalizador, que foi imediatamente vedado para diminuir as perdas de calor e vapor de água da solução para o ambiente. A seguir, acionou-se o agitador, já na rotação de operação, com o intuito de homogeneizar a temperatura e concentração da solução e iniciou-se a etapa de resfriamento, até que a solução alcançasse a temperatura de operação (42,9°C). A temperatura da solução foi monitorada utilizando um termopar acoplado a um indicador de temperatura da marca FullGage modelo TIC-17RGTi, com resolução de 10^{-1} °C, devidamente calibrado conforme Apêndice B, que foi inserido no cristalizador através do orifício de amostragem, devidamente vedado.

Após um tempo médio de 0,5 h, a solução alcançou a temperatura de operação. Em seguida, a agitação foi interrompida e as sementes de cafeína, devidamente preparadas e aquecidas a 42,9°C, utilizando uma estufa da marca Medicate - modelo MD 1.3, foram adicionadas ao sistema através de uma abertura na tampa de vidro do cristalizador, com o auxílio de um funil de borossilicato.

Introduzidas as sementes no cristalizador, acionou-se o sistema de agitação mecânica e regulou-se na rotação de operação, de forma que todos os cristais permanecessem em suspensão.

Cada experimento teve duração própria, mas o resfriamento ocorreu de forma controlada buscando-se manter o grau de supersaturação constante durante a etapa de cristalização. Segundo Mullin (2001), a taxa de resfriamento lenta e controlada reduz o processo de nucleação, favorecendo o crescimento dos cristais e deve ser conduzida segundo Equação (4.6).

$$T = T_0 - (T_0 - T_f) \left(\frac{t}{\tau} \right)^3 \quad (4.6)$$

sendo: T_0 a temperatura inicial (°C), T_f a temperatura final (°C), t o tempo decorrido de cristalização (min) e τ o tempo total de cristalização (min).

Na Figura 4.10, é apresentado um exemplo de curva de resfriamento utilizada durante os experimentos.

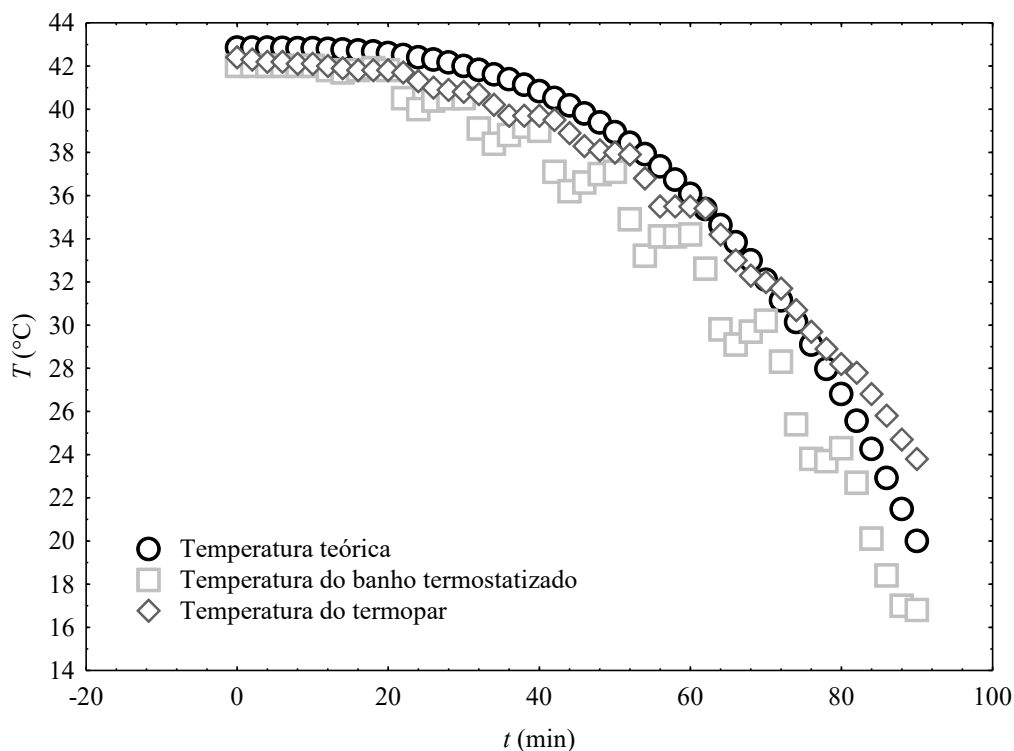


Figura 4.10 – Curvas de resfriamento teórica, do banho termostaticado e da solução (termopar).

Fonte – Autor (2019).

Como o aparato experimental não possuía um controlador de taxa de resfriamento/aquecimento adequado, optou-se por promover tal controle de temperatura

através de ajustes do tipo degraus no *set point* do banho termostatzado, proporcionando um resfriamento de 42,9 a 20°C. Os ajustes feitos em tempos pré-determinados foram capazes de produzir uma curva de resfriamento similar à literatura (MULLIN, 2001), conforme mostrado na Figura 4.10.

Após a finalização da cristalização, a suspensão contida no cristalizador foi retirada e imediatamente filtrada a vácuo, com o intuito de separar os cristais das águas mães. Utilizaram-se um kitassato da Vidrolabor de 500 ml, um funil de Buchner em cerâmica (aquecido), papel de filtro quantitativo de $12,5 \times 10^{-2}$ m com poros de 14 μ m (aquecido), um kitassato de segurança de 2×10^{-3} m³ e uma bomba geradora de vácuo da marca Quimis, 355 B2.

O filtrado foi imediatamente submetido à lavagem com água destilada, a temperatura de 1°C (± 1), que consistiu em uma substância na qual a cafeína é pouco solúvel, mas que solubiliza a água presente na superfície dos cristais.

Os cristais produzidos na etapa de cristalização foram submetidos à secagem por 24 h, a uma temperatura de 65°C utilizando uma estufa da marca Medicate, modelo MD 1.3, para posterior quantificação da massa.

4.3.7 – Utilização do ponto ótimo

O ponto ótimo operacional deste planejamento foi utilizado para se obter a cinética de crescimento dos cristais.

Os resultados e o ponto ótimo operacional deste planejamento foram utilizados para fundamentação e operação da cristalização da cafeína extraída da casca do café Catuaí. Esse procedimento elimina a necessidade de um novo planejamento, no qual se espera que o comportamento seja análogo à operação com soluções preparadas utilizando cafeína comercial.

4.3.8 - Amostragem dos cristais para cálculo da cinética de nucleação e crescimento dos cristais

As amostras foram retiradas do seio da solução através de um orifício na tampa do cristalizador, conforme pode ser observado na Figura 4.11. A amostragem foi realizada utilizando-se uma pipeta de vidro e pera em intervalos de 10 minutos do início até o final

do tempo de cristalização. Foram retiradas pequenas amostras com o intuito de se obter a cinética de crescimento dos cristais.

A cada 10 minutos, foram retiradas duas amostras: uma amostra de 1 mL era diluída em balão de 1000 mL e sua absorbância era lida em espectrofotômetro Shimadzu modelo UV- 2000 a 274 nm. Outra amostra de 1 mL era disposta em uma placa de petri, pesada e depois colocada em estufa a 65°C por 24 h; depois era novamente pesada e os cristais eram analisados em microscópio óptico Nikon Eclipse E100.

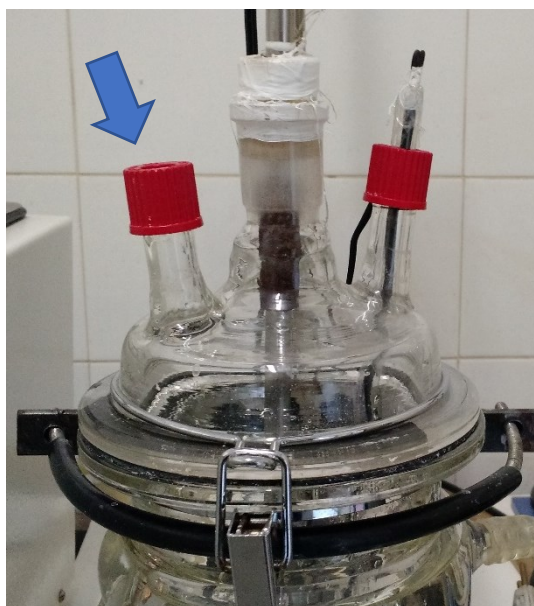


Figura 4.11 – Ponto de amostragem na tampa do cristalizador.

Fonte – Autor (2019).

4.3.9 - Análise das amostras

Para analisar as amostras retiradas da cristalização operada em condição otimizada, foi utilizado um microscópio óptico Nikon Eclipse E100 com programa de análise de imagens *ImageJ* versão 1.52.

Antes de proceder as medições, foi necessário calibrar o microscópio e o programa de análise de imagens. Com o auxílio de uma lâmina com régua de calibração de 0,6 mm, uma imagem preliminar foi fotografada. No *ImageJ*, através de ferramentas de calibração, a régua tem sua distância calibrada para 600 μm .

A metodologia utilizada foi adaptada do trabalho de Santos (2007). O microscópio óptico foi preparado ajustando-se a incidência de luz e foco para melhor

percepção das partículas como imagens escuras. Foi selecionada a objetiva que possibilitava a observação nítida de um conjunto de cristais num só campo de visão.

Depois da calibração efetuada, uma amostra bem pequena (não quantificada) de cristais secos foi retirada do béquer no qual estava armazenada, com a ajuda de uma espátula, e disposta sobre uma lâmina de vidro, previamente lavada, para microscopia. Em seguida, foram adicionadas duas gotas de óleo mineral para promover a dispersão dos cristais na lâmina.

Foram feitas imagens preliminares com o objetivo de testar a densidade de cristais na lâmina e o reconhecimento do programa das partículas capturadas. Caso houvesse alta densidade de cristais, a lâmina deveria ser descartada para que cristais sobrepostos não fossem adotados como aglomerados.

O programa de análise de imagens foi ajustado para considerar como partículas apenas as imagens com área maior que $500 \mu\text{m}^2$. Partículas que estejam com alguma área fora da imagem capturada foram desconsideradas também, dada a impossibilidade de caracterização completa.

Ainda no programa de análise imagens, antes da transferência de dados para o arquivo de texto, cada imagem foi examinada, manualmente, para remover da contagem de partículas imagens alheias aos cristais, como bolhas de ar, outras fases líquidas, pólen, poeiras, gordura dos dedos ou arranhões da lâmina.

Foram fotografadas e analisadas 20 imagens por lâmina preparada. Os campos foram escolhidos aleatoriamente, variando a posição da mesa do microscópio ao acaso. Duas lâminas foram preparadas por amostra. Foram contadas no mínimo 500 partículas para compor uma DTP.

Foi adotado um sistema estritamente aleatório para a varredura da lâmina, conforme descrito por Santos (2007). O deslocamento foi feito manualmente. A aleatoriedade deve ser dada pela imprecisão no deslocamento, para que uma foto nunca seja tirada equidistantemente da outra, e não haja padrões na escolha das imagens. Na Figura 4.12, é ilustrado qualitativamente como se procedeu à varredura. O deslocamento entre as fotos foi manual e feito irregular e aleatoriamente.

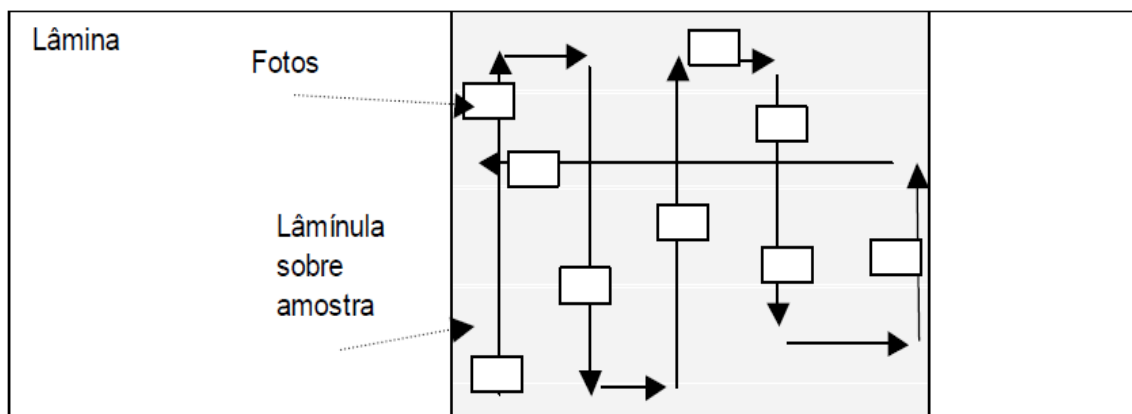


Figura 4.12 – Exemplo de varredura da lâmina.

Fonte – Santos (2007).

Os parâmetros utilizados para descrever as dimensões das partículas estão expostos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Parâmetros utilizados para descrever as dimensões das partículas.

Parâmetro	Descrição
Área - a_p (mm ²)	área da projeção da partícula no plano de imagem
Comprimento (mm)	tamanho da maior corda da partícula, quando inscrita a um retângulo
Largura (mm)	tamanho da menor corda da partícula, quando inscrita a um retângulo

Fonte – Adaptado de Santos (2007).

4.3.10 – Cinética de crescimento dos cristais

Com o intuito de se conhecer o comportamento dos cristais de cafeína durante a etapa de cristalização, procedeu-se um estudo da cinética de crescimento de cristais na condição otimizada obtida pela análise do planejamento composto central. As amostras foram coletadas do início ao final da cristalização, em intervalos de 10 minutos.

A determinação do crescimento dos cristais de cafeína baseia-se na taxa de crescimento dos cristais G , que relaciona uma dimensão característica da partícula (L_c) e o tempo de cristalização, sendo G a derivada de L_c em função do tempo. A dimensão característica foi calculada de acordo com a Equação (4.7), que correlaciona a maior (L_1) e a menor dimensão da partícula (L_2), conforme discutido por Mullin (2001).

$$L_c = (L_1 L_2)^{1/2} \quad (4.7)$$

A taxa de crescimento dos cristais é um parâmetro cinético genericamente descrito por correlações que agregam os efeitos das principais variáveis que o afetam: temperatura, pureza, frações dos cristais, grau de agitação e supersaturação, por exemplo.

Neste trabalho, a equação da taxa de crescimento G utilizada para estimação da constante da transferência de massa K_G , foi determinada pela correlação descrita na Equação (4.8), (McCABE, SMITH, HARRIOT, 2007).

$$G = \frac{2K_G \Delta C}{\rho} \quad (4.8)$$

A área superficial foi calculada através da área projetada, obtida através da análise de imagens discutida no tópico 4.3.9., como demonstrado pela Equação (4.9). O fator de forma superficial e o fator de forma volumétrica foram calculados de acordo com as Equações (4.10) e (4.11), respectivamente. A ordem cinética de cristalização foi obtida através da Equação (4.12).

$$a_s = 4a_p \quad (4.9)$$

$$\beta = \frac{a_s}{L_c^2} \quad (4.10)$$

$$\alpha = \frac{m_c}{\rho L_c^3} \quad (4.11)$$

$$G = \frac{\beta}{3\alpha\rho} K_G \Delta C^g \quad (4.12)$$

Com a concentração obtida experimentalmente, K_G quantificado pela Equação (4.8) e a área superficial calculada pela Equação (4.9), também foi calculada a taxa de transferência de massa, com a Equação (4.13), conforme McCabe, Smith, Harriot (2007).

$$K_G = \frac{\dot{V}}{a_s \Delta C} \quad (4.13)$$

4.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1 - Ensaios preliminares

Os ensaios preliminares foram realizados com o intuito de selecionar a quantidade de sementes a ser utilizada na cristalização da cafeína comercial, para operação em fase densa, ou seja, com elevado número de cristais inseridos como semeadura. Os testes foram realizados sob vigorosa agitação, conforme já reportado por Teixeira (2014).

Segundo Tung et al. (2009), na cristalização de compostos orgânicos, a quantidade de semente adicionada ao processo pode ser crítica no controle de enantiômeros, separação e seleção de polimorfos, hidratos e solvatos. Nestas aplicações, a nucleação deve ser prevenida para atingir o crescimento do produto desejado em circunstâncias nas quais o isômero/polimorfo/hidrato/solvato indesejado está supersaturado e pode nuclear.

As sementes de cafeína comercial, previamente cristalizadas por várias etapas de aquecimento e resfriamento, foram sendo gradualmente inseridas no cristalizador, em porções de $5,0 \times 10^{-4}$ kg, até o momento em que se observou a redução da fluidização das partículas dentro do cristalizador. Acima de uma porcentagem de sementes, o escoamento das partículas não ocorria de maneira organizada, segundo o padrão de escoamento desejado. A massa total de sementes incluída no cristalizador, que possibilitou a fluidização, foi de $2,00 \times 10^{-3}$ kg, para um volume de água de $2,00 \times 10^{-1}$ L.

Os resultados apresentados apontaram uma razão máxima de sementes por volume de solução, que mantinha a fluidização, de $9,76 \times 10^{-3}$ kg de sementes/kg de água, razão esta que foi utilizada para a quantidade de sementes, em todos os testes de cristalização em fase densa realizados neste estudo.

4.4.2 – Planejamento composto central

Com o objetivo de se avaliar a influência da supersaturação, do tempo e da agitação na cristalização da cafeína por resfriamento, foi proposto um planejamento composto central (PCC) dotado de 18 experimentos sendo 4 réplicas no ponto central.

Foram avaliadas as variáveis significativas para o processo e o ponto de máximas respostas, para a faixa experimental estudada.

Em todos os experimentos foi utilizada a mesma quantidade de semente ($9,76 \times 10^{-3}$ kg de sementes/kg de água) que foram obtidas por várias etapas de cristalização com aquecimento e resfriamento para promover o crescimento dos cristais aciculares.

A matriz do planejamento composto central com a resposta rendimento (y), obtido a partir da Equação (4.1) é apresentada na Tabela 4.6

O rendimento máximo alcançado no PCC foi de 349,2% (Exp. 16) e o mínimo de 185,4% (Exp. 1). O valor médio alcançado para os experimentos do planejamento foi de 285,6% de rendimento.

O desenvolvimento de quatro réplicas no ponto central foi importante para avaliar a precisão da metodologia aplicada aos experimentos. Através da avaliação dos resultados obtidos nos experimentos 15, 16, 17 e 18, observou-se uma precisão satisfatória nos resultados, visto que os desvios padrões entre as respostas de rendimento obtidas destes quatros experimentos foram inferiores a 2%.

Tabela 4.6 – Níveis do PCC com a resposta rendimento.

Experimento	x_1	x_2	x_3	$y(\%)$
1	-1,000	-1,000	-1,000	185,4
2	-1,000	-1,000	1,000	260,2
3	-1,000	1,000	-1,000	236,2
4	-1,000	1,000	1,000	262,9
5	1,000	-1,000	-1,000	215,8
6	1,000	-1,000	1,000	294,0
7	1,000	1,000	-1,000	250,9
8	1,000	1,000	1,000	329,8
9	-1,41421	0,000	0,000	284,7
10	1,41421	0,000	0,000	266,3
11	0,000	-1,41421	0,000	262,8
12	0,000	1,41421	0,000	291,3
13	0,000	0,000	-1,41421	302,1
14	0,000	0,000	1,41421	307,9
15	0,000	0,000	0,000	347,7
16	0,000	0,000	0,000	349,2
17	0,000	0,000	0,000	344,8
18	0,000	0,000	0,000	348,0

Fonte – Autor (2019).

Segundo Montgomery e Calado (2003), experimentos feitos individualmente não contemplam um modelo expressivo de previsão de respostas, além de induzir a erros como assumir um ponto mais abrangente entre respostas como sendo o ponto ótimo de operação. Ao realizar esse procedimento pode-se obter um ponto próximo ao ponto ótimo, mas com desempenho muito abaixo deste, e até mesmo sobre um máximo local, que seria um falso ponto ótimo para o processo na faixa de operação trabalhada

A construção de modelos de previsão de respostas dá abrangência ao processo, não sendo necessária a experimentação em todos os pontos possíveis para o procedimento (TEIXEIRA, 2014).

Através da realização do PCC foram calculados os valores de regressão para construção de um modelo de previsão das respostas acompanhadas, que são apresentados na Tabela 4.7.

Na Tabela 4.7, são apresentados dados de regressão que fornecem o ajuste aos pontos experimentais para a repostas rendimento em função das variáveis codificadas: grau de supersaturação, tempo de cristalização e agitação da solução, para a temperatura inicial de operação de 42,9°C sendo resfriada até 20°C e para a faixa operacional selecionada no planejamento.

Tabela 4.7 – Resultados dos coeficientes de regressão para a resposta rendimento.

Fatores	Coeficiente de regressão	Desvio padrão (%)
<i>Média</i>	347,5746	11,1377
x_1 (<i>L</i>)	9,9754	6,8204
x_2 (<i>L</i>)	13,7378	6,8204
x_3 (<i>L</i>)	22,2300	6,8204
x_1 (<i>Q</i>)	-36,1901	8,3533
x_2 (<i>Q</i>)	-35,3999	8,3533
x_3 (<i>Q</i>)	-21,4322	8,3533
x_1 e x_2	2,1743	8,3533
x_1 e x_3	6,9672	8,3533
x_2 e x_3	-5,9100	8,3533

Fonte – Autor (2019).

O ajuste com as variáveis codificadas, para a repostas rendimento (y), é representado pela Equação (4.14), cujo coeficiente de correlação quadrático (r^2) foi de 0,8847.

$$y = 347,57 + 9,98x_1 + 13,74x_2 + 22,223x_3 - 36,19x_1^2 - 35,40x_2^2 - 21,43x_3^2 + 2,17x_1x_2 + 6,97x_1x_3 - 5,91x_2x_3 \quad (4.14)$$

Para o modelo da resposta rendimento foi observada a grande influência da variável codificada x_3 (que reflete a agitação) no rendimento do processo, efeito esse que foi dominante aos fatores lineares. Com relação às variáveis quadráticas, a variável codificada x_1 exerce influência de destaque (negativa) na resposta. Provavelmente o maior grau de supersaturação acarrete nucleação secundária, com produção de finos.

Os modelos de previsão de respostas representam o ajuste matemático dos dados experimentais obtidos através do planejamento, sendo imprescindíveis na obtenção da condição de máxima resposta e otimização operacional do processo de cristalização (TEIXEIRA, 2014).

O exame dos resíduos é de suma importância para aferir se estes foram independentes e identicamente distribuídos, ou seja, se eles não indicam uma grande variabilidade ou mesmo tendências. Para o planejamento foi realizada a análise de resíduos quanto aos parâmetros de regressão da resposta rendimento, conforme apresentado na Figura 4.13.

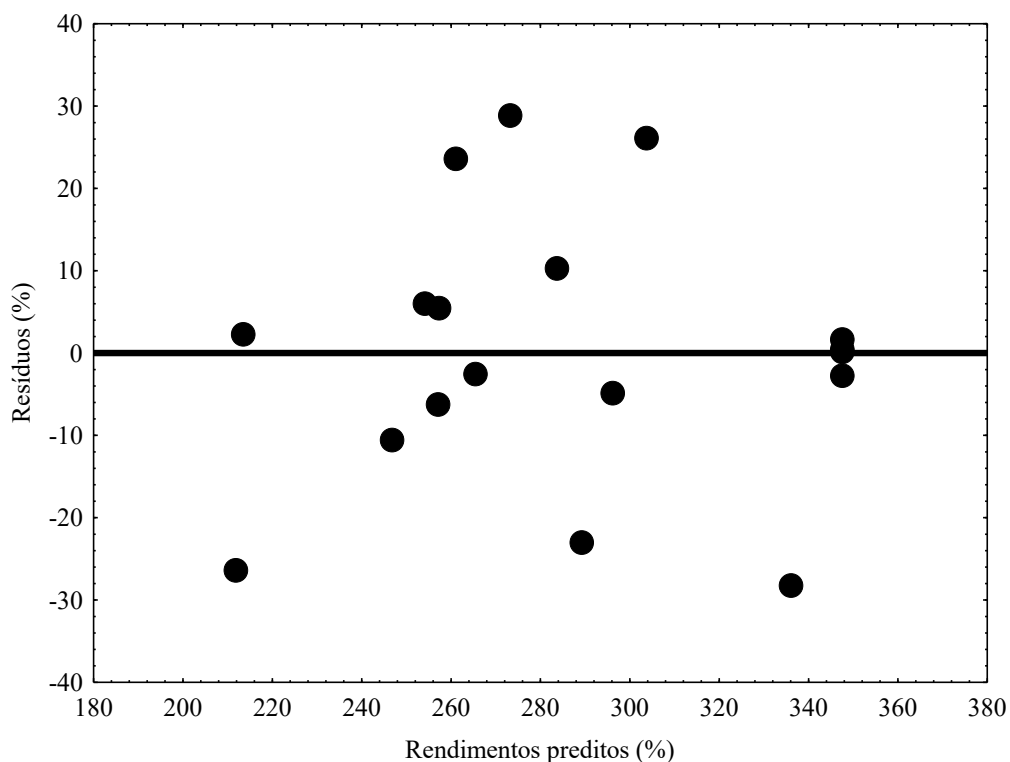


Figura 4.13 – Análise dos resíduos para os fatores de regressão da resposta rendimento.

Fonte – Autor (2019).

Ao analisar os pontos do gráfico de resíduos, observa-se uma distribuição uniforme em torno da linha de resíduo zero, o que indica a ausência de um comportamento tendencioso no ajuste dos resultados experimentais.

Na Figura 4.14, é mostrado o gráfico dos valores preditos em função dos valores observados, para a resposta rendimento. Verifica-se a ausência de indicação que contrarie o pressuposto da normalidade dos resíduos em relação aos coeficientes de regressão para a resposta no planejamento.

Para um nível de significância p estipulado para o planejamento de 15%, foi realizada uma análise dos efeitos significativos do processo de cristalização de cafeína com semente de cafeína comercial, através do planejamento experimental, para a resposta rendimento.

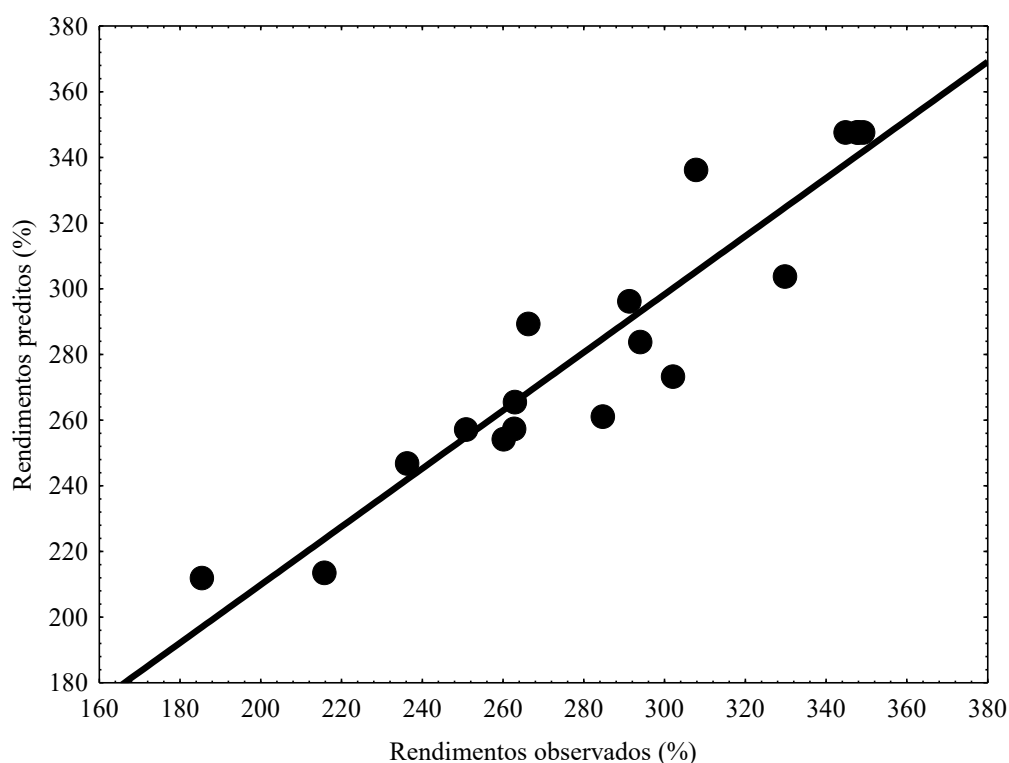


Figura 4.14 – Rendimentos preditos e observados para os fatores de regressão da resposta rendimento.

Fonte – Autor (2019).

Na Tabela 4.8, são apresentados os valores dos efeitos principais e dos efeitos de interação das variáveis codificadas estudadas, sendo que os termos lineares são associados à letra L e os quadráticos à letra Q , para a resposta rendimento, alcançando coeficiente de correlação quadrático (r^2) de 0,8665. Os efeitos que apresentaram o maior

valor de p observado dentre aqueles que estão fora do p estipulado (15%) foram excluídos um a um, que apresentam os efeitos principais e os de interação das variáveis.

Tabela 4.8 – Efeitos significativos e de interação para a resposta rendimento.

Fatores	Coeficiente	Nível p observado
<i>Média</i>	347,5746	0,0000
x_1 (L)	9,9754	0,1393
x_2 (L)	13,7378	0,0505
x_3 (L)	22,2300	0,0045
x_1 (Q)	-36,1901	0,0006
x_2 (Q)	-35,3999	0,0007
x_3 (Q)	-21,4322	0,0174

Fonte – Autor (2019).

De acordo com a Tabela 4.8, para a resposta rendimento, foram significativas as variáveis x_1 , x_2 e x_3 linear e quadrática, que são representativas do grau de supersaturação tempo de cristalização e da agitação da solução. Elas representaram efeito significativo (negativo) no processo de cristalização, principalmente em sua forma quadrática.

A agitação (x_3) apresentou a maior influência linear na resposta rendimento. Este resultado era esperado, já que durante a execução dos experimentos do planejamento, com o resfriamento da solução e ao desenvolvimento dos cristais, formava-se, na parede do cristalizador, uma massa de soluto. Quando esta massa era formada, a agitação ocorria somente no seio do cristalizador, dificultando a troca de calor e transferência de massa da solução para as sementes. Isto só não ocorreu no experimento 14 ($\alpha = 1,414$) que possui a maior agitação, 232 rpm.

Com esses resultados conclui-se que os fatores: grau de supersaturação, tempo de cristalização e agitação da solução de cafeína em cristalização por resfriamento com semeadura de cristais aciculares de cafeína, foram significativos na operação, quando se avalia o rendimento, e que as mesmas podem ser analisadas separadamente.

Usando o modelo proposto para a resposta associada, foram obtidas as superfícies de resposta do planejamento a partir dos fatores independentes.

Na Figura 4.15, é apresentado o efeito das variáveis codificadas do grau de supersaturação e tempo para a resposta rendimento (y). A superfície de resposta foi plotada considerando-se agitação intermediária.

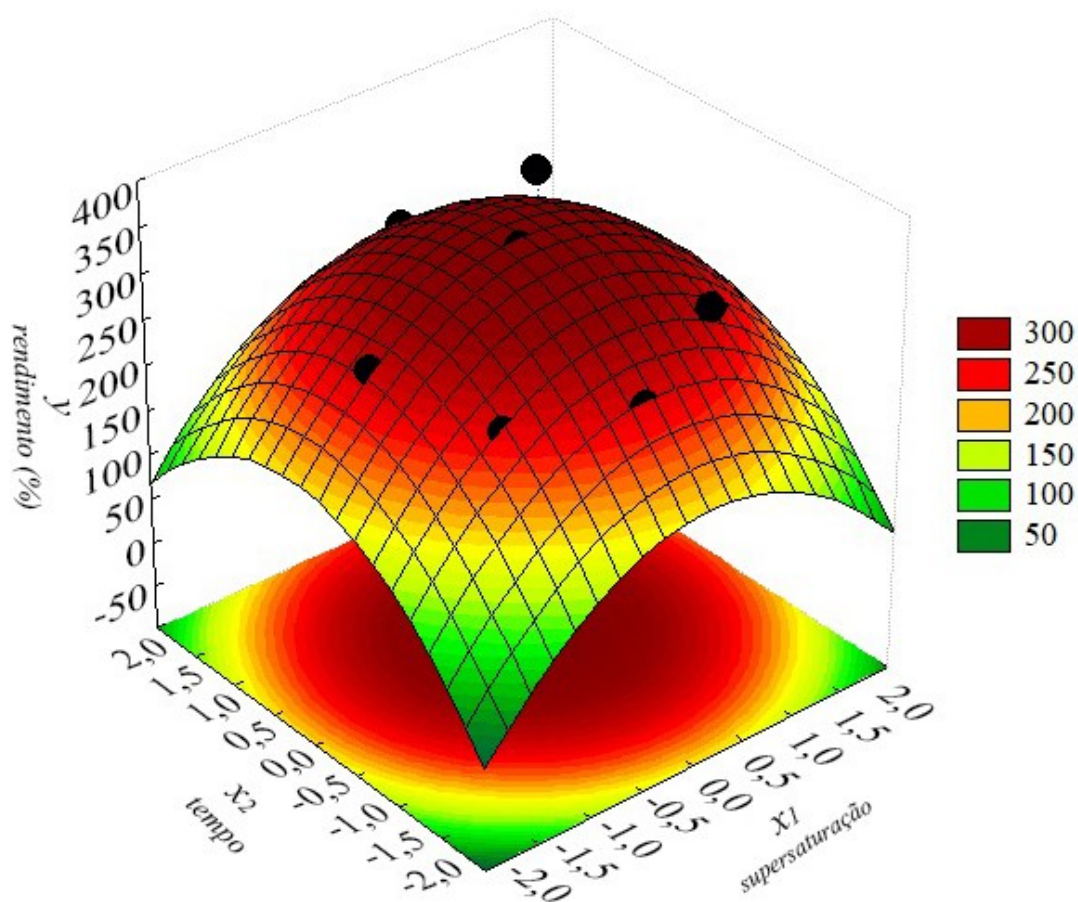


Figura 4.15 – Superfície de resposta do rendimento em função das variáveis codificadas grau de supersaturação e tempo de cristalização.

Fonte – Autor (2019).

Na Figura 4.16, é apresentado o efeito das variáveis codificadas do grau de supersaturação e agitação, com nível intermediário de tempo, para a resposta rendimento (y). Nesta figura, nota-se o aumento no rendimento do processo para valores intermediários do grau de supersaturação e maiores intensidades de agitação. Isso se deve ao fato que em maiores intensidades de agitação todos os cristais ficavam suspensos na solução, garantindo, assim, que a transferência de massa e calor entre a solução e as sementes fosse mais eficiente.

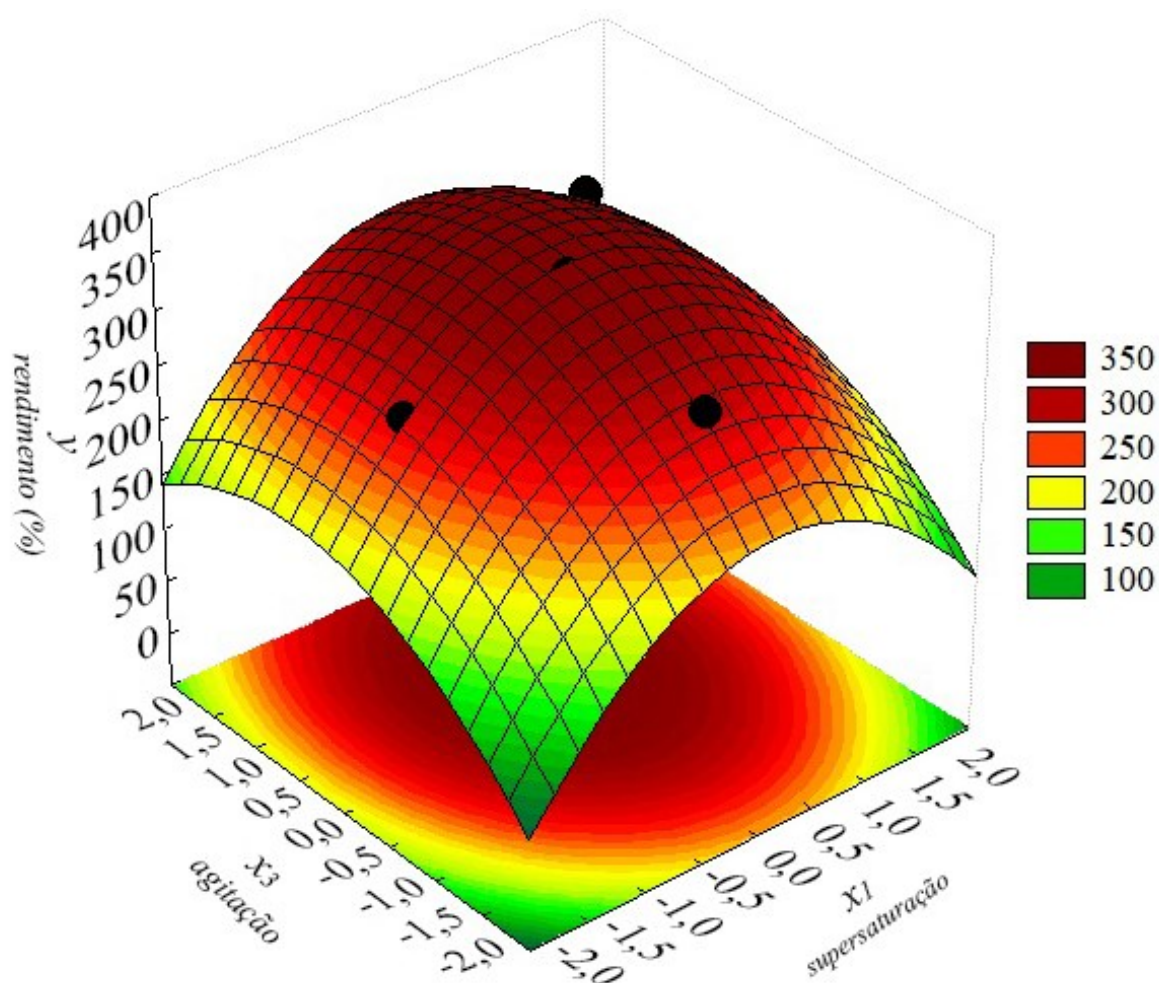


Figura 4.16 – Superfície de resposta do rendimento em função das variáveis codificadas grau de supersaturação e agitação.

Fonte – Autor (2019).

Na Figura 4.17, é apresentado o efeito das variáveis codificadas do tempo de cristalização e da agitação, com grau de supersaturação intermediário, para a resposta rendimento (y). A observação da Figura 4.17 mostra um aumento da produtividade associado à do tempo médio de processo e ao aumento da intensidade de agitação da solução. Agitação mais intensa, dentro da faixa estudada, garantia boa fluidização da solução e o tempo intermediário de operação não propiciava quebras acentuadas de cristais.

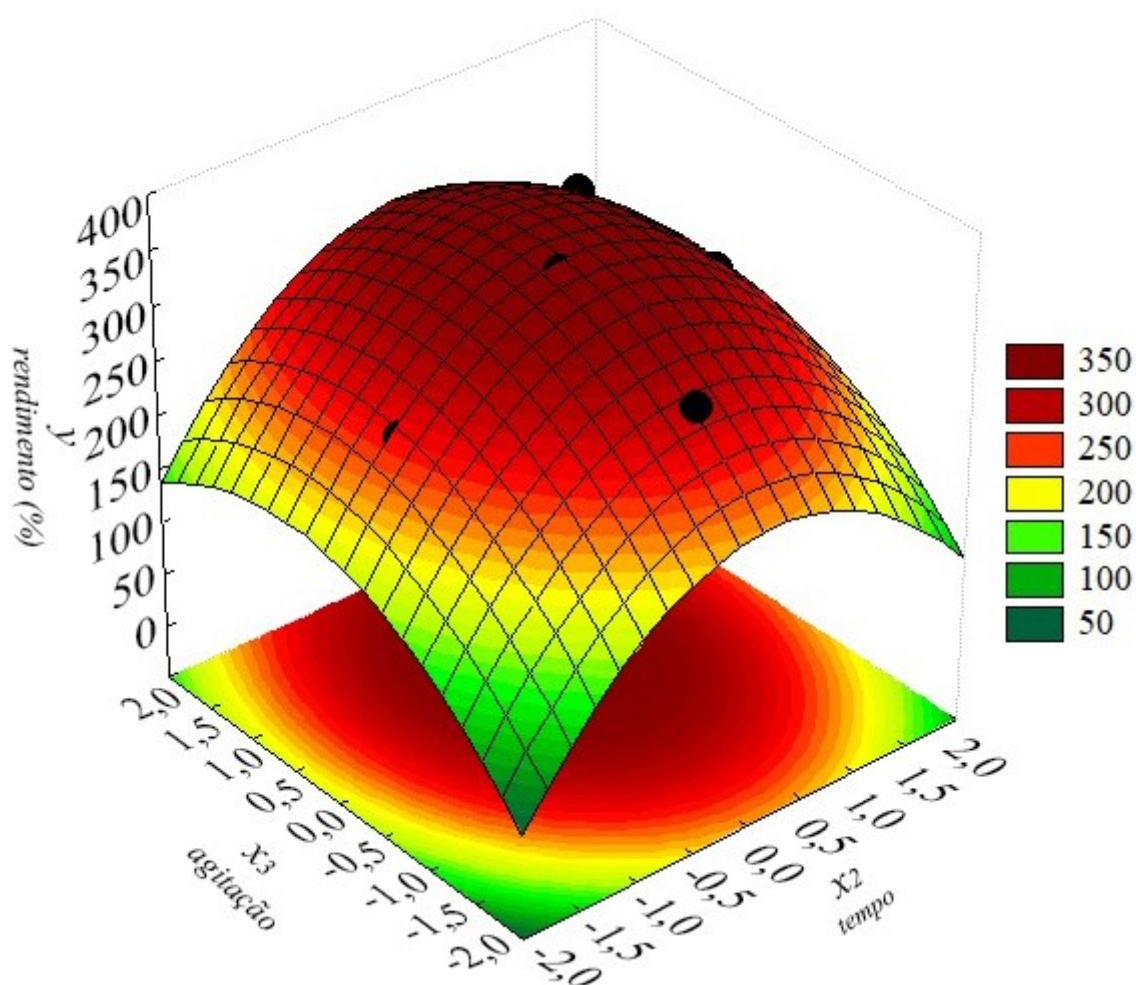


Figura 4.17 – Superfície de resposta do rendimento em função das variáveis codificadas tempo de cristalização e agitação.

Fonte – Autor (2019).

4.4.3 – Otimização operacional

Na Equação (4.14), é representada a regressão para o rendimento (y) em função das variáveis independentes associadas, para determinar um ponto ou região de máxima efetividade para o processo de cristalização da cafeína com semeadura de cristais aciculares.

A otimização foi realizada com o auxílio do programa computacional *Statistica* utilizando um modelo de otimização construído para obtenção de 100 pontos de simulação, com propósito de maximização da reposta rendimento (y). A Figura 4.18 apresenta a rotina de otimização utilizada pelo programa.

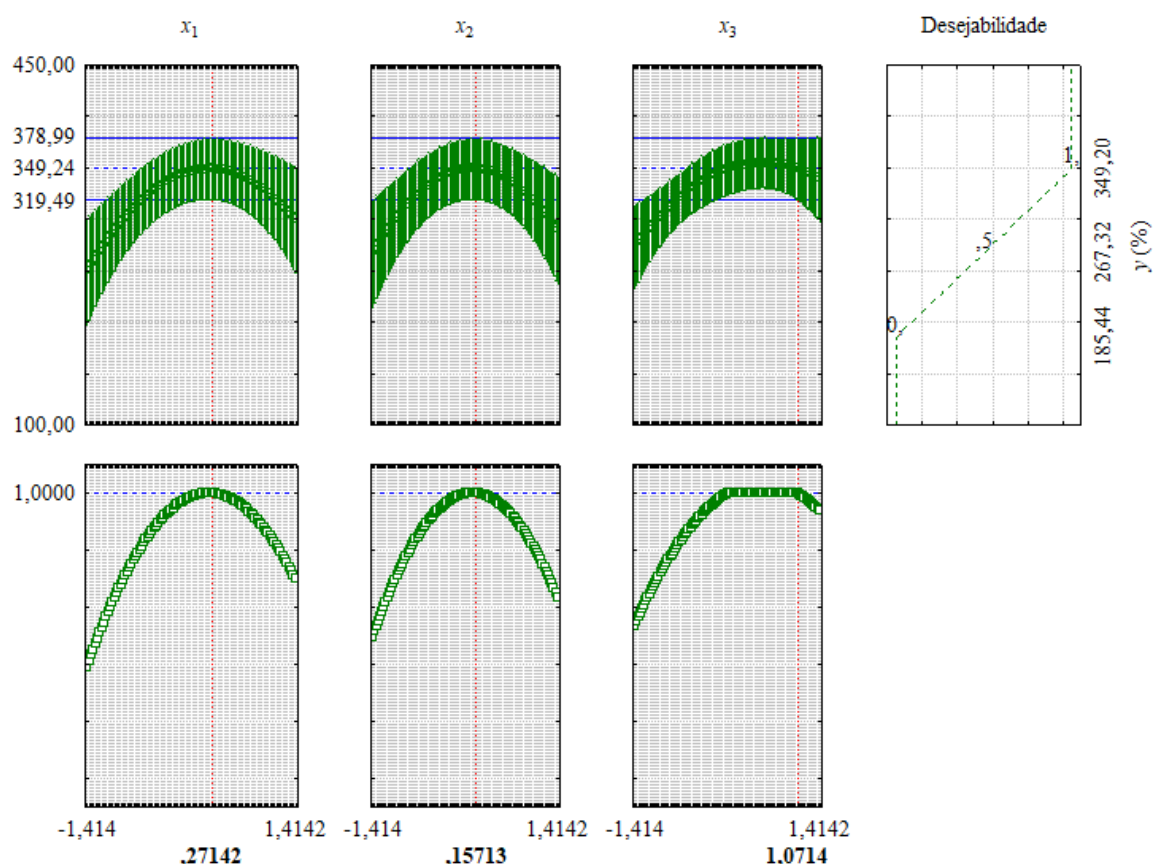


Figura 4.18 – Otimização combinada realizada pelo programa computacional para o PCC com semente específica.

Fonte – Autor (2019).

O modelo previa uma máxima resposta para o rendimento de 349,2 %, quando a cristalização fosse realizada nas condições: $x_1 = 0,27$; $x_2 = 0,16$ e $x_3 = 1,07$, em relação às variáveis codificadas. Em relação às variáveis reais, tem-se $S = 1,138$; $t = 95$ min; e $A = 222$ rpm.

A condição predita pela otimização, quando testada experimentalmente, apresentou produtividade média de $340,8\% \pm 3,4\%$. Ao se comparar o resultado da condição ótima experimental com o resultado ótimo predito, esse representa um desvio da ordem de 5,9%.

O aumento percentual de massa no processo de cristalização da cafeína por resfriamento mostrou-se favorável, mais do que duplicando a massa de sementes inseridas, com qualidade de cristais e pureza elevada, característica dos processos de cristalização.

4.4.4 – Cinética de crescimento dos cristais na condição otimizada

Para se estudar a cinética de crescimento dos cristais de cafeína comercial, foram realizados experimentos em duplicata na condição otimizada obtida no item 4.4.3. Na Tabela 4.9, são reportados os dados obtidos dos experimentos com os respectivos desvios.

Tabela 4.9 – Dados obtidos em função do tempo.

t (h)	$L_c \pm \sigma$ ($\cdot 10^3$ m)	$C \pm \sigma$ (kg caf/ kg H ₂ O)	$m_{caf} \pm \sigma$ ($\cdot 10^3$ kg)
0,00	0,1203 \pm 0,0048	0,0556 \pm 0,0045	0,9716 \pm 0,0013
0,17	0,0963 \pm 0,0051	0,0532 \pm 0,0043	1,0070 \pm 0,0025
0,33	0,0795 \pm 0,0021	0,0522 \pm 0,0057	1,0244 \pm 0,0016
0,50	0,0743 \pm 0,0014	0,0493 \pm 0,0037	1,0273 \pm 0,0085
0,67	0,0660 \pm 0,0023	0,0459 \pm 0,0025	1,0293 \pm 0,0081
0,83	0,0640 \pm 0,0028	0,0422 \pm 0,0013	1,0381 \pm 0,0084
1,00	0,0612 \pm 0,0019	0,0375 \pm 0,0019	1,0494 \pm 0,0030
1,17	0,0605 \pm 0,0017	0,0317 \pm 0,0032	1,0541 \pm 0,0048
1,33	0,0598 \pm 0,0018	0,0255 \pm 0,0026	1,0649 \pm 0,0009
1,50	0,0591 \pm 0,0004	0,0197 \pm 0,0003	1,0833 \pm 0,0011
1,58	0,0571 \pm 0,0017	0,0162 \pm 0,0002	1,1024 \pm 0,0045

Fonte – Autor (2019).

Os dados da Tabela 4.9, que relacionam o tempo de cristalização, as dimensões características L_c , a concentração e massa dos cristais, foram utilizados para o cálculo da velocidade de crescimento dos cristais. A curva apresentada pela Figura 4.19 e a Equação (4.15), que expressa a diminuição característica dos cristais em relação ao tempo de cristalização, foi construída a partir dos dados da Tabela 4.9.

$$L_c = 1,19 \cdot 10^{-4} - 1,51 \cdot 10^{-4}t + 1,33 \cdot 10^{-4}t^2 - 0,4 \cdot 10^{-4}t^3 \quad r^2 = 0,9976 \quad (4.15)$$

Analisando a Equação (4.15) e a Figura 4.19, nota-se que a dimensão característica dos cristais de cafeína diminui no decorrer da etapa de cristalização. Com o processo de agitação por impelidor com três pás, esperava-se que todas as partículas estivessem suspensas, e pela supersaturação existente, iriam crescer. Esses resultados indicam uma contradição a esse conceito, que pode ter significado na existência de zonas com pouca circulação de partículas (formação de zonas com acúmulo de partículas) e/ou mesmo nucleação secundária expressiva ao longo do processo, nessas condições de

operação, causadas pelo atrito cristal-cristal e cristais-superfície (TEIXEIRA, 2014). Outro ponto a ser analisado, é o fato de os cristais de cafeína terem forma de agulha, o que caracteriza que o crescimento longitudinal seja predominante. Dessa forma, os cristais se quebram formando novos núcleos, o que aumenta a população de cristais e diminui a dimensão destes.

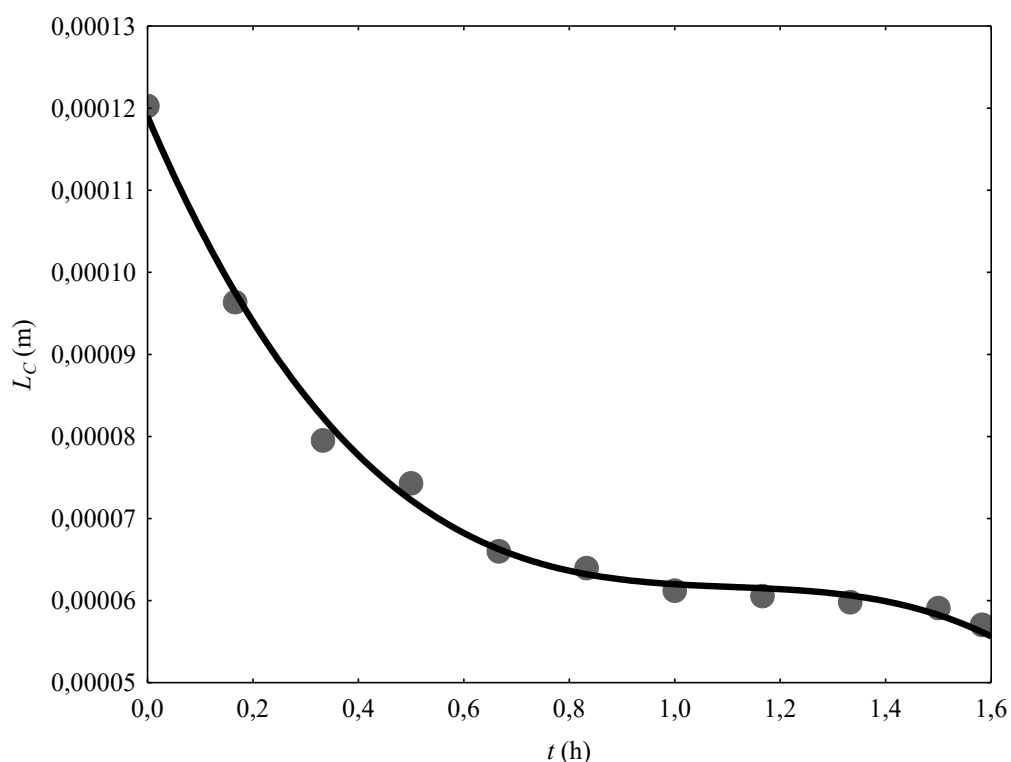


Figura 4.19 – Diminuição dos cristais em função do tempo.

Fonte – Autor (2019).

A partir Equação (4.15) foi determinada a equação da taxa de variação da dimensão característica (Equação 4.16), que consiste na derivada da equação da dimensão característica dos cristais em função do tempo. Substituindo os valores do tempo (em horas) na equação 4.16, construiu-se a curva apresentada na Figura 4.20.

$$G = 1,51 \cdot 10^{-4} - 2,66 \cdot 10^{-4}t + 1,2 \cdot 10^{-4}t^2 \quad r^2 = 0,8056 \quad (4.16)$$

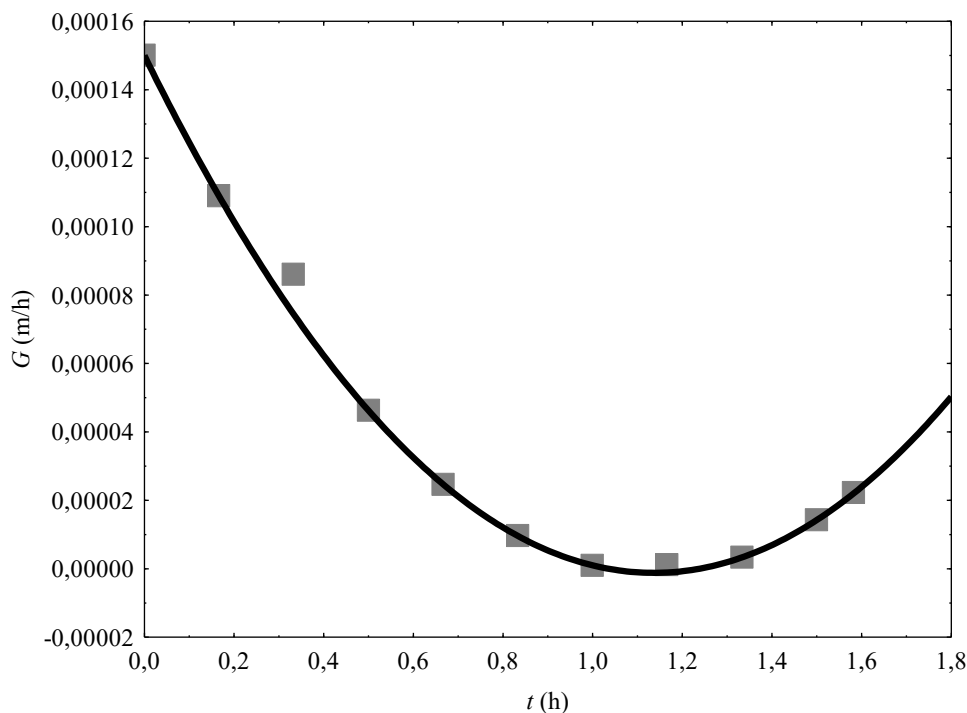


Figura 4.20 – Comportamento da taxa de diminuição dos cristais em função do tempo.

Fonte – Autor (2019).

Uma correlação entre a massa e o tempo de cristalização também foi obtida. A Figura 4.21 e a Equação (4.17) mostram como a massa dos cristais aumenta em função do tempo. O aumento da massa dos cristais é coerente fisicamente, visto que a operação foi toda conduzida dentro da zona metaestável.

$$m_c = 0,974 \cdot 10^{-3} + 0,199 \cdot 10^{-3}t - 0,220 \cdot 10^{-3}t^2 + 0,093 \cdot 10^{-3}t^3 \quad r^2 = 0,9936 \quad (4.17)$$

Analisando a Equação (4.17) e a Figura 4.21, nota-se que há um aumento acentuado na massa dos cristais no início da cristalização, devido à transferência de massa da solução para as sementes. A quebra dos cristais possibilita o aumento da massa dos cristais. E outro motivo para o aumento da massa é a formação de novos núcleos. Este comportamento pode ser comprovado ao se plotar o gráfico da derivada da massa em função do tempo (dm/dt) em função da concentração da solução (Figura 4.22).

A concentração da cafeína no meio se reduz com o tempo de cristalização o que explica o comportamento entre 0,6 e 1,2 h. Contudo, com a quebra de cristais, o aumento da superfície específica vai se tornando dominante e a partir de 1,2 h de cristalização, a massa de cristais sofre um aumento contínuo e mais expressivo.

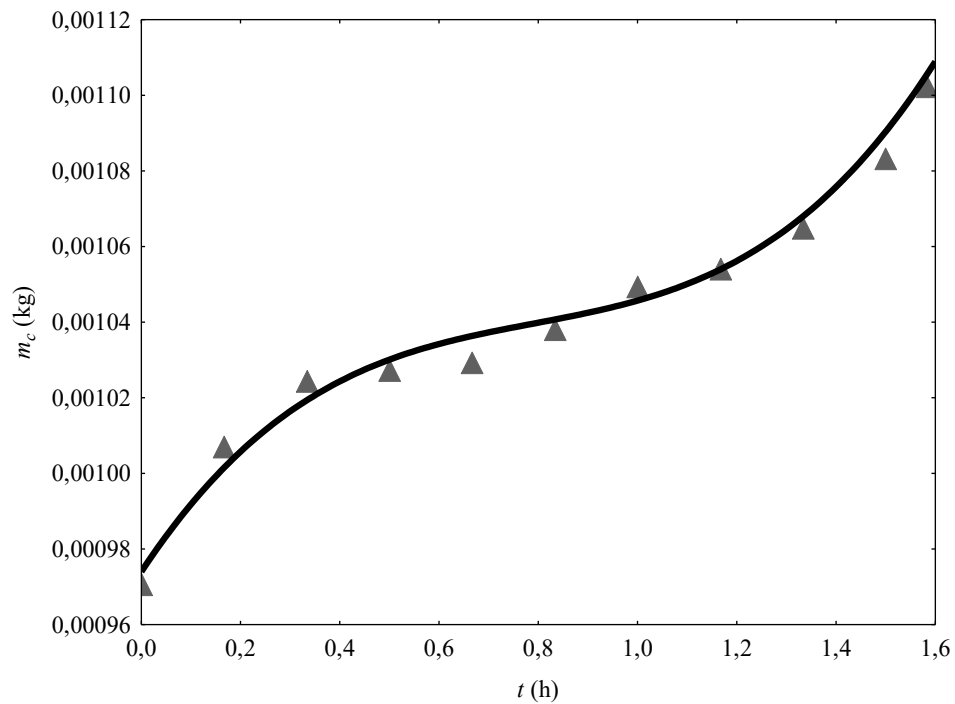


Figura 4.21 – Aumento da massa dos cristais em função do tempo de cristalização.

Fonte – Autor (2019).

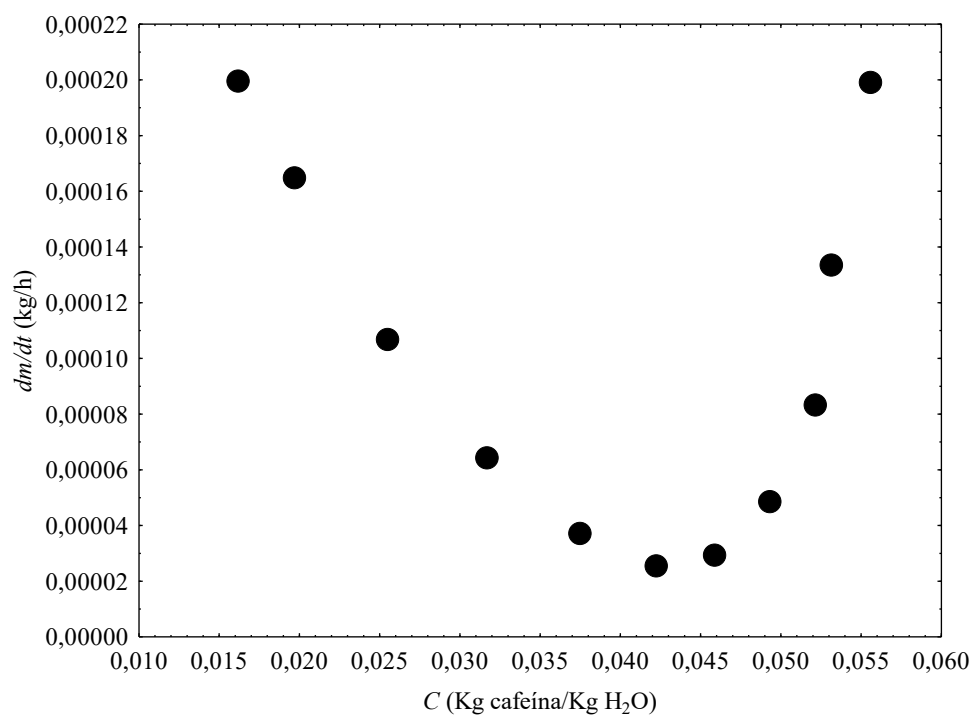


Figura 4.22 – Derivada da massa dos cristais em função do tempo (dm/dt) em função da concentração da solução.

Fonte – Autor (2019).

A área projetada (a_p) foi obtida através da análise de imagens, conforme discutido na seção 4.3.9. A área superficial (a_s) da cafeína foi calculada como sendo quatro vezes a projetada ($a_s = 4 a_p$), já que os cristais de cafeína são aciculares e apresentam quatro faces. O fator de forma volumétrico (α) e o fator de forma superficial do cristal (β), que são adimensionais, foram obtidos de acordo com as Equações (4.10) e (4.11), respectivamente. Na Tabela 4.10, é mostrada a área superficial e os fatores de forma volumétrico e superficial para cada tempo.

Tabela 4.10 – Área superficial, fator de forma volumétrico e superficial.

t (h)	a_s ($\cdot 10^6$ m ²)	α	β
0,00	0,0187	0,9758	1,2953
0,17	0,0080	0,9861	0,8619
0,33	0,0068	0,9808	1,0763
0,50	0,0064	0,9633	1,1602
0,67	0,0044	0,9592	1,0103
0,83	0,0044	0,9677	1,0754
1,00	0,0044	0,9678	1,1742
1,17	0,0042	0,9802	1,1461
1,33	0,0040	0,9670	1,1180
1,50	0,0040	0,9545	1,1458
1,58	0,0040	0,9619	1,2285

Fonte – Autor (2019).

Na Tabela 4.11 estão indicados os valores da taxa de transferência de massa (dm/dt) obtida pela Equação (4.17), diferença de concentração (ΔC) e coeficiente de transferência de massa (K_G), obtido ao utilizar a Equação (4.13), como reportado por McCabe, Smith, Harriott (2007).

Na Tabela 4.11 também estão indicados os valores da taxa de variação da dimensão característica do cristal (G) teóricos, que foram obtidos pela Equação (4.8), ao se utilizar as variáveis: coeficiente de transferência de massa (K_G), diferença de concentração da solução (ΔC) e a densidade da cafeína (1230 kg.m^{-3}).

Os valores de α , β , K_G , ΔC e G foram utilizados no cálculo da ordem cinética de cristalização ao se utilizar a Equação (4.12). Para tal, adotou-se valores médios para as constantes de forma volumétrica (α) e superficial (β) iguais a 0,9677 e 1,146, respectivamente. A ordem cinética da cristalização, g , que foi de 0,803.

Os valores de G calculados e K_G estimados, possuem diferença ao longo da cristalização, devido à influência hidrodinâmica durante a agitação. O tamanho do cristal

interfere no fenômeno de transferência de massa sistema. Quando a taxa de crescimento e ΔC apresentam valores diferentes durante a cristalização, K_G varia conforme a alteração do tamanho do cristal (MULLIN, 2001).

Tabela 4.11 – Concentração, taxa e coeficiente de transferência de massa e taxa de variação da dimensão característica do cristal de cafeína comercial.

t (h)	C^* (kg caf/ kg H ₂ O)	ΔC (kg caf/ kg H ₂ O)	dm/dt ($\cdot 10^5$ kg/h)	K_G (kg/m ² h)	G ($\cdot 10^5$ m/h)
0,00	0,0490	0,0066	0,1990	1,60	1,7267
0,17	0,0469	0,0063	0,1333	2,66	2,7111
0,33	0,0460	0,0062	8,3233	1,99	1,9903
0,50	0,0435	0,0058	4,8525	1,30	1,2329
0,67	0,0405	0,0054	2,9267	1,24	1,0816
0,83	0,0373	0,0049	2,5458	1,17	0,9408
1,00	0,0331	0,0044	3,7100	1,92	1,3710
1,17	0,0280	0,0037	6,4192	4,12	2,4852
1,33	0,0225	0,0030	0,1067	8,93	4,3389
1,50	0,0174	0,0023	0,1647	17,74	6,6961
1,58	0,0143	0,0019	0,1995	26,14	8,1104

Fonte – Autor (2019).

4.5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ensaio preliminares foram realizados para determinar a quantidade de sementes a ser utilizada em todos os ensaios de cristalização da cafeína comercial. Foi apurado que $9,76 \times 10^{-3}$ kg de sementes/kg de água mantinham a fluidização dentro do cristalizador. As sementes foram obtidas de uma cristalização prévia da cafeína, na qual o composto passou por vários tratamentos de aquecimento e resfriamento, com o objetivo de promover o crescimento dos cristais aciculares.

O efeito da supersaturação, tempo de cristalização e agitação no rendimento da cristalização da cafeína comercial foi avaliado. Para tal foi realizado um planejamento composto central com 18 experimentos, sendo 4 réplicas no ponto central. Verificou-se que a agitação exerceu a maior influência sobre o rendimento da cristalização, seguida pela supersaturação e com menor importância o tempo de cristalização. Elas representaram efeito significativo (negativo) na cristalização, principalmente em sua forma quadrática.

O modelo de previsão das variáveis independentes associadas obtido, foi utilizado para determinar um ponto ou região de máxima efetividade para a cristalização da cafeína com semeadura de cristais aciculares. O ponto ótimo, em relação as variáveis reais, foram $S = 1,138$, $t = 95$ min e $A = 222$ rpm, indicando resposta de 349,2%. A condição predita pela otimização, testada experimentalmente, apresentou produtividade média próxima a predita pelo modelo, no valor de $340,8\% \pm 3,4\%$, com desvios da ordem de 5,9% em relação aos valores preditos.

A cinética de cristalização indicou que a dimensão característica dos cristais de cafeína diminui ao longo da cristalização, assim como a concentração da solução. Isso ocorre devido à geometria acicular da cafeína, que é mais propícia a quebra durante a operação de cristalização. Os ajustes aos modelos cinéticos mostraram desvios baixos quando comparados aos dados experimentais.

Este capítulo abordou os aspectos relevantes da cristalização da cafeína comercial, que foram utilizados para a cristalização da cafeína da casca do café. O próximo Capítulo, intitulado Extração da Cafeína da Casca do Café trata das variáveis significativas que otimizam a extração do composto da casca do café.

5 - EXTRAÇÃO DA CAFEÍNA DA CASCA DO CAFÉ

5.1 - INTRODUÇÃO

A cafeína tem alguns efeitos fisiológicos positivos; tem sido associada ao aumento da função cognitiva, melhora da coordenação neuromuscular, elevação do humor e alívio da ansiedade. No entanto, a cafeína também pode ter efeitos negativos, como irritação do trato gastrointestinal e insônia em algumas pessoas (VUONG et al., 2013).

Esses efeitos negativos levaram a um aumento do consumo de café descafeinado, gerando o desenvolvimento de vários processos que removem esse alcaloide dos grãos de café. Entre esses processos, os solventes orgânicos, a descafeinação com água (que resulta em uma bebida menos saborosa do que outros métodos) e o emprego de dióxido de carbono em condições supercríticas são comumente usados (TELLO; VIGUERA; CALVO, 2011).

Dentre as fontes naturais de cafeína, o café é a mais importante do ponto de vista econômico. Os resíduos mais importantes do tratamento das cerejas de café são a polpa na via úmida e a casca na via seca. Como 80 % do café produzido no Brasil é proveniente do método de via seca, estima-se que nosso país produza todos os anos aproximadamente 30 milhões de sacas de casca, muito próximo da produção do grão de café (SOCCOL, 2000).

Obviamente, esta grande quantidade de resíduos representa uma séria fonte de poluição e problemas ambientais. Esforços para resolver este problema incluem atividades como a produção de fertilizantes orgânicos, o uso deste resíduo como substrato para a síntese de biomassa e bioetanol, para a produção de uma diversidade de produtos através da fermentação (ácido cítrico, pectinas, enzimas pecticulares e vinagre), como fonte natural de antocianinas, para o crescimento de cogumelos, como adsorvente e como fonte de cafeína por percolação com álcoois e água. Alternativamente, as cascas de café têm sido utilizadas na alimentação animal, devido ao seu alto teor de celulose, que pode ser metabolizado pelos ruminantes. No entanto, dada a sua estrutura e alto teor de lignina, sílica, polifenóis, taninos (5%) e cafeína (1,3%), este uso é limitado. Assim, o uso final mais comum para as cascas é nos moinhos para fornecer a energia necessária para a secagem final dos grãos de café (TELLO; VIGUERA; CALVO, 2011).

Assim, o objetivo geral do capítulo é extrair a cafeína contida na casca do café catuaí vermelho e os objetivos específicos são: extrair e quantificar a cafeína da casca do café através de um planejamento composto central (PCC); determinar as condições operacionais ótimas utilizando os resultados do PCC e quantificar o teor de cafeína extraída em condições ótimas em diferentes granulometrias da casca.

5.2 - ESTADO DA ARTE

A extração de cafeína é discutida há muito tempo na comunidade científica e na indústria alimentícia e farmacêutica. As técnicas de extração se multiplicam e se aprimoram. Por exemplo, Brun (2012), em sua tese de doutorado, estudou a extração e a precipitação supercrítica com dióxido de carbono para obtenção da erva mate descafeinada e de micro/nanopartículas de cafeína. A erva mate descafeinada e o extrato foram obtidos a partir da erva-mate seca em uma planta piloto automatizada. O autor demonstrou a influência da concentração inicial, temperatura e pressão do CO₂ no rendimento, tamanho de partícula, morfologia e polimorfismo da cafeína. Os resultados demonstraram que o dióxido de carbono é seletivo para a cafeína e que a condição em que se obtém o maior rendimento de extrato e menor quantidade em massa de cafeína na erva-mate residual extraída é a de 15,0 MPa e 323,15 K.

Vuong et al. (2013) estudaram as condições ótimas para a extração de cafeína do chá verde (*Camellia sinensis*) usando água como solvente. Os autores extraíram a cafeína ao deixar as folhas de chá na água durante 4 minutos a 100°C. Eles usaram a proporção 20 mL de água por grama de chá verde. Nesta condição ótima, eles conseguiram extrair 83% da cafeína presente nas folhas de chá.

Tello, Viguera e Calvo (2011) extraíram cafeína da casca de café robusta utilizando dióxido de carbono supercrítico. Diferentes pré-tratamentos e condições operacionais foram estudados em uma unidade laboratorial de escoamento contínuo de CO₂. Embora a secagem anterior das cascas de café fosse necessária, a moagem não era necessária para extrair a cafeína. O uso de maiores taxas de CO₂ e/ou tempos operacionais resultou em maiores taxas de extração. O processo foi favorecido com o aumento da pressão operacional e temperatura devido à maior solubilidade. O rendimento máximo de extração obtido deste alcalóide foi de 84% quando se operou a 373 K e 300 bar, utilizando 197 kg CO₂ por kg de casca. Após a extração, a cafeína estava, pelo menos, 94% pura. Os autores concluíram que esta técnica de extração pode ser muito vantajosa.

5.3 - MATERIAL E MÉTODOS

5.3.1 - Caracterização da casca do café

A casca de café, *in natura* e depois de torrada, foi caracterizada quanto ao seu teor de umidade. O método adotado foi o descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008).

Em uma balança analítica, da marca Gibertini, modelo E425 – B, pesou-se 5 g de casca de café (*in natura* ou torrada) em uma cápsula de porcelana, previamente tarada. Aqueceu-se a amostra durante 3 horas em uma estufa com circulação de ar, da marca FANEM modelo ORION 520 com controlador analógico de temperatura, a 105°C.

Logo após, a amostra foi disposta em um dessecador até atingir a temperatura ambiente, posteriormente, sua massa foi quantificada.

Essa operação de aquecimento e resfriamento foi repetida, tantas vezes quanto foram necessárias, para atingir a massa constante da amostra vegetal.

O cálculo do teor de umidade por cento m/m é demonstrado a seguir pela Equação (5.1).

$$U(\%) = \frac{100.N}{P} \quad (5.1)$$

sendo que: N representa a perda de massa em gramas e, P indica a massa da amostra.

Os experimentos de umidades foram realizados em triplicada. A caracterização de umidade é importante, pois possibilita o cálculo de massa da amostra em base seca (Equação 5.2). Ou seja, o valor da base seca foi utilizado como fator de correção do teor de cafeína, através da proporção da cafeína presente na massa total e seca (Equação 5.3), para as duas vertentes, com ou sem torra, da matéria vegetal analisada.

$$m_{c_{\text{seca}}} = m_{\text{casca}} (1 - U) \quad (5.2)$$

$$P_{\text{cafeína}} = \frac{m_{\text{total}}}{m_{c_{\text{seca}}}} \quad (5.3)$$

5.3.2 - Torrefação

Com o objetivo de se determinar a temperatura (T) e o tempo (t) ideais de torra para maximizar a extração da cafeína da casca do café, foi realizado um planejamento composto central com 16 experimentos, sendo 8 réplicas no ponto central. A Tabela 5.1 mostra o planejamento para a extração da cafeína.

O planejamento objetivou o estudo da torra da casca de café quanto às variáveis significativas tendo como resposta a porcentagem em massa de cafeína (y_c). Foram duas as variáveis codificadas (x_1 e x_2), mostradas nas Equações (5.4) e (5.5) em termos das variáveis originais (T e t), sendo que: T representa a temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e t , o tempo de secagem.

$$x_1 = \frac{T(^{\circ}\text{C}) - 160}{10} \quad (5.4)$$

$$x_2 = \frac{t(\text{min}) - 6}{1}$$

(5.5)

Tabela 5.1 – PCC para a extração de cafeína da casca do café.

Variáveis codificadas		Variáveis nas dimensões originais	
x_1	x_2	$T (^{\circ}\text{C})$	$t (\text{min})$
-1,000	-1,000	150	5
-1,000	1,000	150	7
1,000	-1,000	170	5
1,000	1,000	170	7
-1,414	0,000	145,9	6
1,414	0,000	174,1	6
0,000	-1,414	160	4,6
0,000	1,414	160	7,4
0,000	0,000	160	6
0,000	0,000	160	6
0,000	0,000	160	6
0,000	0,000	160	6
0,000	0,000	160	6
0,000	0,000	160	6
0,000	0,000	160	6
0,000	0,000	160	6
0,000	0,000	160	6
0,000	0,000	160	6

Fonte – Autor (2019).

Os experimentos foram realizados em um torrador de café da marca Carmonaq modelo MOD – TP1, conforme pode ser visualizado na Figura 5.1. O torrador dispunha de um cilindro de torra que rotacionava a 36 rpm. A rotação do cilindro de torra foi quantificada utilizando um tacômetro da marca Shimpo, modelo DT-205B. A medida foi realizada através de um adesivo refletor que estava fixado no cilindro de torra, as medidas foram feitas durante os experimentos da seguinte forma, o tacômetro era posicionado de frente ao cilindro e procedia-se a leitura da rotação. As medidas também foram feitas com o tacômetro posicionado dos lados direito e esquerdo do cilindro, depois com os valores encontrados foi feita uma média aritmética.



Figura 5.1 – Torrador Carmonaq.

Fonte – Autor (2019).

Os experimentos foram realizados da seguinte maneira: 100 g da casca de café limpa foi inserida no cilindro de torra do torrador. Quando a temperatura, aferida com termômetro Incoterm calibrado (Apêndice A), de operação era atingida, o tempo era

contabilizado com o auxílio de um cromômetro. Em seguida a amostra foi moída em um moinho Hamilton Beach modelo 80374-BZ, que pode ser observado na Figura 5.2.



Figura 5.2 – Moinho Hamilton Beach.

Fonte – Autor (2019).

Depois de processada no moinho, a amostra foi classificada em peneiras da série Tyler números 35 e 48 e o material retido na peneira 48 foi utilizado para a extração da cafeína.

A repetição das análises eleva a confiabilidade dos resultados, dessa forma, experimentos foram realizados em triplicata, totalizando 48 experimentos de extração.

5.3.3 - Extração de cafeína com água

Após a classificação da casca torrada e moída, foram usadas 5 g desta amostra para proceder a extração com água. A extração da cafeína foi realizada em um extrator de café da marca Polti, modelo Espresso 3000 da linha aroma, conforme Figura 5.3. O extrator contém um reservatório de água (11) com capacidade de 1 L, o qual foi completamente preenchido com água proveniente de osmose reversa (Gehaka,, modelo osmose reserva 10 LTH).

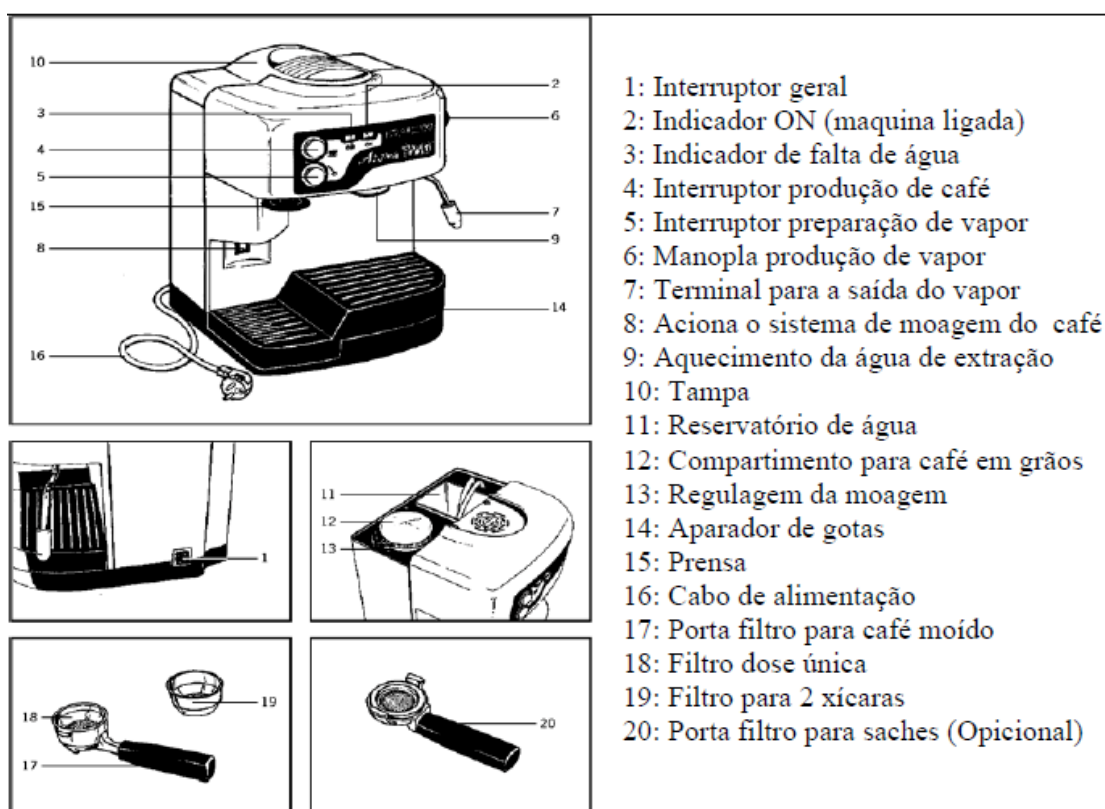


Figura 5.3 – Extrator de solúveis Polti Espresso 3000.

Fonte – Fernandes (2007).

O reservatório foi conectado a um sistema de pressurização de água, possibilitando a operação na pressão de $1,5 \times 10^6 \text{ Pa}$ (15 bar), para extração dos compostos solúveis. A amostra da casca torrada e moída foi disposta em um filtro (18) e acoplada a um porta-filtro (17). O porta-filtro foi conectado ao extrator (9), por onde a água aquecida e pressurizada percola o leito dos sólidos. O aparelho também possuía um aparador de gotas (14) e um interruptor (4) que foi acionado para se iniciar ou se interromper a extração.

Para cada experimento do PCC, foi realizada uma única extração de 50 mL de solução. Nos experimentos com a casca *in natura*, foram realizadas dez extrações consecutivas de 50 mL cada, totalizando 500 mL de extrato.

5.3.4 - Determinação da cafeína

Com o objetivo de se determinar a quantidade de cafeína extraída em cada experimento do PCC, foi adotado o método utilizado por Chaves et al. (2004) e Fernandes (2007).

Para tal, em um balão volumétrico de 50 mL, foi adicionada a massa de 0,5000 g de óxido de magnésio (MgO), pesada em uma balança analítica (Gibertini, modelo E425 – B). A adição de MgO com aquecimento faz com os taninos formem sais insolúveis em água e precipitem na solução (FERNANDES, 2007).

Em seguida, foi retirada uma alíquota de 20 mL de solução, de cada experimento, da extração sólido-líquido de 50 mL. Esse volume foi transferido para o balão contendo MgO, o qual foi completado com água destilada, e essa nova solução foi homogeneizada.

O balão foi colocado em banho-maria (marca Quimis, modelo Q – 218 – 2), pré-aquecido, a 95°C, conforme Figura 5.4. O tempo de reação do óxido com a matéria orgânica presente na solução foi de 30 min.

Após o tempo de aquecimento, a solução foi resfriada até a temperatura ambiente. Neste intervalo, houve a decantação do MgO juntamente com as impurezas, ilustrada pela Figura 5.4.

Da solução sobrenadante, foi retirada uma alíquota de 2 mL que foi transferida para um funil de separação. Nesta mesma vidraria foi adicionado o volume de 4 mL de clorofórmio para proceder a extração líquido-líquido da cafeína presente na solução para o solvente orgânico.

Agitou-se o funil, por 1 min aproximadamente, para mistura dos dois líquidos. Em seguida, deixou-os em repouso para separação de fases, como pode ser observado na Figura 5.5. A fase translúcida, definida pelo líquido mais denso, foi separada e submetida a quantificação da cafeína.



Figura 5.4 – Aquecimento (à esquerda), resfriamento (centro) e separação de fases (à direita) das análises de extração de cafeína em banho-maria.

Fonte – Autor (2019).



Figura 5.5 – Extração líquido-líquido (à esquerda); cristais aciculares de cafeína aderidos ao tubo de ensaio (centro) e demonstração da solubilização da cafeína com água a 40°C e agitação para posterior leitura em espectrofotômetro.

Fonte – Autor (2019).

Retirou-se 2 mL do líquido de interesse e transferiu esse volume para um tubo de ensaio. Este tubo foi colocado dentro de uma estufa com circulação de ar, da marca FANEM modelo ORION 520 com controlador analógico de temperatura, pré-aquecida a 65°C, e permaneceu lá por 3 h até evaporação total do clorofórmio.

Após o tempo citado, a cafeína encontrou-se aderida a parede da vidraria, conforme mostra a Figura 5.5. Adicionou-se 10 mL de água a uma temperatura de 40°C para promover a dissolução da cafeína, e com auxílio de um bastão de vidro, foi-se retirando a mesma da parede do tubo de ensaio, ilustrado pela Figura 5.5, agitando-o, em seguida, durante 1 min.

Procedeu-se a realização da leitura da concentração de cafeína na amostra de cada experimento no espectrofotômetro no comprimento de onda de 274 nm.

Os valores de absorbância obtidos foram utilizados na curva de calibração de cafeína (Apêndice B) para cálculo da concentração do composto extraído. As concentrações encontradas foram submetidas aos cálculos de quarta proporcional para se obter os teores (% m/m) de cafeína extraída, e estes valores, submetidos ao teste de hipótese *t* de *Student* no *Statistica*, utilizando probabilidade máxima de erro com nível de significância de 10% para modelagem estatística de otimização do processo. O presente trabalho utilizou-se deste *software* para o tratamento dos dados, oriundos de uma regressão múltipla, para a estimação dos parâmetros relacionados às variáveis isoladas, às interações e aos termos quadráticos.

5.3.5 - Análise granulométrica

Foram realizados testes de extração de cafeína em diferentes granulometrias, utilizando cascas de café torradas no tempo e temperatura otimizados. Estes experimentos foram realizados com o objetivo de validar os resultados obtidos por Yoshida (2005) e Fernandes (2007), que concluíram que quanto menor a superfície de contato, maior a quantidade de cafeína extraída.

Para a realização destes experimentos foram utilizadas peneiras da série Tyler números 5, 8, 9, 14, 16, 20, 24, 28, 35 e 48. O material retido nas peneiras utilizadas possuíam tamanho médio maior que 0,36 mm, como pode ser verificado na Tabela 5.2, visto que o diâmetro do filtro do extrator, onde se dispõe as amostras, é de 0,33 mm, e partículas menores que este valor podem ser lixiviadas através dos orifícios.

A cafeína presente na casca moída foi extraída e determinada a partir de 5 g de casca moída retida em cada peneira, de acordo com as metodologias de extração e determinação da cafeína descritas nos itens 5.3.3 e 5.3.4, respectivamente.

As cascas, previamente torradas em condição otimizada, foram moídas e dispostas na peneira de maior abertura, a qual se encontrava sobre outras peneiras em

sequência decrescente de diâmetro e crescente de número *mesh*. Essas peneiras foram alocadas sobre o agitador de peneiras da marca Bertel modelo 5454, Figura 5.6, sob agitação única de 30 minutos.

Tabela 5.2 – Diâmetro médio das peneiras utilizadas na análise granulométrica.

Experimento	Peneiras		D (mm)		$D_{\text{médio}}$ (mm)
1	-5	+8	4,000	2,360	3,180
2	- 8	+9	2,360	2,000	2,180
3	-9	+14	2,000	1,180	1,590
4	-14	+16	1,180	1,000	1,090
5	-16	+20	1,000	0,850	0,925
6	-20	+24	0,850	0,710	0,780
7	-24	+28	0,710	0,600	0,655
8	-28	+35	0,600	0,425	0,513
9	-35	+48	0,425	0,297	0,361

Fonte – Autor (2019).



Figura 5.6 – Agitador de peneiras Bertel.

Fonte – Autor (2019).

5.3.6. Extração de cafeína para os experimentos de cristalização

Com o intuito de se obter cafeína da casca do café para a cristalização da mesma, foi necessário um método de extração que possibilitasse a obtenção de quantidades significativas do composto.

Para tal, foi utilizado o método proposto por Costa (1978), no livro de Farmagnosia Brasileira. Este método consiste em extrair a cafeína da matéria vegetal utilizando ácido e base, sendo chamado de “extração ácido-base”. A cafeína, quando ainda está contida no vegetal, possui caráter básico. Quando a casca de café é submetida a solução ácida, a cafeína reage com o ácido formando um sal e é retirada da célula vegetal. Em seguida, a solução contendo o sal de cafeína, é tratada com uma base. A base reage com o ácido, liberando a molécula de cafeína. A reação química da cafeína com o ácido e em seguida com a base pode ser verificada na Figura 5.7. Então, é necessário adicionar um solvente orgânico, em que a cafeína seja altamente solúvel, para recuperá-la.

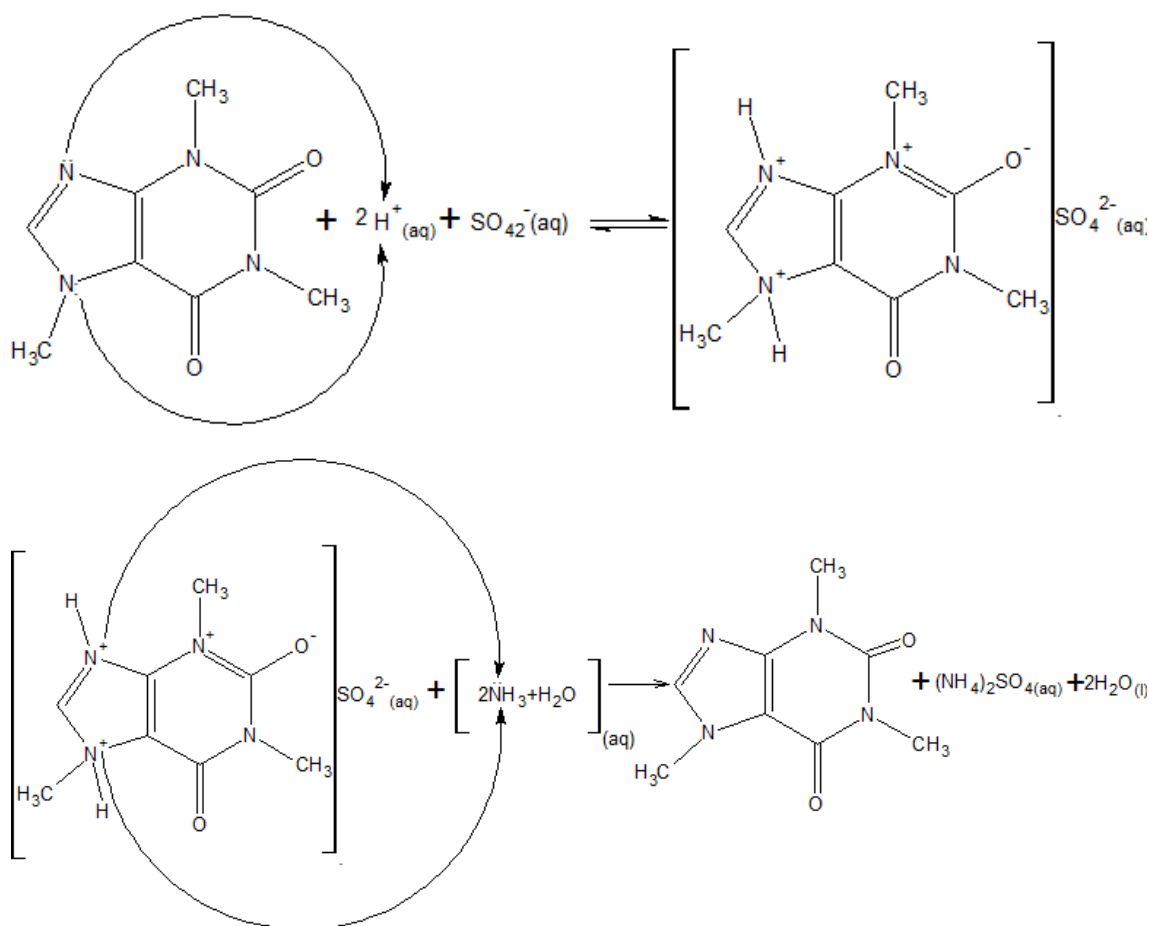


Figura 5.7 – Reação de extração ácido/base da cafeína

Fonte – Adaptado de Costa (1978).

A casca de café torrada e moída nas condições otimizadas, foi quantificada (cerca de 500 g por batelada) e disposta em um Erlenmeyer de 5 litros. Foi adicionado à amostra ácido sulfúrico 3 N e água na proporção 1:9 (v/v) obtendo-se 3 L. Em seguida, o

Erlenmeyer foi levado ao banho maria a 80°C durante 10 minutos, sendo agitado periodicamente.

Após esse tempo, o líquido foi filtrado com papel de filtro (previamente embebido na mistura água-ácido sulfúrico) para funil de separação. Ao Erlenmeyer com o resíduo, foi adicionado mais 3 L da mistura de água e ácido sulfúrico a 3 N e, novamente foi aquecido por 10 minutos com agitação ocasional e depois foi filtrado. Essa operação foi repetida mais uma vez.

Cessadas as extrações, o Erlenmeyer foi lavado com três porções de água acidulada com H_2SO_4 3 N e o líquido resultante foi filtrado no mesmo papel de filtro das extrações.

Em seguida, sob a capela, colocou-se no funil de separação NH_4OH 30% até pH básico. O pH foi verificado com papel verificador de pH. Em seguida, adicionou-se três porções de 50 mL de clorofórmio, uma de cada vez, e agitou-se, com pouca intensidade, para não formar emulsão. Esperou-se a separação das fases e recolheu-se a fase inferior para um balão de fundo chato. A fase inferior é a fase orgânica, contendo clorofórmio, cafeína e impurezas. A fase superior foi descartada.

Depois de recolhidos todas as porções de clorofórmio, procedeu-se uma destilação simples, com o intuito de separar a cafeína do solvente e ainda recuperar o solvente para ser utilizado em outras extrações.

A cafeína que restou dentro do balão foi dissolvida com o mínimo de clorofórmio e colocada em um béquer. Este béquer foi levado ao banho maria para a evaporação do clorofórmio e posterior quantificação da cafeína extraída.

5.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.4.1. Teor de umidade da casca de café

Os resultados do teor de umidade em base úmida tanto da casca *in natura* quanto da casca torrada estão dispostos na Tabela 5.3. O número de ensaios representa as repetições e a média, sendo $\bar{U} = 20,116\%$ para casca *in natura*, e $\bar{U} = 6,108\%$ para casca torrada.

Tabela 5.3 – Conteúdo de umidade em porcentagem das cascas *in natura* e torrada.

Ensaio	Casca <i>in natura</i>	Casca torrada
1	19,935	6,757
2	20,559	5,306
3	19,853	6,260
Média	20,116	6,108
Desvio padrão	0,315	0,602

Fonte – Autor (2019).

Ao analisar os valores do conteúdo médio de umidade da casca em situação *in natura* e torrada, pode-se verificar que durante o processo de torra em condição ótima, houve uma redução da umidade equivalente a 69,64%, restando apenas 30,36% de conteúdo úmido na casca torrada. Esta pequena porcentagem de umidade presente na matéria vegetal após a etapa de torrefação é importante, pois a amostra torna-se seca e facilmente quebradiça, favorecendo, assim, de forma positiva, a etapa de moagem, aumentando a quantidade de casca moída retida na peneira de interesse.

5.4.2. Determinação de cafeína na casca *in natura*

A média da quantidade de cafeína determinada na casca *in natura* foi de 0,3026% ou 0,4103%, teor corrigido. Na Tabela 5.4, é demonstrado os teores quantificados em cada ensaio.

Tabela 5.4 – Cafeína extraída da casca de café *in natura*.

Ensaio	y_c (%)
1	0,2388
2	0,3527
3	0,3163
Média	0,3026
Desvio padrão	0,0582

Fonte – Autor (2019).

De acordo com o estudo de Yoshida (2005), o teor de cafeína para a mesma espécie e variedade de casca de café utilizada no presente trabalho é de 1,3%. O desvio do valor citado em relação ao valor obtido é de 68,5%:

O baixo teor de cafeína quantificado pode ser explicado pela ausência da etapa de torra do vegetal, a qual favorece a liberação do composto xantínico através do

enfraquecimento e/ou rompimento das células, e pelo conteúdo úmido medido, que dilui a cafeína liberada no meio. Essas situações justificariam o resultado elevado do desvio entre o valor da literatura e o encontrado na prática do estudo apresentado.

5.4.3. Torrefação

A média dos resultados dos experimentos realizados em triplicata estão dispostos na Tabela 5.5, sendo y_c , porcentagem de cafeína extraída, calculada pela curva de calibração da cafeína em meio aquoso, apresentada no apêndice B, x_1 e x_2 , valores codificados estatisticamente da temperatura e do tempo, respectivamente.

Analisando os resultados obtidos no planejamento nota-se que temperatura tem um efeito negativo na torra da casca. Assim como o tempo dentro do torrador, diminui a quantidade de cafeína extraída.

Tabela 5.5 – Planejamento composto central para resposta torrefação.

Exp.	x_1	T (°C)	x_2	t (min)	y_c (%)	$\pm\sigma$
1	-1	150	-1	5	50,56	0,08
2	-1	150	1	7	48,40	0,02
3	1	170	-1	5	42,61	0,10
4	1	170	1	7	35,05	0,03
5	-1,414	145,9	0	6	54,30	0,10
6	1,414	174,1	0	6	40,54	0,05
7	0	160	-1,414	4min 36s	53,84	0,09
8	0	160	1,414	7min 24s	40,10	0,04
9	0	160	0	6	42,84	0,01
10	0	160	0	6	48,94	0,07
11	0	160	0	6	44,56	0,01
12	0	160	0	6	47,34	0,08
13	0	160	0	6	50,30	0,06
14	0	160	0	6	51,29	0,05
15	0	160	0	6	48,18	0,04
16	0	160	0	6	45,37	0,04

Fonte – Autor (2019).

O tratamento dos dados foi realizado utilizando-se uma regressão múltipla para a estimação dos parâmetros relacionados às variáveis isoladas, às interações e aos termos quadráticos. A determinação dos parâmetros estatísticos da regressão foi realizada através

de um teste de hipótese utilizando probabilidade máxima de erro no teste t de *Student* com nível de significância de 10%.

O resultado de F calculado (F_C) foi superior ao tabelado (F_T), considerando um nível de significância de 10% para a resposta porcentagem de cafeína. Isto pode ser interpretado através de um teste de hipótese. A hipótese de nulidade (H_0) diz que o modelo não é significativo, já a hipótese alternativa (H_1) afirma que o modelo é significativo. Os resultados do teste F mostram que é possível rejeitar H_0 ao nível de significância de 10%, ou seja, tem-se uma confiança de 90% que o modelo é significativo.

Com os dados da Tabela 5.5 realizou-se uma regressão múltipla para se obter uma equação capaz de correlacionar a porcentagem de cafeína extraída com temperatura e tempo de torra. Foi efetuada uma regressão com nível de significância de 10%. Analisando o resultado da regressão percebeu-se que alguns valores de resíduos estavam destoando dos demais, para corrigir isso, os experimentos referentes a esses resíduos foram retirados da regressão múltipla (regressão *outlier*). Fazendo isso os termos quadráticos das variáveis temperatura (x_1) e tempo (x_2) tornaram-se significativos. A Tabela 5.6 mostra os resultados obtidos nesta regressão.

Tabela 5.6 – Sumário da regressão múltipla para a resposta extração de cafeína.

Fatores	Coefficiente	Nível p observado
<i>Média</i>	49,68	0
$x_1(L)$	-5,09	0
$x_2(L)$	-3,64	0,004
$x_1(Q)$	-1,89	0,098
$x_2(Q)$	-2,11	0,070

Fonte – Autor (2019).

A equação empírica obtida por regressão múltipla para representar a variação da porcentagem de cafeína extraída em função da temperatura e do tempo de torra está representada na Equação (5.6), em que y_c é a resposta estimada para porcentagem de cafeína extraída.

$$y_c = 49,68 - 5,09x_1 - 1,89x_1^2 - 3,64x_2 - 2,11x_2^2 \quad (5.6)$$

Para a Equação (5.6) que representa a porcentagem de cafeína extraída, foi encontrado um valor de 0,8907 para o quadrado do coeficiente de correlação de regressão (r^2). Esse valor mostra que 89,07% da variabilidade dos dados de cafeína extraída foram explicados pela Equação 5.6. Os resíduos foram aleatórios e bem distribuídos, conforme mostra a Figura 5.8.

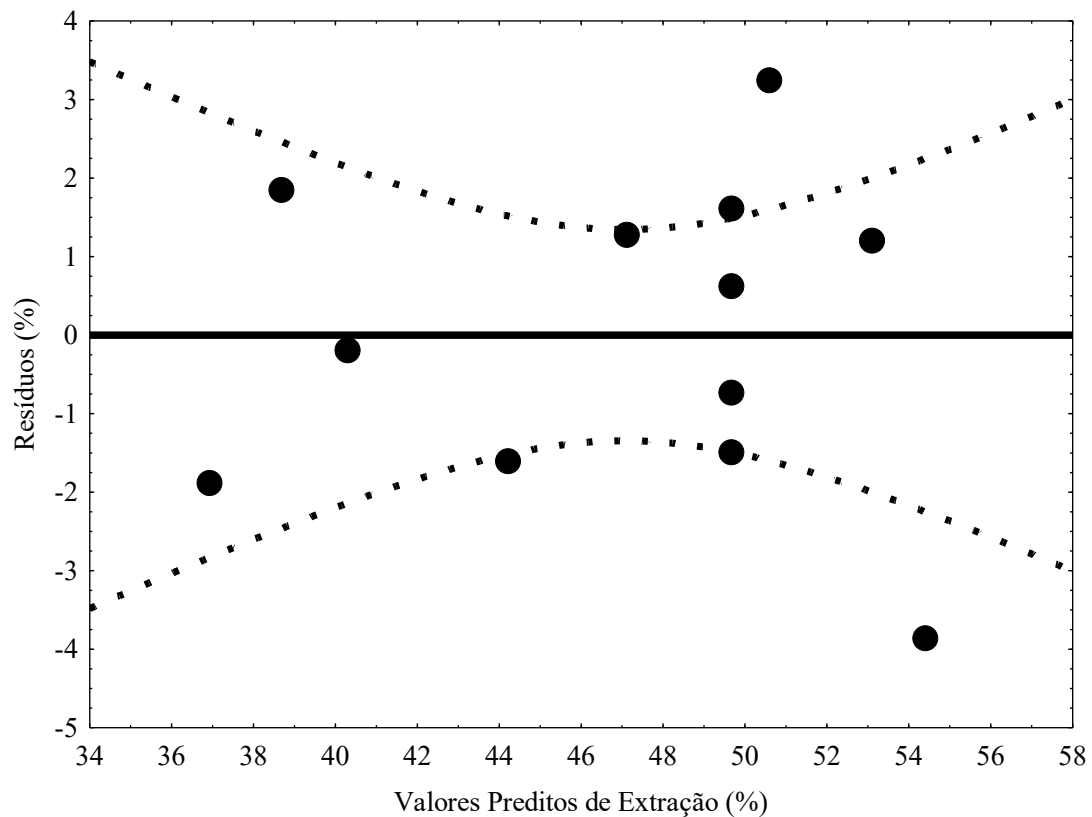


Figura 5.8 – Resíduos em função dos valores preditos de extração de cafeína para a regressão múltipla.

Fonte – Autor (2019).

A superfície de resposta representada na Figura 5.9 confirma o que diz a Equação 5.6. A temperatura (x_1) e tempo de torra (x_2) têm efeito negativo sobre a porcentagem de cafeína extraída da casca do café.

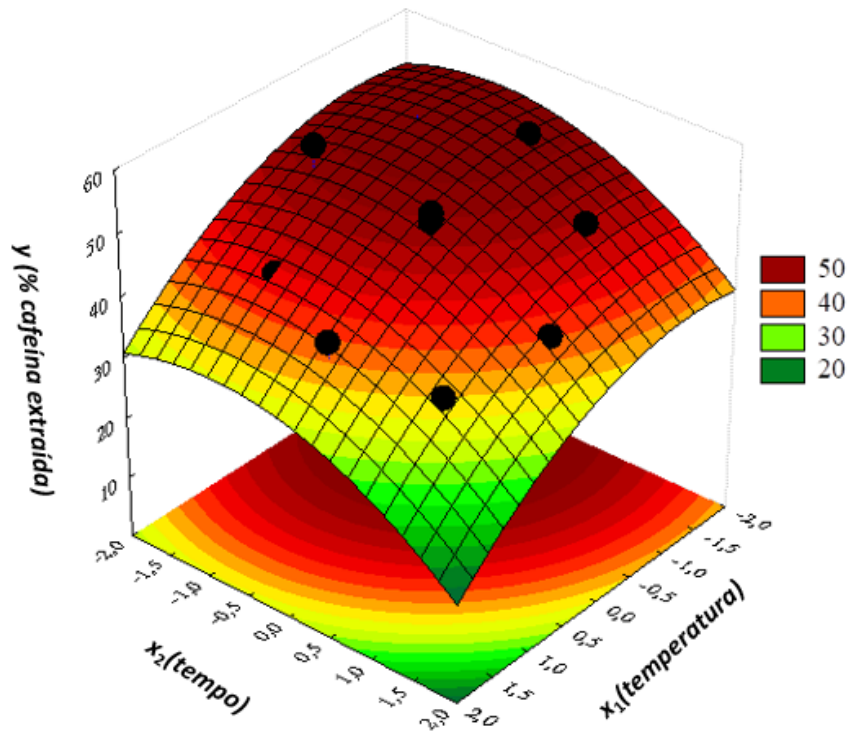


Figura 5.9 – Superfície de resposta de porcentagem de cafeína extraída (y) em função de temperatura (x_1) e tempo de torra (x_2).

Fonte – Autor (2019).

5.4.4. Otimização operacional da torrefação da casca do café

Usando a equação de regressão de y_c em função das variáveis independentes associadas, expresso pela Equação 5.6, foi realizada a otimização da etapa de torra da casca de café Catuaí, para a faixa de operação utilizada.

O modelo de otimização foi construído para obtenção de 100 pontos de simulação. O nível de desejabilidade utilizado foi de 1,0 para o ponto de máxima resposta, 0,5 para a média obtida e 0,0 para o menor valor obtido para cada uma das repostas do planejamento. O propósito foi de maximização da reposta porcentagem de cafeína extraída (y_c).

O processo de otimização, conforme apresentado na Figura 5.10, resultou nas repostas codificadas de -1,244 para a temperatura de torra e -0,4525 para o tempo de torra. As condições previstas como as geradoras de máximas respostas, em relação às variáveis reais, apresentam valores de $T = 147,6^\circ\text{C}$ e $t = 5,5475$ minutos (5min 33 s).

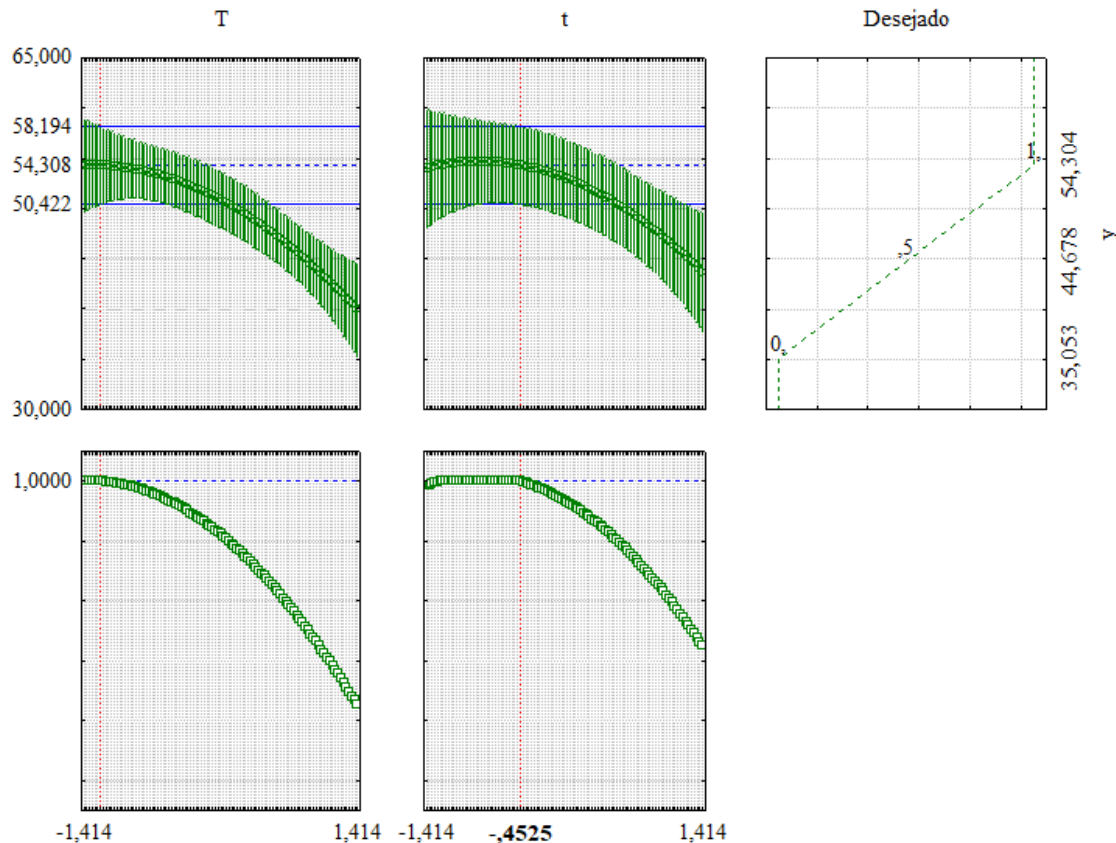


Figura 5.10 – Esquema da etapa de otimização para a resposta porcentagem de cafeína extraída.

Fonte – Autor (2019).

O valor predito para a resposta porcentagem de cafeína extraída, quando utilizadas as condições propostas pela otimização para as variáveis independentes, foi 54,3%. As condições descritas pela otimização ($T=147,6^{\circ}\text{C}$ e $t=5,55$ minutos) foram testadas experimentalmente, resultando na resposta de $43,08 \pm 3,22$ % para o rendimento (y_c), que representam bons resultados comparado aos valores preditos.

Segundo os resultados de Yoshida (2005) e Fernandes (2007), foi possível extrair 92,3% de cafeína a partir da mesma espécie de café com condição ótima de tempo de 5 min e temperatura de 160°C . A diferença entre os parâmetros otimizados dessas pesquisadoras com os do presente trabalho, na mesma faixa de estudo, pode ter ocorrido tanto pela quantidade de extração de uma mesma amostra quanto pelo o uso de torradores diferentes. E também, há o fator matéria-prima, que se modifica com a época e condições atmosféricas do cultivo.

No primeiro caso, as autoras fizeram extrações sucessivas enquanto para esse estudo foi realizada uma única extração. Já no segundo caso, o torrador utilizado pelas mesmas consistiu em um torrador de cilindro único de corpo perfurado, no qual as trocas

de calor durante a torração das cascas ocorreram por condução e convecção, enquanto que no trabalho apresentado utilizou-se um torrador de cilindro único sem perfuração na câmara de torra, na qual apenas a condução caracterizou-se como troca de calor.

5.4.5. Perfil da temperatura durante a torrefação

Durante a torrefação das cascas de café, observou-se o aumento da temperatura em função do tempo, na câmara de torra do equipamento torrefador, a partir do alcance da temperatura desejada após a alimentação do material. Na Figura 5.11, estão representados os perfis de temperatura para cada tempo analisado.

Esses perfis foram construídos a partir das cinco condições temporais analisadas no PCC, 4, 6, 5, 6, 7 e 7,4 minutos, e das médias das temperaturas de cada experimento na mesma faixa de tempo t (min) estudado.

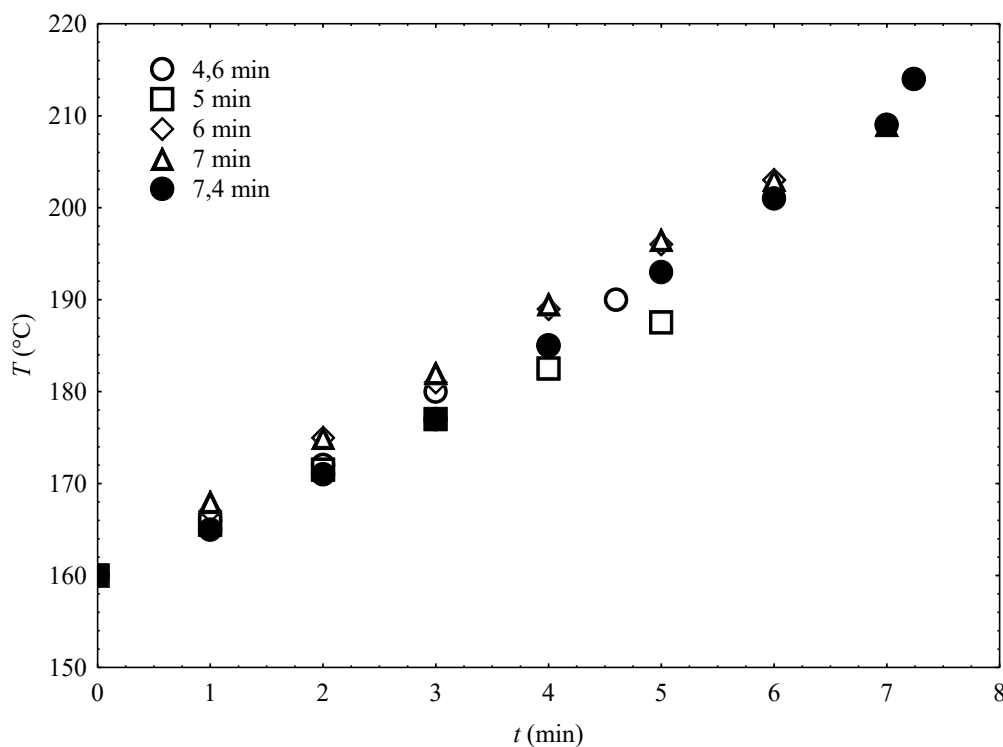


Figura 5.11 – Perfil de temperatura em função do tempo de torra da casca do café.

Fonte – Autor (2019).

Pode-se verificar pela Figura 5.11 que quanto maior o tempo de torra, maior será o aumento da temperatura ao final do meio comparada à inicial. No caso dos tempos de 7 e 7,4 min, os aumentos de temperatura foram de 30,31% e 33,75 %, respectivamente,

enquanto nos tempos de 4,6, 5 e 6 min, os aumentos foram de 18,75%, 17,19% e 26,86%, respectivamente. Esta análise demonstra que quanto menor for o tempo de torrefação e a variação crescente da temperatura ao longo do tempo, maior será o teor de cafeína extraída, visto que o tempo ótimo de torração da casca foi de 5,55 min.

5.4.6. Análise granulométrica da casca na etapa de extração

Os teores de cafeína extraída, em diferentes granulometrias, classificadas e ilustradas pela Figura 5.12, estão dispostos na Tabela 5.7 e foram quantificados a partir da concentração calculada pela curva de calibração da cafeína em meio aquoso, apresentada no Apêndice B.



Figura 5.12 – Cascas de café torradas classificadas em peneiras da série Tyler.

Fonte – Autor (2019).

Pode-se perceber e afirmar que quanto menor for o diâmetro da casca de café, maior será a quantidade de cafeína extraída, ou seja, o aumento da superfície de contato do vegetal favorece a permeação nas células, possibilitando um maior contato do solvente com o soluto de interesse.

No entanto, para a validação do teor de cafeína extraída quantificado em condição ótima, o resultado da análise granulométrica do Experimento 9 realizado na peneira de *mesh* 48, utilizada nas extrações do planejamento composto central, não foi compatível com o proposto pelo *software*, que foi de 54,3%, enquanto que o encontrado na prática foi de 34,7%.

Tabela 5.7 – Média dos resultados de extração da casca de café em diferentes peneiras.

Exp.	Peneiras Tyler	$D_{\text{médio}}$ (mm)	y_c (%) $\pm \sigma$
1	3	3,18	7,06 \pm 1,08
2	1	2,18	8,05 \pm 3,79
3	6	1,59	10,4 \pm 2,14
4	2	1,09	16,16 \pm 2,52
5	4	0,925	15,09 \pm 5,01
6	4	0,78	15,31 \pm 3,53
7	4	0,655	21,37 \pm 3,44
8	7	0,513	21,62 \pm 4,58
9	13	0,361	34,72 \pm 13,37

Fonte – Autor (2019).

O desvio do teor de cafeína extraída, dado pela não idealidade do processo e pela heterogeneidade da matéria vegetal, é demonstrado pela subtração do teor desejado pelo obtido, seguido da divisão desse resultado pelo valor desejado e posterior multiplicação por 100, e quantificado em 36,10%.

Um dos fatores relacionados ao rendimento de extração, que pode ter influenciado na elevada porcentagem de desvio, é a variação de temperatura do longo do tempo de torra, pois ao analisar a Figura 5.10, constatou-se que quanto maior for essa variação, menor será a quantidade de cafeína extraída, e ao analisar a Tabela 5.5, percebeu-se que a temperatura tem maior influência na quantidade de cafeína extraída.

5.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A metodologia utilizada no presente trabalho para a extração de cafeína da casca de café da espécie *Coffea arabica*, variedade Catuaí vermelho, conseguiu extrair 43,08% de cafeína presente na matéria vegetal, em uma única extração em condição operacional otimizada.

Os dados de temperatura e tempo ótimos encontrados, foram 147,6°C e 5 min 33 s, respectivamente, e corresponderam ao teor máximo de cafeína extraída de 54,3%. O desvio de 36% entre os valores gerado pelo *software* e obtido prática foram distintos, provavelmente, pela variabilidade da etapa, como a variação da temperatura, visto que a temperatura tem maior influência no teor de cafeína obtido, e pela condição heterogênea da quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos presentes na casca de café.

De acordo com a análise da superfície de resposta da modelagem do processo de extração, quanto menor for a temperatura e o tempo, maior será a quantidade de cafeína extraída. Esta máxima é validada pelo estudo dos perfis de temperatura nas cinco condições temporais de torra que demonstra que quanto menor for o tempo de torrefação e a variação crescente da temperatura ao longo do tempo, maior será o teor de cafeína extraída.

A condição operacional otimizada possibilitou uma redução em 69,64% do conteúdo de umidade presente na casca de café, indo de 20,116% à 6,108%, o que favoreceu positivamente a etapa de moagem, visto que a matéria vegetal se tornou mais quebradiça e seca, evitando o entupimento da abertura das peneiras e elevando o rendimento da amostra. A condição ótima também contribuiu para a análise de cafeína extraída em diferentes granulometrias, da qual pode-se constatar que quanto menor for o diâmetro da casca de café, maior será a quantidade de cafeína extraída, ou seja, o aumento da superfície de contato do vegetal favorece a permeação do solventes nas células, possibilitando um maior contato do solvente com o soluto de interesse.

A mesma metodologia de extração e determinação de cafeína utilizada para o planejamento composto central, foi também utilizada para a quantificação da cafeína presente na casca *in natura*. No entanto, o rendimento obtido foi de 0,41% enquanto a literatura apresenta um teor de 1,3%. O baixo teor de cafeína quantificado pode ser explicado pela ausência de aquecimento da casca de café, o qual favorece enfraquecimento e/ou rompimento das células, liberando maior quantidade de cafeína, e mantém um elevado conteúdo úmido, que dilui este composto xantínico liberado no meio. Quanto a heterogeneidade da casca de café, segue a sugestão de controle desta matéria para esse fim, de extração de cafeína. O controle baseia-se no monitoramento das condições de plantio, da etapa de secagem e retirada da casca no processo de beneficiamento do café e do armazenamento desta matéria vegetal, a fim de mitigar algum risco que possa vir a influenciar nas cascas de café.

Este Capítulo discutiu as melhores condições de temperatura, tempo e granulometria na torra que maximizavam a extração da cafeína da casca do café. O Capítulo 6, trata da cristalização da cafeína extraída da casca do café na condição otimizada neste Capítulo e no Capítulo 4.

6. CRISTALIZAÇÃO DA CAFEÍNA EXTRAÍDA DA CASCA DO CAFÉ

6.1 - INTRODUÇÃO

A cafeína (1,3,7-trimetilxantina) é um derivado xantínico mundialmente conhecida e muito utilizada em bebidas e alimentos amplamente consumidos. As fontes naturais de cafeína incluem diferentes variedades de grãos de café (*Coffea canephora*, *Coffea arabica*), folhas de chá (*Camellia sinensis*), sementes de guaraná (*Paullinia cupana*), folhas de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) e grãos de cacau (*Theobroma cacao*). Apesar do chá ser a bebida mais consumida globalmente, o café é a principal fonte de cafeína no consumo diário, incluindo alimentos como bebidas leves e energéticas, chocolate, balas e doces, assim como alguns medicamentos, estimulantes, auxiliares de dieta, analgésicos e medicamentos para resfriados (TELLO; VIGUERA; CALVO, 2011).

A extração da cafeína a partir de fontes naturais é realizada de diversas maneiras. Dentre estas maneiras, a extração líquido-líquido, utilizando solventes orgânicos e água foi bastante utilizada industrialmente. Uma das características marcantes deste tipo de extração de cafeína, é a extração concomitante de outros compostos, como tanino, catequinas, resíduos e compostos flavorizantes (RAMALAKSHMI; RAGHAVAN, 1999).

Com o intuito de purificar a cafeína extraída, a cristalização é uma boa opção. De acordo com McCabe, Smith e Harriott (2007), a cristalização a partir de soluções é importante industrialmente, pois há uma infinidade de materiais comercializados na forma cristalina. Seu amplo uso tem uma base dupla: um cristal formado a partir de uma solução impura é puro (a menos que ocorram cristais mistos), e a cristalização proporciona um método prático de obter substâncias químicas puras em uma condição satisfatória para empacotamento e armazenamento.

Sendo assim, o objetivo geral deste capítulo é cristalizar a cafeína da casca do café e os objetivos específicos são: estudar a cinética de crescimento de cristais de cafeína extraída da casca do café, e caracterizar os cristais de cafeína obtidos em colorímetro e em espectroscopia no infravermelho.

6.2 - ESTADO DA ARTE

Há uma tradição no Laboratório de Cristalização da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia em trabalhar com cristalização de materiais extraídos de produtos agroindustriais.

Morais (2007), em sua dissertação de mestrado, estudou a cristalização do ácido cítrico extraído do suco de limões Tahiti. Os experimentos foram realizados em um cristalizador operando em batelada, com controles de agitação e temperatura. Foram analisadas as influências de três variáveis sobre a produção do ácido cítrico: grau de supersaturação, número de partículas de ácido cítrico compondo as sementes e velocidade de agitação. Os efeitos dessas variáveis e de suas interações foram analisados pela metodologia da superfície de resposta. As maiores influências foram exercidas pela supersaturação e pela velocidade de agitação. O autor também realizou um estudo cinético do crescimento dos cristais de ácido cítrico, que revelou que a taxa de crescimento calculada diminui ao longo do tempo de cristalização, provavelmente, pela diminuição da força motriz e pela dependência que a taxa de crescimento dos cristais tem em relação ao tamanho dos mesmos.

Malagoni (2010) trabalhou, em sua tese de doutorado, com o processo de cristalização do ácido cítrico comercial e proveniente do suco de limão Tahiti, em leito vibrado, a 55,0°C. O processo de cristalização do ácido cítrico comercial foi estudado em um cristalizador com um formato tronco-cônico, construído em aço inoxidável e encamisado, com um sistema de vibração constituído por dois discos perfurados. As variáveis independentes: número adimensional de vibração, supersaturação e população de sementes, foram estudadas através de um PCC. Nos ensaios preliminares com o ácido cítrico comercial, determinou-se o ponto de máxima produção de ácido através de uma otimização dos resultados experimentais. A cinética de crescimento dos cristais foi estudada usando a condição otimizada de intensidade de vibração, supersaturação e número de sementes. Verificou-se neste estudo, o comportamento da variável resposta (a relação massa de cristais por massa de sementes), a dimensão característica e a massa dos cristais em função do tempo de cristalização. O ácido cítrico presente no suco do limão Tahiti foi extraído, centrifugado e filtrado, a seguir, realizou-se a etapa de precipitação do citrato de cálcio à 60,0°C em um reator de vidro borossilicato. O citrato foi seco a 75,0°C por um período de 48 h e, então, realizou-se a reconstituição do ácido cítrico com ácido sulfúrico diluído. A solução de ácido cítrico obtida foi purificada com carvão ativo e concentrada até saturação. A etapa de cristalização ocorreu nas condições otimizadas de número adimensional de vibração, supersaturação e população de sementes. Os dados da

cinética de crescimento usando o ácido cítrico do limão Tahiti mostraram que em 2 h de cristalização, a dimensão característica dos cristais aumentou 49,5%, enquanto a massa aumentou cerca de 242,9% em relação às sementes.

E, por fim, Teixeira (2014) investigou a cristalização da lactose contida no soro de queijo. Para tal, o autor estudou a operação de cristalização isotérmica, em fase densa, de alfalactose monoidratada em soro de queijo, subproduto da indústria de laticínios. Inicialmente, para obtenção de parâmetros direcionadores iniciais foi realizado um planejamento composto central, utilizando lactose monoidratada comercial para preparo das soluções e sementes, em leito troncocônico vibrado e temperatura de operação de 50,0°C. Isto possibilitou um estudo das variáveis significativas na operação, construção de um modelo de previsão de respostas, análise de superfícies de resposta e seleção de um ponto de operação ótimo dentro da faixa experimental adotada e respostas associadas, que foram: aumento de massa percentual e diâmetro de Sauter. Visando avaliar a diminuição do diâmetro médio nos produtos da cristalização em relação às sementes, obtido no primeiro planejamento, foi proposto um segundo, com condições de processo similares, porém com sementes produzidas por resfriamento a 7°C, durante 24 h, para eliminar o efeito de micropartículas aderidas na superfície dos cristais da lactose comercial, que possivelmente influenciavam na cristalização. Para operação com soro de queijo foi realizado um estudo inicial para reduzir a quantidade de gorduras e proteínas presentes. O coagulante utilizado foi de origem orgânica, à base de tanino. A cristalização de lactose utilizando soro de leite concentrado e purificado foi realizada em condições similares à otimização realizada no planejamento composto central com sementes obtidas por resfriamento. As repostas indicaram crescimento cristalino das sementes adicionadas, mesmo na presença de interferentes e possíveis inibidores da cristalização. A taxa de crescimento também foi avaliada para a etapa.

6.3 - MATERIAL E MÉTODOS

6.3.1 – Processo de cristalização

A etapa de cristalização da cafeína extraída da casca do café, foi baseada, operacionalmente, no Planejamento Composto Central com semeadura específica, que operou com sementes produzidas por repetidas operações de aquecimento/resfriamento.

Considerou-se a solubilidade da cafeína extraída como sendo igual a sua solubilidade em água pura, mesmo sabendo que a presença de impurezas e demais interferentes em solução pode resultar em uma alteração da curva de solubilidade, para uma determinada faixa de temperatura.

6.3.2 – Preparo das soluções

Ao final de cada extração, discutida no Tópico 5.3.6 (Capítulo 5), a cafeína era armazenada em um recipiente hermeticamente fechado. Este procedimento era necessário, pois para a realização de um ensaio de cristalização eram realizados cerca de 15 procedimentos de extração. A Figura 6.1 mostra a cafeína recém- extraída e pronta para ser armazenada. Antes da realização dos experimentos de cristalização, a cafeína era mantida em estufa Medicate – modelo MD 1.3 a 65°C durante 24 horas.

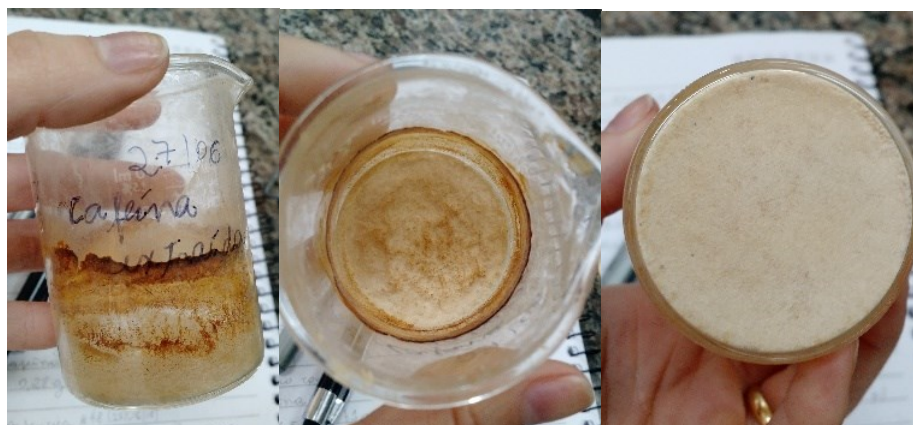


Figura 6.1 – Cafeína extraída por extração ácido-base.

Fonte – Autor (2019).

Assim que houvesse massa de cafeína suficiente para a realização de um ensaio de cristalização, a mesma era mantida em estufa, e em seguida doseada, a fim de se conhecer sua pureza. Toda a cafeína armazenada era homogeneizada e quarteada (mesmo procedimento realizado para as sementes e explicado no Tópico 4.3.4) . Em seguida, eram pesadas três amostras de 10 mg e diluídos em balões de 1000 mL. Então, a concentração da cafeína foi quantificada em um espectrofotômetro da marca Shimadzu, calibrado conforme Apêndice A.

Com a pureza da cafeína extraída, era possível quantificar a massa do composto a ser adicionado, considerando a supersaturação e a solubilidade da cafeína em água. A

solubilidade da cafeína em água foi determinada neste trabalho (Capítulo 3) e, considerou-se a mesma equação de solubilidade para a cafeína extraída, mesmo impura. Dessa forma, o procedimento para o preparo das soluções supersaturadas é o mesmo descrito no Tópico 4.3.5, levando-se em consideração a pureza da cafeína.

6.3.3 – Preparo das sementes

Os cristais utilizados como sementes na etapa de cristalização com cafeína extraída da casca do café foram obtidos da mesma forma similar à dos testes do PCC, ou seja, utilizaram-se, como sementes cristais de cafeína comercial que foram previamente cristalizados. A descrição completa do procedimento foi apresentada na Seção 4.3.4.

6.3.4 – Procedimento experimental

A etapa de cristalização da cafeína da casca do café foi realizada utilizando o cristalizador de vidro encamisado, iniciando à temperatura de 42,9°C e promovendo resfriamento controlado até atingir 20°C. O resfriamento foi promovido por um banho termostatzado da marca TECNAL, TE – 184.

O procedimento de cristalização iniciou-se com a inserção de $2,00 \times 10^{-3}$ L de solução de cafeína no cristalizador, que anteriormente estava sendo mantido na sua temperatura de saturação de 60°C com o auxílio de um banho termostatzado. Após um intervalo de 5 min, iniciou-se o resfriamento da solução até a temperatura de 42,9°C, utilizando o banho termostatzado.

Através de equação de regressão gerada por um planejamento composto central com sementeira específica e do programa *Statistica 7*, foi realizada a otimização operacional da etapa de cristalização cafeína comercial, para as respostas estudadas e faixa experimental utilizada, que apresentou as condições operacionais de grau de supersaturação, tempo de cristalização e agitação para a maximização das respostas. Essa condição otimizada operacionalmente foi utilizada em todos os experimentos de cristalização com cafeína extraída.

Assim que a temperatura de operação foi alcançada, foi realizada a sementeira de $9,76 \times 10^{-3}$ kg de sementes/kg de água, através de um orifício existente na tampa de vidro do cristalizador. A partir desse momento, iniciou-se a quantificação do tempo da etapa de cristalização.

Amostragens sucessivas foram realizadas após o processo de semeadura para determinação do tamanho médio dos cristais e massa durante a etapa de cristalização, sendo a primeira amostragem realizada no início da operação (tempo zero) de 1 mL. Esse procedimento foi repetido a cada 10 min, até o final do período de cristalização, realizando-se, nessa ocasião, a última amostragem. Em cada amostragem, foram retiradas duas alíquotas de 1 mL cada. Uma amostra foi diluída em balão de 1000 mL a fim de verificar a concentração, e a outra foi disposta em placa de petri, previamente pesada, a fim de quantificar a massa e verificar a dimensão dos cristais em microscópio óptico.

Na Figura 6.2, é mostrada a solução de cafeína da casca do café sendo cristalizada. Nesta imagem, é possível perceber pela cor que a solução contém impurezas.



Figura 6.2 – Cristalização da cafeína extraída.

Fonte – Autor (2019).

6.3.5 – Cinética de crescimento dos cristais de cafeína da casca do café

O cálculo da cinética de crescimento dos cristais seguiu o mesmo procedimento descrito na Seção 4.3.10.

6.3.6 – Caracterização dos cristais obtidos

a) Análise de cor dos cristais de cafeína

Os cristais de cafeína da casca de café advindos da cristalização, foram submetidos a uma análise de cor no colorímetro de refletância da marca Eoptis, modelo CLM-194. Este teste foi realizado no laboratório de Operações Unitárias da Universidade de Uberaba.

Uma amostra ideal para obter medições repetidas e precisas de cores com um colorímetro de refletância como o CLM-194 deve possuir as seguintes características

- uma superfície plana
- completamente opaco sem translucidez
- limpo e seco
- uniforme em toda a área medida
- grande o suficiente para cobrir a porta de amostra do instrumento
- sua cor não deve ser afetada pela luz (fotocrômica), umidade (higromocrômica) ou calor (termocrômica)
- representar adequadamente o material ou partes sob avaliação.

Se alguma dessas qualidades não estiver presente, a amostra deve ser a mais ideal possível para uma medição correta.

A amostra de cafeína foi posicionada no amostrador (indicado na Figura 6.3, como 13), conforme ilustra a Figura 6.3. O amostrador foi posicionado no ponto 1 do aparelho. Em seguida, a leitura foi realizada. O teste foi realizado em triplicada. Este teste também foi realizado com a cafeína comercial, com o intuito de comparação, a cor da cafeína comercial serviu como padrão.

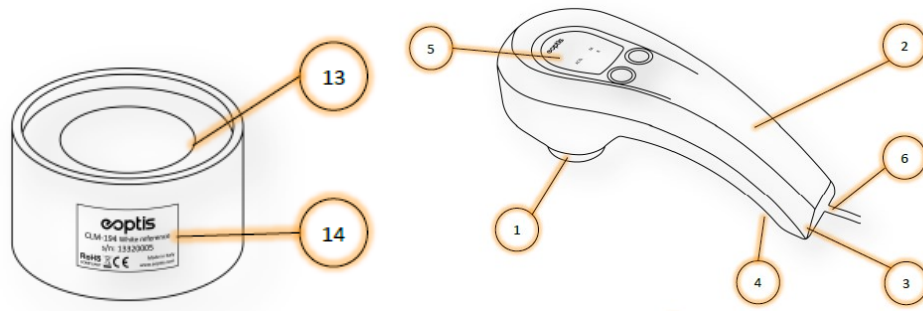


Figura 6.3 – Análise de cor no colorímetro Eoptis.

Fonte – User guide Eoptis CLM-194.

A análise dos testes foi feita no *software* CLM-196, do próprio equipamento. O *software* expressa a cor de forma objetiva através de números. Quando as cores são ordenadas, elas podem ser expressas em termos de tonalidade, luminosidade e saturação. Com a criação de escalas para esses atributos é possível expressar cores de forma precisa.

O espaço de cor $L^*a^*b^*$ foi desenvolvido a partir da teoria de cores opostas, na qual duas cores não podem ser verdes e vermelhas ao mesmo tempo, ou amarelas e azuis ao mesmo tempo. L^* indica a luminosidade, a^* é a coordenada cromática vermelho/verde ($+a$ indica vermelho e $-a$ indica verde) e, b^* é a coordenada cromática amarelo/azul ($+b$ indica amarelo e $-b$ indica azul).

O colorímetro mede a luz refletida da amostra em seu comprimento de onda ou em faixa específica. Ele então quantifica os dados espectrais para determinar as coordenadas de cor da amostra no espaço de cor $L^*a^*b^*$ e apresenta a informação em termos numéricos.

O equipamento é capaz de detectar pequenas diferenças de cor, mesmo quando duas cores parecem iguais para uma pessoa. Por isso é importante identificar as diferenças entre uma amostra do produto e o padrão, antes de se iniciar uma produção em alta escala.

As diferenças de cor são definidas pela comparação numérica entre a amostra e o padrão. Ela indica as diferenças absolutas nas coordenadas de cor entre a amostra e o padrão e são conhecidas como deltas (Δ). Os deltas para L^* (ΔL), a^* (Δa) e b^* (Δb) podem ser negativas (-) ou positivas (+). A diferença total, delta E (ΔE), todavia, é sempre positiva. Elas são expressas de acordo com a Equação (6.1):

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_0^*)^2 + (a_1^* - a_0^*)^2 + (b_1^* - b_0^*)^2} \quad (6.1)$$

na qual L_1^* , a_1^* e b_1^* são dados da amostra e L_0^* , a_0^* e b_0^* são dados do padrão. O ΔL indica a diferença em mais claro e mais escuro; Δa , a diferença em vermelho e verde; Δb , a diferença em amarelo e azul e por fim, ΔE , indica a diferença total de cor.

b) Análise de espectroscopia no infravermelho

O espectro infravermelho de moléculas pode ser comparado à impressão digital em humanos. Como cada tipo de ligação tem sua própria frequência natural de vibração e, como dois tipos idênticos de ligações em dois diferentes tipos compostos estão em ambientes diferentes, os padrões de absorção no infravermelho, ou espectro infravermelho, em duas moléculas de estruturas diferentes nunca são exatamente idênticos. Quando se compara os espectros infravermelhos de duas substâncias que se acredita serem a mesma, pode-se descobrir se elas são, de fato, idênticas. Se os espectros infravermelhos coincidirem pico a pico, ou seja, absorção a absorção, na maioria das vezes as duas substâncias serão idênticas (PAIVA et al., 2016).

Um outro uso do espectro infravermelho é fornecer a informação estrutural de uma molécula. As absorções de cada tipo de ligação (N – H, C – H, O – H, C – X, C = O, C – O, C – C, C = C, C \equiv C, C \equiv N, entre outros) são, em geral, encontradas apenas em certas regiões do infravermelho vibracional. Uma pequena faixa de absorção pode ser definida para cada tipo de ligação. Fora dessa faixa, as absorções, normalmente se devem a algum outro tipo de ligação (PAIVA et al., 2016). A Figura 6.4 traz um esquema de como as ligações são distribuídas no infravermelho vibracional.

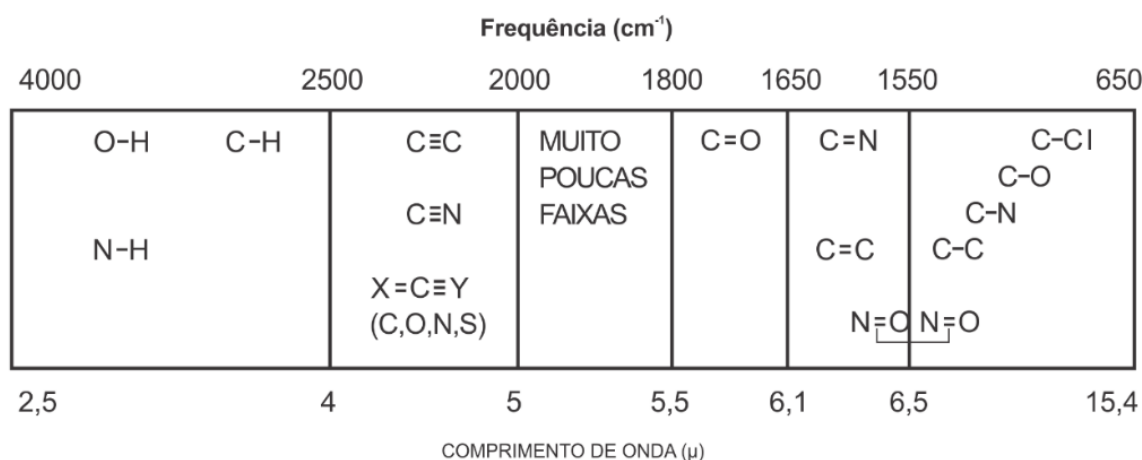


Figura 6.4 – Ligações distribuídas no infravermelho vibracional.

Fonte – Paiva et al. (2016).

Foram realizadas análises no espectro infravermelho da cafeína comercial (P.A.) e da cafeína extraída depois de cristalizada. O teste foi realizado com o objetivo de confirmar que o composto em questão é cafeína.

6.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.4.1 – Processo de cristalização da cafeína extraída

O planejamento composto central realizado para a cafeína comercial gerou um modelo de previsão. Este modelo foi utilizado para a otimização da etapa de cristalização de cafeína por resfriamento, para a resposta estudada e faixa experimental utilizada. O modelo previa uma máxima resposta para $S = 1,138$; $t = 95$ min e $A = 222$ rpm.

Porém ao realizar o primeiro ensaio para a cafeína extraída nesta condição otimizada, não houve cristalização. Provavelmente, a presença de impurezas na solução altera o processo de cristalização da cafeína.

Então, os experimentos de cristalização da cafeína extraída foram realizados com grau de supersaturação e agitação encontrados na otimização, mas o tempo utilizado foi de 180 min (3 h). Este tempo foi selecionado baseado no trabalho de Jiabin; Jingkang (2010) que determinaram o tempo de indução para a cristalização da cafeína em água em temperaturas de 30°C e 40°C e em supersaturações variando de 1 a 4. Os autores concluíram que quando a supersaturação é menor, maior o tempo de indução.

Esta condição, testada experimentalmente, apresentou produtividade média de $307,8\% \pm 3,12\%$. Todos os experimentos foram realizados nessa condição, que é definida como condição otimizada. Os experimentos foram realizados em duplicata.

A cafeína extraída apresentou pureza de $73\% \pm 3,1\%$, depois de cristalizada, a pureza obtida foi $88\% \pm 2,8\%$, um aumento de teor de aproximadamente 21%. Este resultado comprava a eficácia da operação de cristalização para se purificar substâncias. Na Figura 6.5, é mostrada a imagem dos cristais de cafeína obtidos.



Figura 6.5 – Cristais de cafeína da casca do café.

Fonte – Autor (2019).

6.4.2 – Cinética de crescimentos dos cristais da cafeína da casca do café

Os ensaios de cristalização da cafeína da casca do café foram realizados com o intuito de estudar e comparar esse processo com o que utilizava cafeína comercial no preparo das soluções.

Os experimentos de cristalização da cafeína extraída, com amostragens durante todo o processo, resultaram, em termos de massa e concentração, nos dados apresentados na Tabela 6.1.

Os resultados demonstraram um aumento da massa de cristais com o tempo de cristalização, aumento coerente fisicamente, pois desde o início do processo a operação foi conduzida dentro da zona metaestável. A operação se iniciou com semeadura, ocorreu o aumento de massa de cristais.

Tabela 6.1 – Massa dos cristais e concentração da cafeína durante a cristalização.

t (h)	$m_c \pm \sigma$ ($\cdot 10^6$ kg)	$C \pm \sigma$ (kg cafeína/ kg H ₂ O)
0,00	$0,0289 \pm 0,0031$	$0,0555 \pm 0,0000$
0,17	$0,0298 \pm 0,0006$	$0,0552 \pm 0,0000$
0,33	$0,0306 \pm 0,0002$	$0,0552 \pm 0,0000$
0,50	$0,0313 \pm 0,0014$	$0,0549 \pm 0,0000$
0,67	$0,0324 \pm 0,0008$	$0,0547 \pm 0,0000$
0,83	$0,0338 \pm 0,0003$	$0,0541 \pm 0,0000$
1,00	$0,0346 \pm 0,0011$	$0,0530 \pm 0,0000$
1,17	$0,0357 \pm 0,0005$	$0,0517 \pm 0,0000$
1,33	$0,0389 \pm 0,0005$	$0,0499 \pm 0,0000$
1,50	$0,0435 \pm 0,0007$	$0,0480 \pm 0,0000$
1,67	$0,0547 \pm 0,0010$	$0,0465 \pm 0,0000$
1,83	$0,0584 \pm 0,0003$	$0,0424 \pm 0,0000$
2,00	$0,0614 \pm 0,0007$	$0,0393 \pm 0,0000$
2,17	$0,0636 \pm 0,0022$	$0,0355 \pm 0,0007$
2,33	$0,0641 \pm 0,0015$	$0,0317 \pm 0,0000$
2,50	$0,0645 \pm 0,0004$	$0,0278 \pm 0,0000$
2,67	$0,0651 \pm 0,0003$	$0,0238 \pm 0,0000$
2,83	$0,0654 \pm 0,0009$	$0,0199 \pm 0,0000$
3,00	$0,0662 \pm 0,0006$	$0,0162 \pm 0,0001$

Fonte – Autor (2019).

Na Equação (6.2), consta o ajuste polinomial da massa em função do tempo e na Figura 6.6, é ilustrado o ajuste.

$$m_c = 0,028 + 0,033t - 0,093t^2 + 0,0995t^3 - 0,038t^4 + 0,005t^5 \quad r^2 = 0,9949 \quad (6.2)$$

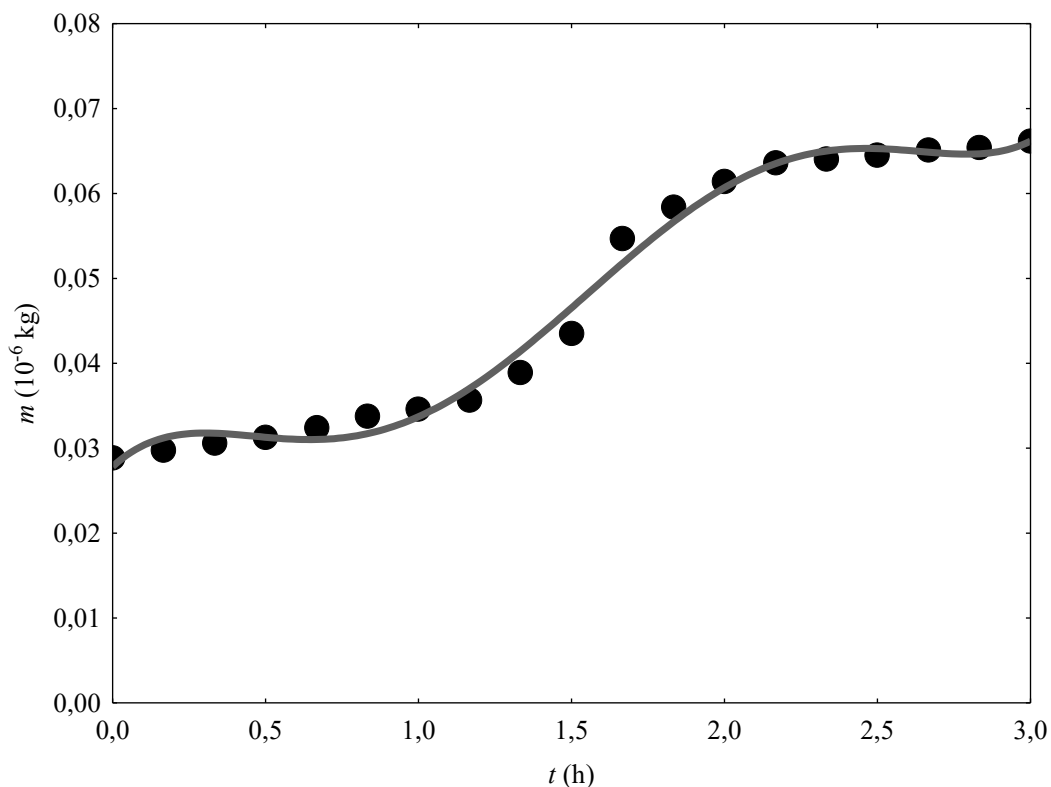


Figura 6.6 – Ajuste polinomial da massa dos cristais em função do tempo de cristalização.

Fonte – Autor (2019).

Também foi realizada a análise do tamanho médio de cristais (dimensão característica - L_c), que apresentaram os resultados mostrados na Tabela 6.2.

Os resultados de dimensão característica dos cristais apontam crescimento da fase cristalina presente na suspensão, assim como pequena estagnação no início da operação, já indicado nos resultados de crescimento mássico.

Segundo Teixeira (2014), a presença de interferentes apresenta-se como fator relevante no processo de cristalização. A presença deles em suspensão pode promover a nucleação a partir da geração de núcleos das moléculas de interferentes, o que pode explicar a diminuição no tamanho médio cristalino inicial.

Outro fator seria a solubilidade da cafeína em solução impura, que não é a mesma que em água pura, o que pode provocar uma diferenciação em relação ao comportamento com cafeína comercial, com nucleação primária aparente desde o início da etapa de cristalização.

Tabela 6.2 – Dados do tamanho médio dos cristais durante a cristalização.

t (h)	$L_c \pm \sigma (\cdot 10^3 \text{ m})$
0,00	$0,078 \pm 0,002$
0,17	$0,083 \pm 0,002$
0,33	$0,090 \pm 0,002$
0,50	$0,094 \pm 0,002$
0,67	$0,104 \pm 0,002$
0,83	$0,107 \pm 0,002$
1,00	$0,113 \pm 0,002$
1,17	$0,115 \pm 0,007$
1,33	$0,117 \pm 0,008$
1,50	$0,118 \pm 0,008$
1,67	$0,118 \pm 0,006$
1,83	$0,120 \pm 0,005$
2,00	$0,126 \pm 0,007$
2,17	$0,139 \pm 0,008$
2,33	$0,142 \pm 0,008$
2,50	$0,175 \pm 0,001$
2,67	$0,208 \pm 0,002$
2,83	$0,245 \pm 0,002$
3,00	$0,324 \pm 0,002$

Fonte – Autor (2019).

Resultados que relacionam a concentração das águas mães, medidas com o uso de um espectrofotômetro, com o diâmetro das partículas podem auxiliar no estudo e entendimento do fenômeno de cristalização da cafeína. A Figura 6.7 apresenta os dados de concentração da solução supersaturada de cafeína e da dimensão característica dos cristais em função do tempo de operação.

Nota-se que, ao início do processo, a solução continha maior quantidade de cafeína solubilizada. Ao longo da cristalização a concentração foi diminuindo, sendo simultaneamente observado um acréscimo no tamanho médio dos cristais amostrados, o que condiz com o esperado para processos de cristalização por resfriamento operados dentro da zona metaestável. Na Figura 6.8, são mostradas imagens de amostras retiradas nos tempos 0 e 3 h, ou seja, fotos das sementes e dos cristais obtidos. Nesta imagem, é nítido o crescimento dos cristais.

Para os experimentos, foram realizados ajustes dos dados da Tabela 6.2, para obtenção de uma equação de regressão polinomial da dimensão característica dos cristais

em função do tempo. Na Figura 6.9, é ilustrada essa forma de regressão para os testes de cristalização com a cafeína extraída da casca do café.

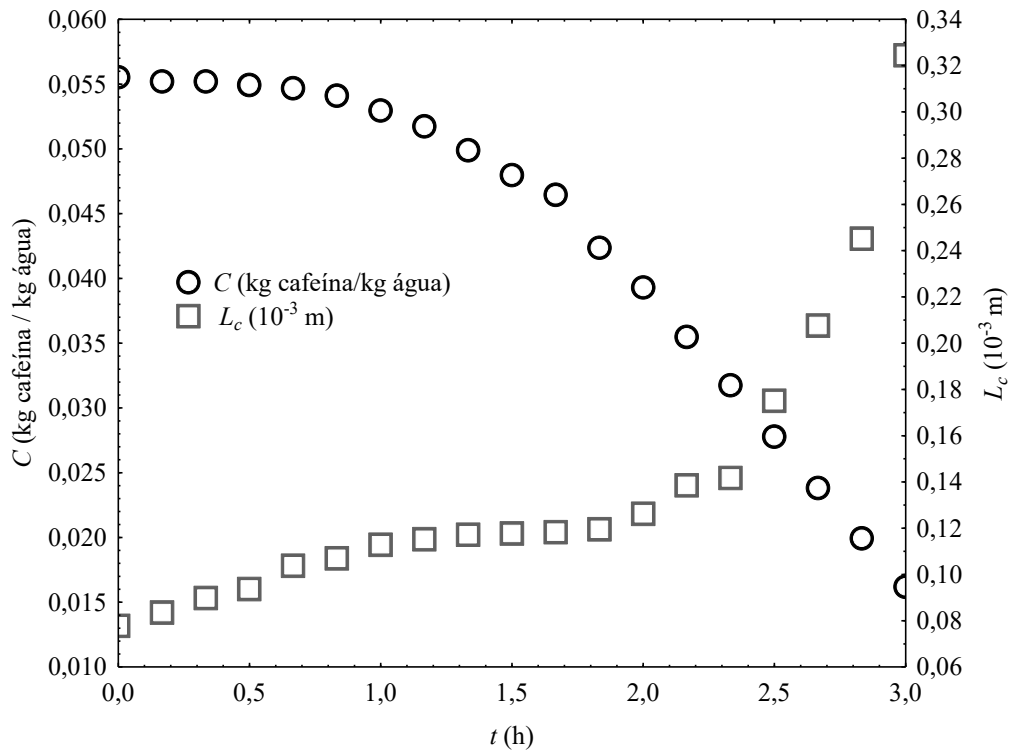


Figura 6.7 – Concentração da solução durante o processo de cristalização da cafeína extraída e dimensão característica dos cristais em função do tempo.

Fonte – Autor (2019).

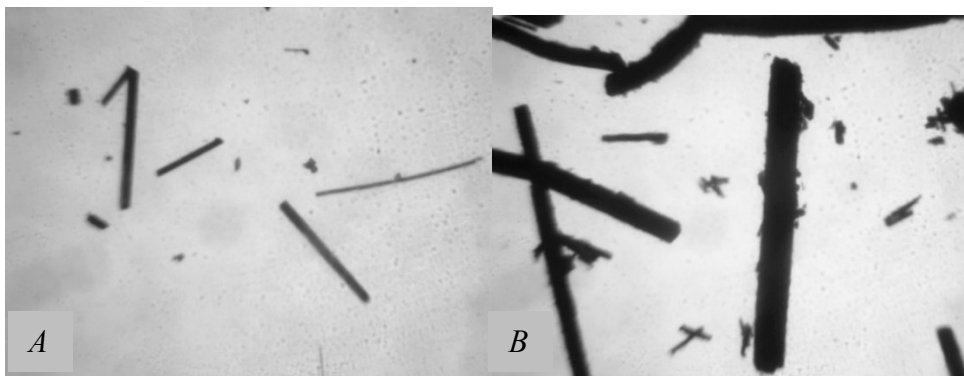


Figura 6.8 – Imagens dos cristais amostrados: a) sementes, tempo 0 h e, b) cristais obtidos, tempo 3 h.

Fonte – Autor (2019).

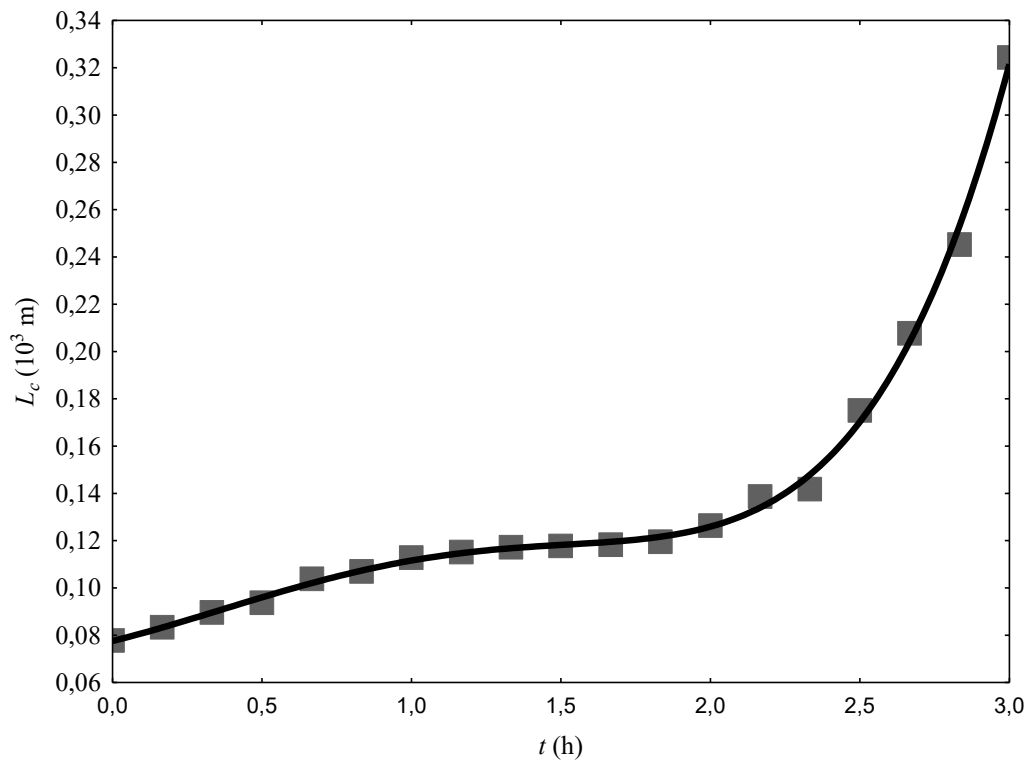


Figura 6.9 – Ajuste polinomial dos dados de dimensão característica (L_c) em função do tempo de cristalização.

Fonte – Autor (2019).

O ajuste da Figura 6.9 resultou na Equação (6.3) de regressão.

$$L_c = 0,078 + 0,031t + 0,020t^2 - 0,019t^3 - 0,002t^4 + 0,0025t^5 \quad r^2 = 0,9987 \quad (6.3)$$

Ao derivar a Equação (6.3) em função do tempo de cristalização, obteve-se a Equação (6.4), que representa a taxa de crescimento dos cristais aciculares de cafeína da casca do café. O comportamento da taxa de crescimento dos cristais ao longo da etapa de cristalização pode ser visualizado na Figura 6.10.

$$G = 0,031 + 0,040t - 0,057t^2 - 0,08t^3 + 0,0125t^4 \quad r^2 = 0,7028 \quad (6.4)$$

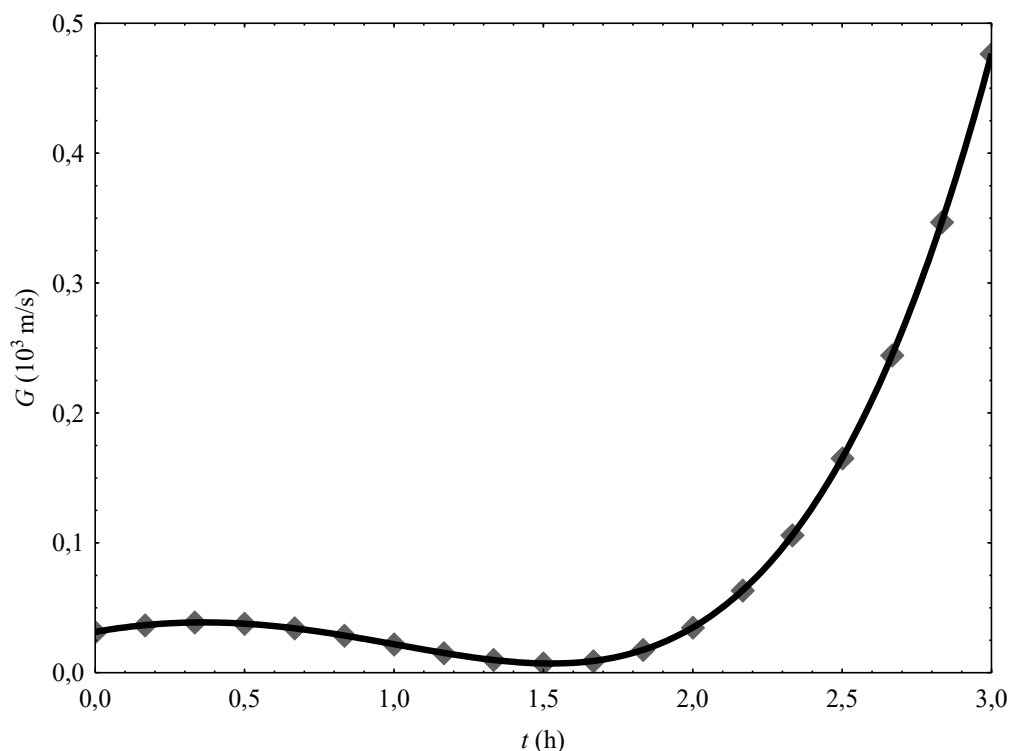


Figura 6.10 – Taxa de crescimento dos cristais de cafeína da casca de café em função do tempo.

Fonte – Autor (2019).

De posse da taxa de crescimento dos cristais, calculada pela Equação (6.4) foi obtido o coeficiente de transferência de massa (K_G) utilizando a Equação (4.8). Para tal, considerou-se a densidade da cafeína pura, 1230 kg.m^{-3} , e a diferença de concentração, entre a concentração da solução e a concentração saturada na temperatura de operação. A Tabela 6.3 exibe os resultados encontrados.

A partir da análise de imagens dos cristais amostrados durante toda a etapa de cristalização, foram colhidos dados de área projetada, conforme discutido no Capítulo 4, tópico 4.3.9. Com os resultados da área projetada calculou-se a área superficial das partículas em cada tempo amostrado. Utilizando os valores de área superficial e as Equações (4.10) e (4.11), calculou-se os fatores de forma volumétrico (α) e superficial (β). Substituindo-se α , β , G e K_G na Equação (4.12) encontrou-se a ordem cinética da cristalização, que neste caso, foi de 0,868. Vale ressaltar, que os fatores de forma volumétrico e superficial utilizados foram médias aritméticas, com valores de 0,99 e 1,95, respectivamente. Com a Equação (4.12), também foi possível calcular os valores teóricos da taxa de crescimento de partículas. Os valores encontrados estão dispostos na Tabela 6.4.

Os valores de G calculados e K_G estimados, possuem diferença ao longo do processo de cristalização, devido à influência hidrodinâmica durante a agitação. Segundo Mullin (2001), o tamanho do cristal interfere no fenômeno de transferência de massa do sistema. Quando a taxa de crescimento e ΔC apresentam valores diferentes durante a cristalização, K_G varia conforme a alteração do tamanho do cristal.

Tabela 6.3 – Taxa de crescimento e coeficiente de transferência de massa.

t (h)	ΔC (kg cafeína/ kg água)	$G = dL_c/dt$ ($\cdot 10^6$ m/s)	K_G (kg/m ² s)
0,00	0,0067	8,73	0,800
0,17	0,0067	10,20	0,934
0,33	0,0067	10,80	0,989
0,50	0,0066	10,50	0,975
0,67	0,0066	9,51	0,889
0,83	0,0065	7,97	0,752
1,00	0,0064	6,12	0,591
1,17	0,0062	4,25	0,419
1,33	0,0060	2,73	0,281
1,50	0,0058	2,00	0,213
1,67	0,0056	2,53	0,280
1,83	0,0051	4,88	0,594
2,00	0,0047	9,68	1,268
2,17	0,0042	17,60	2,590
2,33	0,0037	29,40	4,826
2,50	0,0033	45,90	8,604
2,67	0,0028	67,90	14,851
2,83	0,0023	96,40	25,429
3,00	0,0019	132,00	43,455

Fonte – Autor (2019).

A diferença entre a cristalização da cafeína comercial e da cafeína extraída está no tempo de cristalização. A cafeína extraída, devido a presença de impurezas na solução, demora mais para cristalizar, ou seja, o tempo de indução é maior.

Outra diferença marcante é a dimensão característica dos cristais. Na cristalização da cafeína comercial, os cristais diminuíram em relação as sementes, o que, provavelmente se deve a quebras durante a operação. Na cristalização da cafeína extraída, trabalhando na mesma agitação e na presença de impurezas, os cristais cresceram.

Tabela 6.4 – Valores das taxas de crescimento teóricos.

t (h)	α	β	$G (\cdot 10^6 \text{ m/s})$
0,00	1,00	1,94	8,73
0,17	1,01	2,20	10,20
0,33	0,98	2,02	10,80
0,50	0,98	1,91	10,50
0,67	1,00	1,56	9,51
0,83	0,99	1,50	7,97
1,00	0,97	1,40	6,12
1,17	1,00	1,47	4,25
1,33	1,00	1,52	2,73
1,50	0,99	1,63	2,00
1,67	1,00	1,72	2,53
1,83	1,00	2,00	4,88
2,00	1,00	1,79	9,68
2,17	0,98	2,05	17,60
2,33	0,97	2,11	29,40
2,50	0,97	1,59	45,90
2,67	0,95	3,53	67,90
2,83	0,98	2,95	96,40
3,00	0,99	2,19	132,00

Fonte – Autor (2019).

6.4.3 – Caracterização dos cristais obtidos

a) Análise de cor dos cristais de cafeína

Os dados obtidos de luminosidade e coordenadas cromáticas da cafeína comercial (PA – Sigma) e dos cristais de cafeína extraída estão dispostos na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 – Resultados das análises de cor.

<i>Amostra</i>	L^*	a^*	b^*
Padrão - cafeína comercial	98,140	-0,680	2,11
Cafeína cristalizada - amostra 1	85,900	0,840	18,03
Cafeína cristalizada - amostra 2	85,890	0,840	18,01

Fonte – Autor (2019).

Os resultados da Tabela 6.5 mostram discrepância entre, a luminosidade e as coordenadas de cores para as amostras e o padrão. Substituindo estes valores na Equação (6.1), a diferença total média de cor, ΔE , foi de $20,134 \pm 0,005$. A Figura 6.11 ilustra as

cores encontradas pelo colorímetro para as amostras analisadas e para a cafeína comercial utilizada como padrão.



Figura 6.11 – Análise de cor.

Fonte – Autor (2019).

A cafeína obtida não atingiu a cor branca padrão do produto, devendo ser submetida a uma recristalização para reduzir a cor e aumentar o teor de pureza.

b) Análise de espectroscopia no infravermelho

Os cristais de cafeína obtidos e a cafeína comercial foram submetidos a análise no espectro infravermelho com o objetivo de corroborar o teor encontrado por meio de teste em espectrofotômetro. O resultado está plotado no gráfico da Figura 6.12.

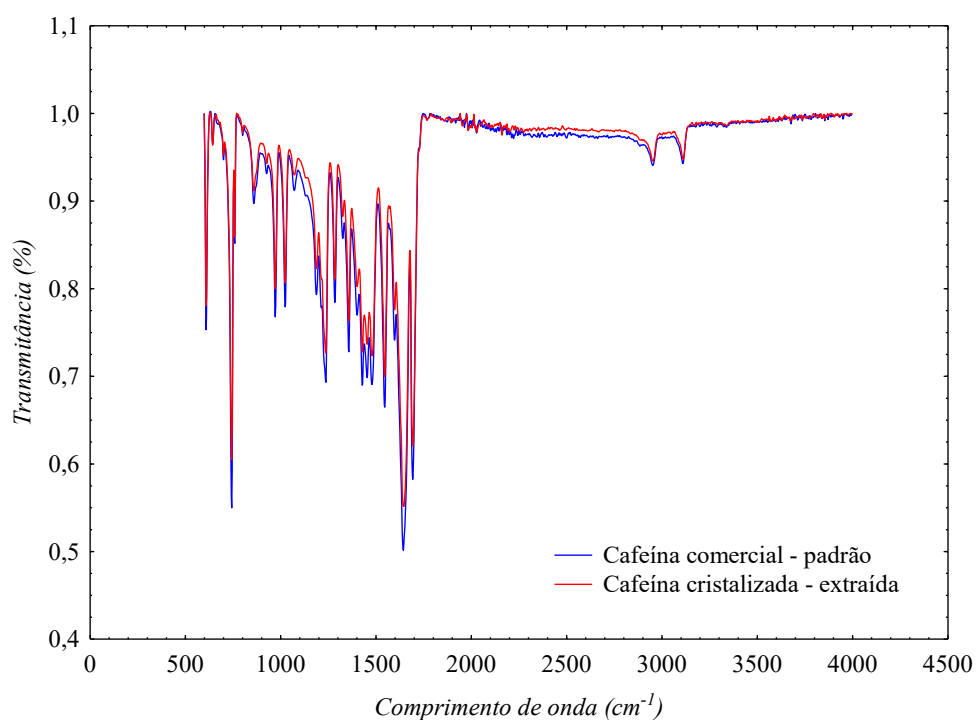


Figura 6.12 – Resultado espectro infravermelho.

Fonte – Autor (2019).

O resultado mostra que há excelente concordância sobre os comprimentos de onda das bandas específicas de ambos os espectros. A similaridade das formas dos espectros pode ser justificada pela comparação visual dos espectros mostrados na Figura 6.12. As três principais bandas espectrais foram identificadas nas análises. A região de 1240 a 1290 cm^{-1} , que representa ligações C – N, a região de 1480 – 1560 cm^{-1} , que indica ligações C = C e a região 1650 a 1710 cm^{-1} , que representa ligações C = O (PAIVA et al., 2016).

6.5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

A etapa de cristalização da cafeína extraída da casca do café foi investigada. A operação aconteceu com supersaturação de $S = 1,138$, agitação de 222 rpm e $t = 3$ h. O que acarretou média de 307% de produtividade.

A utilização da cristalização como uma operação de purificação foi confirmada, já que a pureza da cafeína foi elevada em 21%, passando de 73%, quando extraída, para 88% depois de cristalizada.

O estudo cinético indicou que a massa e a dimensão característica dos cristais aumentam em função do tempo de cristalização, resultado coerente fenomenologicamente, já que se operou dentro da região metaestável. O ajuste aos modelos cinéticos apresenta baixos desvios médios e coeficientes de correlação quadráticos próximos a um.

Os ensaios de caracterização da cafeína cristalizada indicaram o alto teor de pureza do produto, mas em relação a cor, ainda se afasta da cafeína comercial, sendo necessário mais uma operação de cristalização ou de purificação dos cristais.

7 – CONCLUSÃO E SUGESTÕES

7.1 - CONCLUSÃO

Dos resultados obtidos na presente tese, conclui-se que:

a) Solubilidade da cafeína em água:

- Os ensaios de solubilidade de cafeína em água realizados produziram resultados em conformidade com dados já reportados na literatura, demonstrando a eficiência da unidade experimental. Os dados experimentais ditam que a solubilidade da cafeína aumenta com o aumento da temperatura, mas mesmo assim, a solubilidade da cafeína em água é considerada moderada.
- A Equação de Van't Hoff foi utilizada para ajustar os dados experimentais em função da temperatura e obtiveram-se resultados condizentes, com baixos desvios e coeficiente de correlação quadrático próximo a um.
- A modelagem do equilíbrio sólido-líquido foi realizada utilizando-se o modelo de Wilson baseado em cálculo do coeficiente de atividade. A modelagem correlacionou os dados experimentais com precisão, apresentando valores de desvios baixos e alto coeficiente de correlação quadrático.

b) Cristalização da cafeína comercial:

- Os ensaios preliminares no cristalizador de vidro foram importantes, pois evidenciaram uma relação máxima de sementes por volume de soluto, que mantinha a fluidização dentro do equipamento, de $9,76 \times 10^{-3}$ kg de sementes/kg de água.
- No PCC realizado, o rendimento máximo alcançado foi de 349,2% e o mínimo de 185,4%. Verificou-se que a agitação exerceu a maior influência sobre o rendimento da cristalização, seguida pela supersaturação e com menor importância o tempo de cristalização. Elas representaram efeito significativo (negativo) no processo de cristalização, principalmente em sua forma quadrática.
- O modelo de previsão obtido no PCC foi utilizado para determinar a região de máxima eficiência da operação de cristalização da cafeína. A condição predita pela otimização, testada experimentalmente, apresentou

produtividade média próxima à predita pelo modelo, com desvios da ordem de 5,9% em relação aos valores preditos.

- A cinética de cristalização indicou que a massa dos cristais aumenta em função do tempo de operação, ao passo que a dimensão característica dos cristais diminui. Isso se deve, provavelmente, à geometria acicular da cafeína, que é mais propícia à quebra durante a operação de cristalização. Os ajustes aos modelos cinéticos foram precisos com desvios baixos quando comparados aos dados experimentais.

c) Extração da cafeína da casca do café:

- Foi realizado um PCC para selecionar a temperatura e o tempo ideal de torra da casca do café que maximizava a extração de cafeína. Com os testes, extraiu-se o valor máximo de 53,84% da cafeína contida na casca em extração única.
- Com os resultados do PCC, utilizando o modelo de previsão, encontrou-se o ponto ótimo de operação: torrar a casca a 147,6°C durante 5 min 33 s, prevendo extração de 54,30%. Esta condição testada experimentalmente, extraiu 43,08% da cafeína presente na casca do café.
- A análise da superfície de resposta da modelagem da etapa de extração, mostra que quanto menor for a temperatura e o tempo, maior será a quantidade de cafeína extraída. Esta máxima é validada pelo estudo dos perfis de temperatura nas cinco condições temporais de torra que demonstra que quanto menor for o tempo de torrefação e a variação crescente da temperatura ao longo do tempo, maior será o teor de cafeína extraída.
- A condição ótima também contribuiu para a análise de cafeína extraída em diferentes granulometrias, da qual pode-se constatar que quanto menor for o diâmetro da casca de café, maior será a quantidade de cafeína extraída.
- O teor de cafeína presente na casca *in natura* também foi verificado. O rendimento obtido foi de 0,41%, enquanto a literatura apresenta um teor de 1,3%. O baixo teor de cafeína quantificado pode ser explicado pela ausência de aquecimento da casca de café. O aquecimento do vegetal

favorece o enfraquecimento e/ou rompimento das células, liberando maior quantidade de cafeína.

d) Cristalização da cafeína da casca do café:

- A cafeína extraída foi cristalizada utilizando supersaturação de $S = 1,138$, $t = 180$ min (3 h) e agitação de 222 rpm. O rendimento obtido foi de $307,8\% \pm 3,12\%$.
- O teor de pureza do composto também foi investigado. Antes da cristalização a cafeína apresentava teor de $73\% \pm 3,1\%$, depois de cristalizada, a pureza obtida foi $88\% \pm 2,8\%$, um aumento de teor de aproximadamente 21%.
- A cinética de cristalização indicou que a massa e a dimensão característica dos cristais aumentam em função do tempo de cristalização. A concentração da solução diminui com a operação. Este resultado foi coerente fisicamente, pois a cristalização aconteceu dentro da zona metaestável.
- Os testes de caracterização dos cristais obtidos comprovaram o alto teor de pureza da cafeína, mas ao mesmo tempo, sugerem que o produto deve ser purificado para atingir a cor clara padrão do composto.

7.2 – Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestões para trabalhos futuros, pode-se citar:

- Analisar o que é extraído com a cafeína e como essas impurezas interferem na etapa de cristalização.
- Testar a recristalização como forma de atingir a cor padrão da cafeína.
- Avaliar melhores métodos de separação dos cristais das águas mães ao final da operação de cristalização.
- Estudar a cristalização por resfriamento de outros compostos orgânicos nesta mesma unidade experimental.

REFERÊNCIAS

- ABIC, **Associação Brasileira da Indústria de Café**. História. 2006. Disponível em: <<http://abic.com.br/cafe-com/historia/>>. Acesso em: 12 maio 2018.
- 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.
- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Farmacopeia Brasileira Volume 1**. 5 ed. Brasília, 2010.
- AZEVEDO, Alvara Bandeira Antunes de. **Extração e recuperação dos princípios ativos do café utilizando fluido supercrítico**. 2005. 224 f. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2005.
- 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 - ES, p. 818-825, 2001.
- BERNARDO, A. **Determinação da cinética de cristalização em diferentes escalas visando o projeto de cristalizador em batelada utilizando o sistema monopentaeritritol-água como modelo**. 2007. 194 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, São Carlos, 2007.
- BONNAFOUS, L.; SILVA, A. F. S.; CARNIELO, D.; TRAVIZAN, L.; REZENDE, L. C.; VASCONCELOS, V. B.; CRUZ, S. H.; VIEIRA, T. M. F. S. Grafé: vinho fortificado produzido à base de polpa de café. In: **Anais do Simpósio Latino Americano de Ciências de Alimentos**, Campinas – SP, p. 1 – 18, 2015.
- BRAATZ, R.D.; FUJIWARA, M.; MA, D.L.; TOGKALIDOU, T. Simulation and new sensor technologies for industrial crystallization: A review. **International Journal of Modern Physics B**, v. 16, n.1 e 2, p. 346-353, 2002. <https://doi.org/10.1142/S0217979202009858>
- BRAND, D.; PANDEY, A.; ROUSSOS, S.; SOCCOL, C.R. Biological detoxification of coffe husk by filamentous fungi using a solid state fermentetion system. **Enzime and Microbial Tecnology**, v. 27, p.127-133, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(00\)00186-1](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(00)00186-1)

- BRUN, G. W. **Processo de produção de erva mate descafeinada e de micro/nanopartículas de cafeína usando dióxido de carbono supercrítico**. 2012. 118 p. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- BRUN, G. W.; MRTÍN, A.; CASSEL, E.; VARGAS, R. M. F.; COCERO, M. J. Crystallization of caffeine by supercritical antissolvent (SAS) process: analysis of process parameters and control of polymorphism. **Crystal Growth and Design**. v. 12. p. 1943 – 1951, 2012. <https://doi.org/10.1021/cg2016758>
- BUSTAMANTE, P.; NAVARRO, J.; ROMERO, S.; ESCALERA, B. Thermodynamic origin of the solubility profile of drugs showing one or two maxima against the polarity of aqueous and nonaqueous mixtures: niflumic acid and caffeine. **Journal of Pharmaceutical Sciences**. v. 91, n. 3, p. 1 - 10, 2002. <https://doi.org/10.1002/jps.10076>
- CASTRO, C. C. **Estudo numérico - experimental da etapa de cristalização do ácido cítrico**. 2016. 126 f. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Uberlândia - Faculdade de Engenharia Química, Uberlândia, 2016.
- CESARO, A.; STAREC, G. Thermodynamic properties of caffeine crystals forms. **Journal of Physical Chemistry**. v.84. p. 1345-1346, 1980. <https://doi.org/10.1021/j100448a011>
- CHAVES, J. C. D.; MIYAZAWA, M.; BLOCH, M. F. M.; YAMAKAMI, J. K. Estimativa do teor da cafeína das 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. <https://doi.org/10.4025/actasciagron.v26i3.1819>
- COSTA, A. F. **Farmacognosia**. Volume 2. Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 1978.
- COSTA, C. B. B. **Modelagem detalhada e otimização de processos de cristalização**. 2006. 171 f. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2006.
- COSTA, C. B. B.; GIULIETTI, M. **Introdução à cristalização: princípios e aplicações**. Ed. Edufscar, 91 p. 2010.
- CRESTANI, Carlos Eduardo. **Cristalização da sacarose: estudos experimentais, modelagem matemática e influência de impurezas**. 2016. 298 f. Tese de

- Doutorado. Universidade Federal de São Carlos - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, São Carlos, 2016.
- EDDLESTON, M. D.; JONES, W. Formation of tubular crystals of pharmaceutical compounds. **American Chemical Society**. v. 10. p. 365 - 370, 2010. <https://doi.org/10.1021/cg900969n>
- EDWARDS, H. G. M.; LAWSON, E.; MATAS, M.; SHIELDS, L.; YORK, P. Metamorphosis of caffeine hydrate and anhydrous caffeine. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions**. v.2. p. 1985 - 1990, 1997. <https://doi.org/10.1039/a702041d>
- EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Produção mundial de café cresceu de 124 milhões para 159 milhões de sacas na última década**. 29 ago. 2017. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/26234229/producao-mundial-de-cafe-cresceu-de-124-milhoes-para-159-milhoes-de-sacas-na-ultima-decada>>. Acesso em: 05 set. 2018.
- EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Diversas utilidades da casca de café**. 2002. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/704891/diversas-utilidades-da-casca-de-cafe>>. Acesso em: 05 set. 2018.
- FERNANDES, G. **Extração e Purificação de cafeína da casca de café**. 2007. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- FINZER, J. R. D.; MALAGONI, R. A. Cristalização. In: TADINI, C. C.; TELIS, V. R. N.; MEIRELLES, A. J. A.; PESSOA FILHO, P. A. **Operações unitárias na indústria de alimentos**. LTC: Rio de Janeiro - RJ. p. 301 - 347, 2016.
- FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Principles of unit operations**. John Wiley & Sons, 1980, 670p.
- FUJIWARA, M.; NAGY, Z. K.; CHEW, J. W.; BRAATZ, R. D. First-principles and direct design approaches for the control of pharmaceutical crystallization. **Journal of Process Control**. v. 15. p. 493 - 504, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2004.08.003>
- 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.
<https://doi.org/10.1590/S1516-35982000000200033>
- GILLON, A. L.; STEELE, G.; NAGY, Z. K.; MAKWANA, N.; RIELLY, C. D. PAT investigations into the crystallization of caffeine. In: 13 th BIWIC - **International Workshop on Industrial Crystallization**, 2006, Delft - Netherlands. Imprint: Delft University Press, 2006.
- GRIESSER, U. J.; BURGER, A. The effect of water vapor pressure on desolvation kinetics of caffeine 4/5-hydrate. **Int.J. Pharm.** v.120. p. 83 - 93, 1995.
[https://doi.org/10.1016/0378-5173\(94\)00416-3](https://doi.org/10.1016/0378-5173(94)00416-3)
- HARISSON, R. G.; TODD, P.; RUDGE, S. R.; PETRIDES, D. P. **Bioseparations science and engineering**. 1 ed. New York: Oxford University Press, 2003. 406 p.
- HÉDOX, A.; PACCOU, L.; DEROLLEZ, P.; GUINET, Y. Dehydration mechanism of caffeine hydrate and structural description of driven metastable anhydrides analyzed by micro Raman spectroscopy. **International Journal of Pharmaceutics**. v. 486, p. 331 - 338, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2015.04.001>
- IAL, Instituto Adolfo Lutz. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 4. ed. São Paulo: IMESP, 2008.
- ICO, **International Coffee Organization**. Dados históricos. Disponível em: <http://www.ico.org/pt/new_historical_p.asp?section=Estat%EDstica>. Acesso em: 12 maio 2018.
- JIABIN, H.; JINGKANG, W. Caffeine crystallization induction time measurements using laser scattering technique and correlation to surface tension in water and ethanol. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. v. 18. p. 767 - 769, 2010.
[https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(09\)60127-0](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(09)60127-0)
- JONES, A.G. **Crystallization Process Systems**, 1. Ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 341p. 2002. <https://doi.org/10.1016/B978-075065520-0/50010-9>
- KOPACK, U. **Extração de cafeína da planta do guaraná (Paullinia cupana) com dióxido de carbono supercrítico e co-solventes**. 2003. 237 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2003.
- LEITÃO, R. A.; PAIVA, P. C. A.; REZENDE, C. A. P. Valor nutritivo da casca de café (cofeia arábica) tratada com hidróxido de sódio e/ou uréia suplementada com feno de alfafa. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 35, n. 1, p. 31-36, 2005.

- MAIA, G. D. **Contribuição ao estudo termodinâmico das soluções de ácido acetilsalicílico**. 2007. 159 p. Tese de Doutorado. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- MALAGONI, R. A. **Cristalização do ácido cítrico em leite vibrado**. 2010. 297 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Uberlândia - Faculdade de Engenharia Química, Uberlândia, 2010.
- MALAGONI, R. A. **Determinação experimental da solubilidade de orgânicos em água**. 2006. 121 p. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.
- MANTELATTO, P. E. **Estudo do processo de cristalização de soluções impuras de sacarose de cana de açúcar por resfriamento**. 2005. 272 p. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2005.
- MANTILLA, Hernán, Dario Rojas. **Estudo da cristalização da sacarose com adição de antissolvente**. 2013. 177 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, São Carlos, 2013.
- MARIA, C. A. B. de; MOREIRA, R. F. A. Cafeína: revisão sobre métodos de análise. **Quim. Nova**, Vol. 30, n. 1, 99 - 105, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000100021>
- MARTINS, A. L. **História do café**. São Paulo: Contexto, 2008.
- MATIELO, J. B. SANTINATTO, R. SILVA, O. A. Aguardente e álcool da casca de café. **Engenheiros Agrônômicos do IBC**. Maio, 1981. Disponível em: <http://www.santinatocafes.com/bs.content//Artigos/ARTIGOS/9CONGRESSO/AGUARDENTE_E_ALCOOL_DA_CASCA_DE_CAFE.pdf>. Acesso em: 05 set. 2017.
- MAZZAFERA, P.; CARVALHO, A. **A cafeína do café**. Campinas: IAC, Documentos IAC, 1991, 25 p.
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Operaciones unitarias en ingeniería química**. 7ª ed. McGraw Hill Interamericana, 2007, 1211p.
- MERHEB, G. A. **Estudo do processos de cristalização de sacarose a partir de soluções provenientes de cana-de-açúcar por resfriamento controlado**. 2009. 165 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, São Carlos, 2009.

- MERHEB, G. A. **Influência da contaminação combinada de dextrana e amido na cristalização do açúcar**. 2014. 300 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, São Carlos, 2014.
- MONTGOMERY, D.C.; CALADO, V. **Planejamento de Experimentos Usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003.
- MORAIS, A. C. **Cristalização do ácido cítrico: otimização operacional**. 2007. 110 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia - Faculdade de Engenharia Química, Uberlândia, 2007.
- MULLIN, J. W. **Crystallization**. 4 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001. 594p.
- MYERSON, A. S. **Handbook of industrial crystallization**. 2º edition, Butterworth Heinemann, 2002.
- MYERSON, A. S.; GINDER, R. Crystals, crystal growth and nucleation. In: MYERSON, A. S. (Ed), **Handbook of Industrial Crystallization**, Boston: Butterworth-Heinemann, 1993, p. 33-65. <https://doi.org/10.1016/B978-075067012-8/50004-5>
- NAGY, Z. K.; GILLON, A. L.; STEELE, G.; MAKWANA, M.; RIELLY, C. D. Using process analytical technology for in situ monitoring of the polymorphic transformation of organic compounds. **8th International IFAC Symposium on Dynamics and Control of Process Systems**. Cacún, Mexico, 2007. Preprints. v.3. June 6-8, 2007.
- NÝVLT, J.; HOSTOMSKY, J.; GIULIETTI, M. **Cristalização**. Brasil: EdUFSCar/IPT, 2001. 160 p.
- OLIVEIRA, M. L. N. **Estudo experimental das solubilidades de alguns ácidos em misturas hidro alcoólicas**. 2009. 380 p. Tese de doutorado. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.
- PANDEY, A. SOCCOL, C. R. NIGAM, P. 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. [https://doi.org/10.1016/S1369-703X\(00\)00084-X](https://doi.org/10.1016/S1369-703X(00)00084-X)
- PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. 5ª ed. Cengage Learning, 2016, 708 p.
- PIRES, R. F. **Contribuição ao estudo do comportamento da solubilidade dos ácidos bóricos, benzoico e salicílico em misturas eletrolíticas**. 2011. 202 p. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

- QUINTINO, D. B. **Otimização operacional do processo de cristalização da sacarose em leite vibrado**. 2014. 96 f. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Uberlândia - Faculdade de Engenharia Química, Uberlândia, 2014.
- RAMALAKSHMI, K.; RAGHAVAN, B. Caffeine in coffee: its removal. Why and how? **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. v. 39 n° 5. p. 441 - 456, 1999. <https://doi.org/10.1080/10408699991279231>
- RAWLINGS, J. B.; MILLER, S. M.; WITKOWSKI, W. R. Model Identification and control of solution crystallization process: A review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 7, p. 1275-1296, 1993. <https://doi.org/10.1021/ic00019a002>
- RAWLINGS, J. B.; SLINK, C. W.; MILLER, S. M. Control of crystallization processes. In: Myerson, A.S. (Ed.), **Handbook of Industrial Crystallization**, Second ed., pp. 201-230, 2001. <https://doi.org/10.1016/B978-075067012-8/50011-2>
- SALDAÑA, M. D. A.; MOHAMED, R. S.; MAZZAFERA, P. Supercritical carbon dioxide extraction of methylxanthines from mate tea leaves. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 17, n.3, p. 251-259, 2000. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322000000300001>
- 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. <https://doi.org/10.1021/jf020128v>
- SANTOS, A. L. **Caracterização da morfologia e da distribuição de tamanhos de partículas pelo método de microscopia ótica como contribuição ao estudo de processo de cristalização**. 2007. 90 f. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 2007.
- SFREDO, M. A. **Estudo na dispersão da secagem de frutos de café em secador de bandejas vibradas**. 2006. p. 11. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- SFREDO, M. A.; FINZER, J. R. D. In: STEFFENS, J.; BACKES, G. T.; VALDUGA, A. T. **Processos tecnológicos, biotecnológicos e engenharia de processos em alimentos**. Edifapes, Erechim - RS, 2014.
- SHALMASHI, A.; GOLMOHAMMAD, F. Solubility of caffeine in water, ethyl acetate, ethanol, carbon tetrachloride, methanol, chloroform, dichloromethane, and acetone

- between 298 and 323 K. **Latin American Applied Research**. v. 40, n. 3, p. 283 - 285, 2010.
- SILVA, A. P. **Determinação da solubilidade do fertilizante ureia em solventes puros e em misturas hidroalcoólicas**. 2015. 140 p. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.
- SILVA, T. T.; CAPUCI, A. P. S. Produção de vinho e aguardente a partir da casca do café. In: I EDEPA - **Encontro de Desenvolvimento de Processos Agroindustriais**, 2017. Uberaba - MG. Anais do I EDEPA, 2017.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 626 p
- SOCOL, C. R. Resíduo de café: um substrato promissor para a produção industrial de bioprodutos com alto valor agregado. In: I SPCB - **Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil**, 2000. Poços de Caldas – MG. Anais de I SPCB, 2000.
- 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. <https://doi.org/10.1590/S1516-35982004000800030>
- TAUNAY, A. D. E. **História do café no Brasil. v. 1: No Brasil colonial**. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Letras, 1939. p. 33 - 99.
- TAVARE, N. S. **Industrial Crystallization, process simulation analysis and design**. Plenum Press, New York, 1995.
- TEIXEIRA, G. A. **Cristalização em leite vibrado: uso de soro de queijo purificado na separação de lactose**. 2014. 272 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Uberlândia - Faculdade de Engenharia Química, Uberlândia, 2014.
- TELLO, J.; VIGUERA, M.; CALVO, L. Extraction of caffeine from robusta coffee (*Coffea canephora* var. Robusta) husks using supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 59. p. 53 - 60, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.07.018>
- TUNG, H. H.; PAUL, E. L.; MIDLER, M.; McCAULEY, J. A. **Crystallization of organic compounds: an industrial perspective**. John Wiley & Sons, 2009, 615p. <https://doi.org/10.1002/9780470447796>
- 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.

- 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.
- VUONG, Q. V.; GOLDING, J. B.; NGUYEN, M. H.; ROACH, P. D. Preparation of decaffeinated and high caffeine powders from green tea. **Powder Technology**. v. 233. p. 169 - 175, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.09.002>
- YOSHIDA, L. M. **Extração de solúveis da casca de café torrada**. 2005. 198 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- ZHOU, L.; WANG, Z.; ZHANG, M.; GUO, M.; XU, S.; YIN, Q. Determination of metastable zone and induction time of analgin for cooling crystallization. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. v. 25. n. 3. p. 313 - 318, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.05.046>

APÊNDICE A – CALIBRAÇÃO DOS TERMOPARES

Com o intuito de se determinar a equação de calibração do termopar da marca Full Gauge e modelo TIC-17 RGT com variação de temperatura de $0,1^{\circ}\text{C}$ foi montado um aparato experimental.

O aparato experimental consistiu de um banho termostático da marca Tecnal, modelo TE-184, um termômetro da Incoterm modelo 5097 escala de -10 a 100°C com variação decimal de $0,1^{\circ}\text{C}$, um termopar acoplados a indicador digital da marca Full Gauge, modelo TIC-17 RGT. O termômetro e o termopar foram fixados a um suporte com garras e introduzidos dentro do banho termostático, seus bulbos ficaram cerca de 4 cm e na mesma altura dentro do banho. O volume do banho foi completado com água e o *setpoint* foi ajustado. Após a estabilização da temperatura, iniciou-se a obtenção dos dados de calibração.

Para a confecção das curvas de calibração foram utilizadas 12 temperaturas diferentes com variação de 5°C entre elas e para cada temperatura 11 pontos foram coletados. Foram anotadas temperaturas no processo de aquecimento (ida) do banho termostatizado e no processo de resfriamento (volta) do banho. Com as temperaturas obtidas em cada setpoint do banho, foi calculado a média desses pontos e foram feitas regressões lineares para o termômetro padrão e para o termopar. As relações obtidas são do tipo $Y=A+B.X$ para cada termômetro relacionando a temperatura lida no banho com a lida no termômetro calibrado.

Nas Tabelas a seguir é adotada a seguinte nomenclatura para as grandezas:

t : tempo da leitura em minutos;

T_{sb} : temperatura do *setpoint* do banho termostático (termopar padrão);

T_T : temperatura lida no termômetro de mercúrio Incoterm ($^{\circ}\text{C}$);

T_1 : temperatura lida no termopar ($^{\circ}\text{C}$).

Tabela A.1 – Dados para temperatura de 15,0°C (Ida).

Tempo	Banho	Termômetro Padrão	Termopar 1
0	15,0	16,0	13,1
1	14,7	15,9	13,3
2	14,7	15,9	13,3
3	14,8	16,0	13,3
4	15,0	16,2	13,4
5	15,0	16,3	13,5
6	15,1	16,3	13,5
7	15,1	16,3	13,5
8	15,0	16,3	13,5
9	15,0	16,3	13,5
10	15,0	16,3	13,5
Somatório	164,4	177,8	147,4
Média	14,9	16,2	13,4
Menor Temperatura	14,7	15,9	13,1
Maior Temperatura	15,1	16,3	13,5
Variância	0,02073	0,03055	0,01800
Desvio Padrão	0,14397	0,17477	0,13416

Fonte – Autor (2019).**Tabela A.2** – Dados para temperatura de 20,0°C (Ida).

Tempo	Banho	Termômetro Padrão	Termopar 1
0	20,0	20,8	18,4
1	20,1	20,8	18,5
2	20,1	20,9	18,5
3	20,1	20,8	18,5
4	20,0	20,8	18,5
5	20,0	20,8	18,5
6	20,0	20,8	18,5
7	20,0	20,8	18,5
8	20,0	20,8	18,5
9	20,0	20,8	18,5
10	20,0	20,8	18,5
Somatório	220,3	228,9	203,4
Média	20,0	20,8	18,5
Menor Temperatura	20,0	20,8	18,4
Maior Temperatura	20,1	20,9	18,5
Variância	0,00218	0,00091	0,00091
Desvio Padrão	0,04671	0,03015	0,03015

Fonte – Autor (2019).

Tabela A.3 – Dados para temperatura de 25,0°C (Ida).

Tempo	Banho	Termômetro Padrão	Termopar 1
0	25,0	26,3	23,3
1	25,1	26,5	23,6
2	25,2	26,5	23,6
3	25,1	26,5	23,6
4	25,2	26,4	23,5
5	25,0	26,3	23,4
6	25,0	26,2	23,3
7	24,9	26,2	23,3
8	24,9	26,2	23,3
9	25,0	26,2	23,3
10	25,0	26,2	23,3
Somatório	275,4	289,5	257,5
Média	25,0	26,3	23,4
Menor Temperatura	24,9	26,2	23,3
Maior Temperatura	25,2	26,5	23,6
Variância	0,01055	0,01764	0,01891
Desvio Padrão	0,10269	0,13280	0,13751

Fonte – Autor (2019).**Tabela A.4** – Dados para temperatura de 30,0°C (Ida).

Tempo	Banho	Termômetro Padrão	Termopar 1
0	30,0	30,6	28,3
1	30,0	30,7	28,4
2	30,0	30,7	28,4
3	30,0	30,7	28,4
4	30,1	30,7	28,4
5	30,0	30,8	28,4
6	30,0	30,7	28,4
7	30,0	30,7	28,4
8	30,0	30,7	28,4
9	30,0	30,7	28,4
10	30,0	30,7	28,4
Somatório	330,1	337,7	312,3
Média	30,0	30,7	28,4
Menor Temperatura	30,0	30,6	28,3
Maior Temperatura	30,1	30,8	28,4
Variância	0,00091	0,00200	0,00091
Desvio Padrão	0,03015	0,04472	0,03015

Fonte – Autor (2019).

Tabela A.5 – Dados para temperatura de 35,0°C (Ida).

Tempo	Banho	Termômetro Padrão	Termopar 1
0	35,0	36,2	33,2
1	35,2	36,4	33,4
2	35,1	36,3	33,4
3	35,1	36,2	33,3
4	35,1	36,2	33,2
5	35,0	36,2	33,2
6	35,0	36,2	33,2
7	35,0	36,2	33,2
8	35,0	36,2	33,2
9	35,0	36,2	33,2
10	35,0	36,2	33,2
Somatório	385,5	398,5	365,7
Média	35,0	36,2	33,2
Menor Temperatura	35,0	36,2	33,2
Maior Temperatura	35,2	36,4	33,4
Variância	0,00473	0,00418	0,00673
Desvio Padrão	0,06876	0,06467	0,08202

Fonte – Autor (2019).**Tabela A.6** – Dados para temperatura de 40,0°C (Ida).

Tempo	Banho	Termômetro Padrão	Termopar 1
0	40,1	41,4	38,2
1	40,3	41,5	38,4
2	40,3	41,5	38,4
3	40,2	41,5	38,4
4	40,1	41,3	38,3
5	39,9	41,2	38,2
6	39,9	41,2	38,1
7	39,9	41,2	38,1
8	40,0	41,2	38,1
9	40,0	41,2	38,2
10	40,0	41,2	38,2
Somatório	440,7	454,4	420,6
Média	40,1	41,3	38,2
Menor Temperatura	39,9	41,2	38,1
Maior Temperatura	40,3	41,5	38,4
Variância	0,02255	0,01891	0,01455
Desvio Padrão	0,15015	0,13751	0,12060

Fonte – Autor (2019).

Tabela A.7 – Dados para temperatura de 45,0°C (Ida).

Tempo	Banho	Termômetro Padrão	Termopar 1
0	45,1	46,4	43,2
1	45,3	46,5	43,4
2	45,3	46,5	43,4
3	45,2	46,3	43,2
4	45,1	46,2	43,2
5	45,0	46,1	43,1
6	44,9	46,1	43,1
7	44,9	46,1	43,1
8	45,0	46,1	43,1
9	45,0	46,2	43,1
10	45,0	46,2	43,2
Somatório	495,8	508,7	475,1
Média	45,1	46,2	43,2
Menor Temperatura	44,9	46,1	43,1
Maior Temperatura	45,3	46,5	43,4
Variância	0,02018	0,02473	0,01291
Desvio Padrão	0,14206	0,15725	0,11362

Fonte – Autor (2019).**Tabela A.8** – Dados para temperatura de 50,0°C (Ida).

Tempo	Banho	Termômetro Padrão	Termopar 1
0	50,0	51,0	48,0
1	49,9	51,0	47,9
2	49,8	51,0	47,8
3	49,8	51,0	47,9
4	49,9	51,0	47,9
5	49,9	51,0	48,0
6	50,0	51,0	48,0
7	50,0	51,1	48,1
8	50,1	51,2	48,1
9	50,1	51,2	48,1
10	50,1	51,2	48,1
Somatório	549,6	561,7	527,9
Média	50,0	51,1	48,0
Menor Temperatura	49,8	51,0	47,9
Maior Temperatura	50,1	51,2	48,1
Variância	0,01255	0,00855	0,01091
Desvio Padrão	0,11201	0,09244	0,10445

Fonte – Autor (2019).

Tabela A.9 – Dados para temperatura de 55,0°C (Ida).

Tempo	Banho	Termômetro Padrão	Termopar 1
0	54,9	55,9	52,7
1	54,7	55,8	52,7
2	54,7	55,8	52,7
3	54,7	55,9	52,7
4	54,9	56,0	52,7
5	55,0	56,0	52,8
6	55,1	56,1	53,0
7	55,1	56,2	53,0
8	55,1	56,2	53,0
9	55,2	56,2	53,0
10	55,1	56,2	53,0
Somatório	604,5	616,3	581,3
Média	55,0	56,0	52,8
Menor Temperatura	54,9	55,8	52,7
Maior Temperatura	55,2	56,2	53,0
Variância	0,03473	0,02618	0,02273
Desvio Padrão	0,18635	0,16181	0,15076

Fonte – Autor (2019).**Tabela A.10** – Dados para temperatura de 60,0°C (Ida).

Tempo	Banho	Termômetro Padrão	Termopar 1
0	60,0	61,0	57,8
1	60,1	61,1	57,8
2	60,1	61,2	57,8
3	60,2	61,3	57,9
4	60,1	61,2	57,8
5	60,1	61,2	57,8
6	60,1	60,1	57,8
7	60,0	61,0	57,8
8	60,0	61,0	57,7
9	59,9	61,0	57,7
10	59,9	61,0	57,7
Somatório	660,5	671,1	635,6
Média	60,0	61,0	57,8
Menor Temperatura	59,6	59,5	58,6
Maior Temperatura	60,2	60,0	59,1
Variância	0,00873	0,10291	0,00364
Desvio Padrão	0,09342	0,32079	0,06030

Fonte – Autor (2019).

Tabela A.11 – Dados para temperatura de 65,0°C (Ida).

Tempo	Banho	Termômetro Padrão	Termopar 1
0	65,0	66,0	62,7
1	64,9	66,0	62,6
2	64,9	66,0	62,5
3	64,9	66,0	62,5
4	65,0	66,0	62,5
5	65,0	66,0	62,5
6	65,0	66,0	62,5
7	65,0	66,0	62,5
8	65,0	66,0	62,5
9	65,0	66,0	62,6
10	65,0	66,0	62,6
Somatório	714,7	726,0	688,0
Média	65,0	66,0	62,5
Menor Temperatura	64,9	66,0	62,5
Maior Temperatura	65,0	66,0	62,0
Variância	0,00218	0,00000	0,00473
Desvio Padrão	0,04671	0,00000	0,06876

Fonte – Autor (2019).**Tabela A.12** – Dados para temperatura de 70,0°C (Ida).

Tempo	Banho	Termômetro Padrão	Termopar 1
0	70,0	71,1	67,4
1	70,1	71,3	67,4
2	70,2	71,3	67,5
3	70,2	71,3	67,6
4	70,2	71,3	67,5
5	70,1	71,1	67,4
6	70,1	71,0	67,4
7	70,0	71,0	67,4
8	69,9	71,0	67,4
9	70,0	70,9	67,4
10	69,9	70,9	67,4
Somatório	770,7	782,2	741,8
Média	70,1	71,1	67,4
Menor Temperatura	69,9	70,9	67,4
Maior Temperatura	70,2	71,3	67,6
Variância	0,01255	0,02691	0,00455
Desvio Padrão	0,11201	0,16404	0,06742

Fonte – Autor (2019).

Tabela A.13 – Dados para temperatura de 70,0°C (Volta).

Tempo	Banho	Termômetro Padrão	Termopar 1
0	69,9	70,9	67,4
1	70,0	71,0	67,4
2	70,0	71,0	67,4
3	70,0	71,0	67,4
4	70,0	71,0	67,4
5	70,0	71,0	67,4
6	70,0	71,0	67,4
7	70,0	71,0	67,4
8	70,0	71,0	67,4
9	70,0	71,0	67,4
10	70,0	71,0	67,4
Somatório	769,9	780,9	741,4
Média	70,0	71,0	67,4
Menor Temperatura	69,9	70,9	67,4
Maior Temperatura	70,0	71,0	67,4
Variância	0,00091	0,00091	0,00000
Desvio Padrão	0,03015	0,03015	0,00000

Fonte – Autor (2019).**Tabela A.14** – Dados para temperatura de 65,0°C (Volta).

Tempo	Banho	Termômetro Padrão	Termopar 1
0	65,0	65,9	62,6
1	64,9	66,0	62,5
2	65,0	66,0	62,5
3	65,1	66,0	62,7
4	65,2	66,1	62,7
5	65,1	66,1	62,7
6	65,1	66,1	62,7
7	65,1	66,1	62,6
8	65,0	66,0	62,6
9	64,9	66,0	62,6
10	64,9	5,9	62,5
Somatório	715,3	666,2	688,7
Média	65,0	60,6	62,6
Menor Temperatura	64,9	65,9	62,5
Maior Temperatura	65,2	66,1	62,7
Variância	0,01018	328,69655	0,00691
Desvio Padrão	0,10090	18,12999	0,08312

Fonte – Autor (2019).

Tabela A.15 – Dados para temperatura de 60,0°C (Volta).

Tempo	Banho	Termômetro Padrão	Termopar 1
0	60,0	61,0	57,8
1	60,1	61,0	57,8
2	60,0	61,0	57,8
3	60,1	61,0	57,8
4	60,1	61,1	57,8
5	60,1	61,1	57,8
6	60,0	61,0	57,8
7	60,0	61,0	57,8
8	59,8	60,9	57,8
9	60,0	60,9	57,8
10	60,0	61,0	57,8
Somatório	660,2	671,0	635,8
Média	60,0	61,0	57,8
Menor Temperatura	59,8	60,9	57,8
Maior Temperatura	60,1	61,1	57,8
Variância	0,00764	0,00400	0,00000
Desvio Padrão	0,08739	0,06325	0,00000

Fonte – Autor (2019).**Tabela A.16** – Dados para temperatura de 55,0°C (Volta).

Tempo	Banho	Termômetro Padrão	Termopar 1
0	55,0	56,2	52,9
1	55,4	56,4	53,1
2	55,3	56,4	53,2
3	55,0	56,3	53,1
4	55,1	56,2	53,1
5	54,9	56,0	52,9
6	54,9	56,0	52,8
7	55,0	56,0	52,8
8	55,0	56,0	52,9
9	55,0	56,0	52,9
10	55,0	56,0	52,9
Somatório	605,6	617,5	582,6
Média	55,1	56,1	53,0
Menor Temperatura	54,9	56,0	52,8
Maior Temperatura	55,4	56,4	53,1
Variância	0,02473	0,02855	0,01855
Desvio Padrão	0,15725	0,16895	0,13618

Fonte – Autor (2019).

Tabela A.17 – Dados para temperatura de 50,0°C (Volta).

Tempo	Banho	Termômetro Padrão	Termopar 1
0	50,0	51,3	48,0
1	50,3	51,5	48,3
2	50,3	51,5	48,3
3	50,2	51,3	48,3
4	50,1	51,2	48,1
5	50,0	51,0	48,0
6	49,9	51,0	48,0
7	49,9	51,0	48,0
8	50,0	51,0	48,0
9	50,0	51,0	48,0
10	50,0	51,0	48,0
Somatório	550,7	562,8	529,0
Média	50,1	51,2	48,1
Menor Temperatura	49,9	51,0	48,0
Maior Temperatura	50,3	51,5	48,3
Variância	0,02055	0,04255	0,01891
Desvio Padrão	0,14334	0,20627	0,13751

Fonte – Autor (2019).**Tabela A.18** – Dados para temperatura de 45,0°C (Volta).

Tempo	Banho	Termômetro Padrão	Termopar 1
0	45,1	46,2	43,2
1	44,9	46,0	43,1
2	44,9	46,0	43,1
3	44,9	46,0	43,1
4	45,0	46,1	43,1
5	45,0	46,1	43,2
6	45,1	46,1	43,2
7	45,0	46,1	43,2
8	45,0	46,1	43,2
9	45,0	46,1	43,2
10	45,0	46,1	43,2
Somatório	494,9	506,9	474,8
Média	45,0	46,1	43,2
Menor Temperatura	44,9	46,0	43,1
Maior Temperatura	45,1	46,2	45,6
Variância	0,00491	0,00364	0,00255
Desvio Padrão	0,07006	0,06030	0,05045

Fonte – Autor (2019).

Tabela A.19 – Dados para temperatura de 40,0°C (Volta).

Tempo	Banho	Termômetro Padrão	Termopar 1
0	40,0	41,3	38,2
1	40,2	41,5	38,5
2	40,3	41,5	38,5
3	40,2	41,3	38,4
4	40,0	41,3	38,3
5	39,9	41,1	38,2
6	39,9	41,1	38,2
7	40,0	41,1	38,2
8	40,0	41,1	38,2
9	40,0	41,1	38,3
10	40,0	41,1	38,3
Somatório	440,5	453,5	421,3
Média	40,0	41,2	38,3
Menor Temperatura	39,9	41,1	38,5
Maior Temperatura	40,3	41,5	38,2
Variância	0,01673	0,02618	0,01400
Desvio Padrão	0,12933	0,16181	0,11832

Fonte – Autor (2019).**Tabela A.20** – Dados para temperatura de 35,0°C (Volta).

Tempo	Banho	Termômetro Padrão	Termopar 1
0	35,0	36,0	33,2
1	34,9	36,0	33,2
2	34,9	36,0	33,2
3	34,9	36,0	33,2
4	35,0	36,1	33,2
5	35,0	36,1	33,2
6	35,0	36,1	33,2
7	35,0	36,1	33,2
8	35,0	36,1	33,2
9	35,0	36,1	33,2
10	35,0	36,1	33,2
Somatório	384,7	396,7	365,2
Média	35,0	36,1	33,2
Menor Temperatura	34,9	36,1	33,2
Maior Temperatura	35,0	36,0	33,2
Variância	0,00218	0,00255	0,00000
Desvio Padrão	0,04671	0,05045	0,00000

Fonte – Autor (2019).

Tabela A.21 – Dados para temperatura de 30,0°C (Volta).

Tempo	Banho	Termômetro Padrão	Termopar 1
0	30,0	31,2	28,4
1	29,9	31,2	28,3
2	29,9	31,2	28,3
3	29,9	31,1	28,3
4	30,0	31,1	28,3
5	30,0	31,1	28,3
6	30,0	31,1	28,4
7	30,0	31,2	28,3
8	29,9	31,2	28,4
9	30,0	31,2	28,4
10	30,0	31,2	28,4
Somatório	329,6	342,8	311,8
Média	30,0	31,2	28,3
Menor Temperatura	29,9	31,2	28,4
Maior Temperatura	30,0	31,1	28,3
Variância	0,00255	0,00255	0,00273
Desvio Padrão	0,05045	0,05045	0,05222

Fonte – Autor (2019).**Tabela A.22** – Dados para temperatura de 25,0°C (Volta).

Tempo	Banho	Termômetro Padrão	Termopar 1
0	25,0	26,4	23,3
1	25,2	26,5	23,6
2	25,3	26,5	23,6
3	25,2	26,4	23,6
4	25,1	26,3	23,4
5	25,0	26,2	23,3
6	24,9	26,1	23,3
7	25,0	26,1	23,3
8	24,9	26,1	23,3
9	25,0	26,2	23,3
10	25,0	26,2	23,4
Somatório	275,6	289,0	257,4
Média	25,1	26,3	23,4
Menor Temperatura	25,3	26,5	23,6
Maior Temperatura	24,9	26,1	23,3
Variância	0,01673	0,02418	0,01800
Desvio Padrão	0,12933	0,15551	0,13416

Fonte – Autor (2019).

Tabela A.23 – Dados para temperatura de 20,0°C (Volta).

Tempo	Banho	Termômetro Padrão	Termopar 1
0	20,0	21,2	18,5
1	20,0	21,2	18,4
2	19,9	21,1	18,4
3	19,9	21,1	18,3
4	19,9	21,1	18,3
5	20,0	21,2	18,4
6	20,0	21,2	18,5
7	20,0	21,3	18,5
8	20,0	21,3	18,5
9	20,1	21,3	18,5
10	20,0	21,3	18,5
Somatório	219,8	233,3	202,8
Média	20,0	21,2	18,4
Menor Temperatura	19,9	21,1	18,3
Maior Temperatura	20,1	21,3	18,5
Variância	0,00364	0,00691	0,00655
Desvio Padrão	0,06030	0,08312	0,08090

Fonte – Autor (2019).**Tabela A.24** – Dados para temperatura de 15,0°C (Volta).

Tempo	Banho	Termômetro Padrão	Termopar 1
0	15,0	16,3	13,4
1	15,0	16,2	13,4
2	15,0	16,2	13,3
3	14,9	16,2	13,3
4	15,0	16,2	13,3
5	15,0	16,2	13,3
6	15,0	16,3	13,4
7	15,0	16,3	13,4
8	15,0	16,3	13,4
9	15,0	16,3	13,4
10	15,0	16,3	13,4
Somatório	164,9	178,8	147,0
Média	15,0	16,3	13,4
Menor Temperatura	14,9	16,2	13,3
Maior Temperatura	15,0	16,3	13,4
Variância	0,00091	0,00273	0,00255
Desvio Padrão	0,03015	0,05222	0,05045

Fonte – Autor (2019).

A Tabela A.25 apresenta os valores médios de temperatura coletados através dos dados experimentais para os obter as equações de calibração do termopar e do termômetro.

Tabela A.25 – Média dos dados para as equações de calibração.

Trajeto	Banho	Termômetro Padrão	Termopar 1
Ida	14,9	16,2	13,4
Volta	15,0	16,3	13,4
Ida	20,0	20,8	18,5
Volta	20,0	21,2	18,4
Ida	25,0	26,3	23,4
Volta	25,1	26,3	23,4
Ida	30,0	30,7	28,4
Volta	30,0	31,2	28,3
Ida	35,0	36,2	33,2
Volta	35,0	36,1	33,2
Ida	40,1	41,3	38,2
Volta	40,0	41,2	38,3
Ida	45,1	46,2	43,2
Volta	45,0	46,1	43,2
Ida	50,0	51,1	48,0
Volta	50,1	51,2	48,1
Ida	55,0	56,0	52,8
Volta	55,1	56,1	53,0
Ida	60,0	61,0	57,8
Volta	60,0	61,0	57,8
Ida	65,0	66,0	62,5
Volta	65,0	60,6	62,6
Ida	70,1	71,1	67,4
Volta	70,0	71,0	67,4

Fonte – Autor (2019).

A Figura A.1 traz a curva de calibração para o termopar. A Equação (A.1) corresponde a equação de ajuste da temperatura do termopar.

$$T_p = 1,7299 + 0,9797T_B \quad r^2 = 0,9983 \quad (\text{A.1})$$

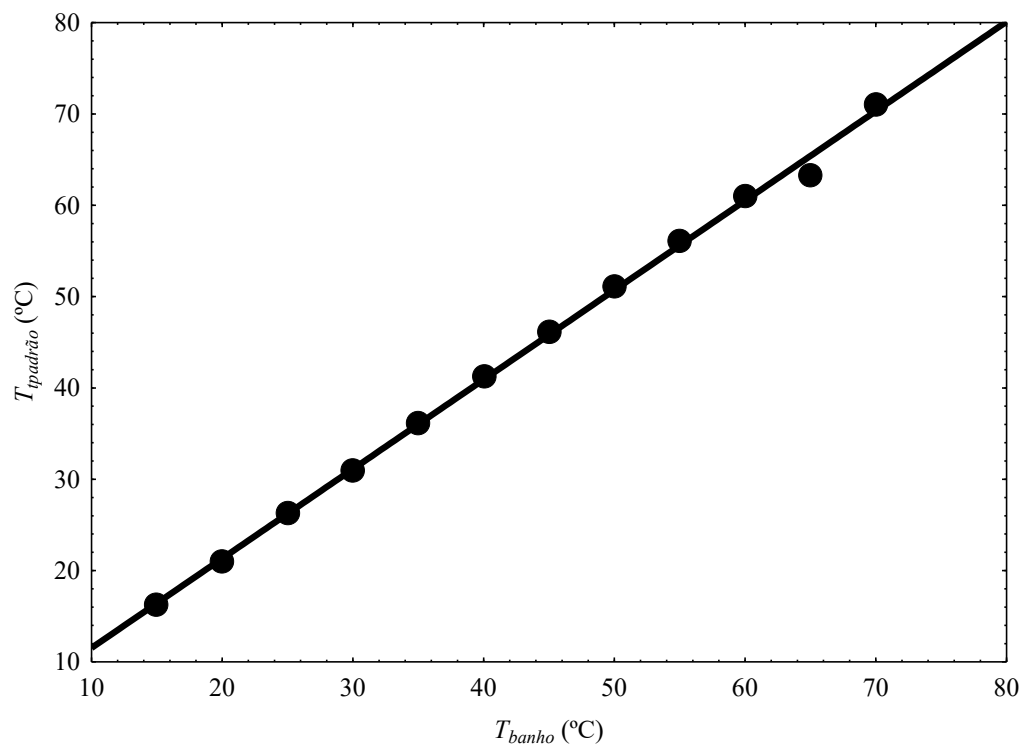


Figura A1 – Calibração do termopar

Fonte – Autor (2019).

APÊNDICE B – CURVA DE CALIBRAÇÃO DA CAFEÍNA

Para a realização dos experimentos de solubilidade e extração foram utilizados três espectrofotômetros diferentes. Os experimentos de solubilidade, conduzidos na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, utilizou-se o espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV-1280. A Tabela B.1 apresenta os dados de calibração da concentração de cafeína em água para este equipamento e a Figura B.1 mostra a curva de calibração. Dessa forma, a Equação (B.1), representa a calibração para a concentração de cafeína em água para os experimentos de solubilidade.

$$Abs = 57,217C + 0,0076 \quad r^2 = 0,9995 \quad (B.1)$$

Tabela B.1 – Valores para a regressão linear da curva de calibração da cafeína em água – Shimadzu.

Concentrações de cafeína	Absorbância
0,0000	0,000
0,00210	0,136
0,00315	0,192
0,00525	0,306
0,00735	0,422
0,00840	0,482
0,01050	0,602
0,01575	0,917

Fonte – Autor (2019).

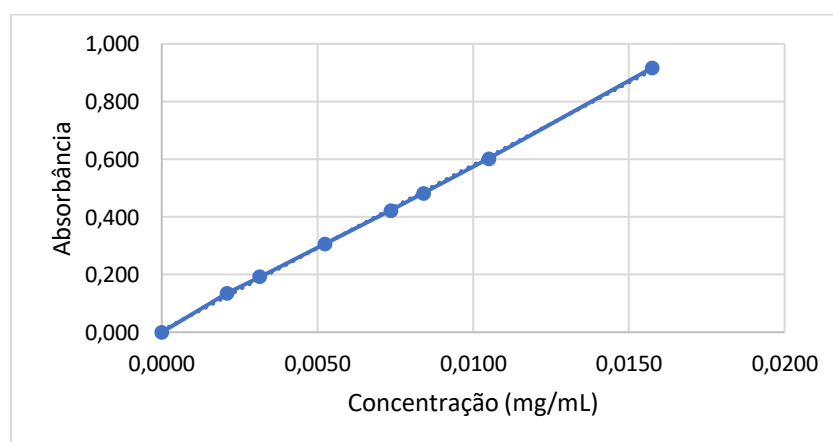


Figura B.1 – Curva de calibração da cafeína em água – Shimadzu.

Fonte – Autor (2019).

A Tabela B.2, a Figura B.2 e a Equação (B.2) representam a curva de calibração da cafeína em água para o espectrofotômetro da marca Femto, modelo 700 Plus, utilizados nos experimentos de torrefação, realizados na Universidade de Uberaba.

$$Abs = 25,822C + 0,0033 \quad r^2 = 0,9995 \quad (B.2)$$

Tabela B.2 – Valores para a regressão linear da curva de calibração da cafeína em água – Femto.

Concentrações de cafeína	Absorbância
0,0000	0,000
0,00208	0,059
0,00312	0,085
0,00520	0,137
0,00728	0,190
0,00832	0,218
0,01040	0,277
0,01560	0,403

Fonte – Autor (2019).

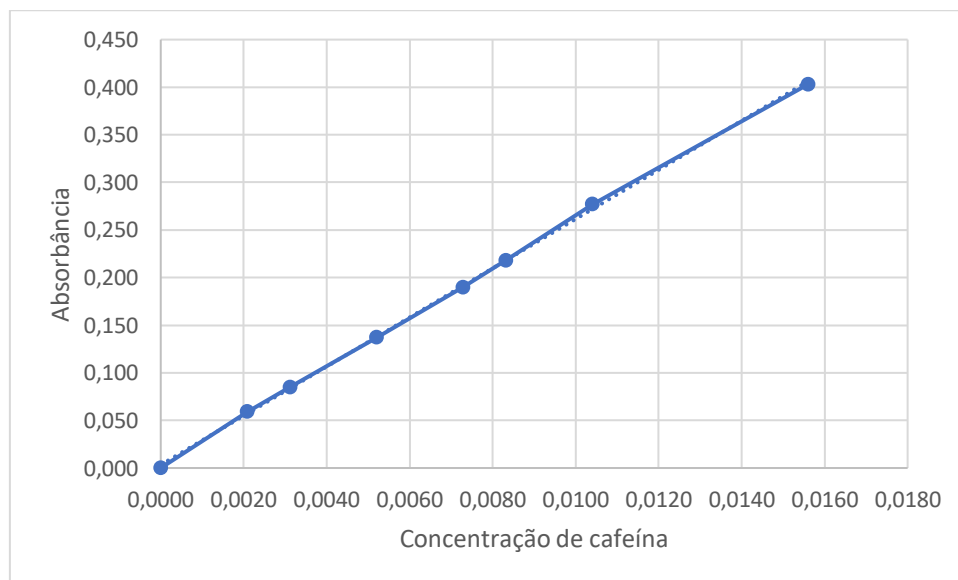


Figura B.2 – Curva de calibração da cafeína em água – Femto.

Fonte – Autor (2019).

A Tabela B.3, a Figura B.3 e a Equação (B.3) representam a curva de calibração da cafeína em água para o espectrofotômetro da marca PG, modelo T60U, utilizados nos experimentos de análise granulométrica, realizados na Universidade de Uberaba.

$$Abs = 54,86C + 0,0066 \quad r^2 = 0,9994 \quad (B.3)$$

Tabela B.3 – Valores para a regressão linear da curva de calibração da cafeína em água – PG.

Concentrações de cafeína	Absorbância
0,0000	0,000
0,00202	0,116
0,00303	0,174
0,00505	0,298
0,00707	0,389
0,00808	0,452
0,01010	0,558
0,01515	0,836

Fonte – Autor (2019).

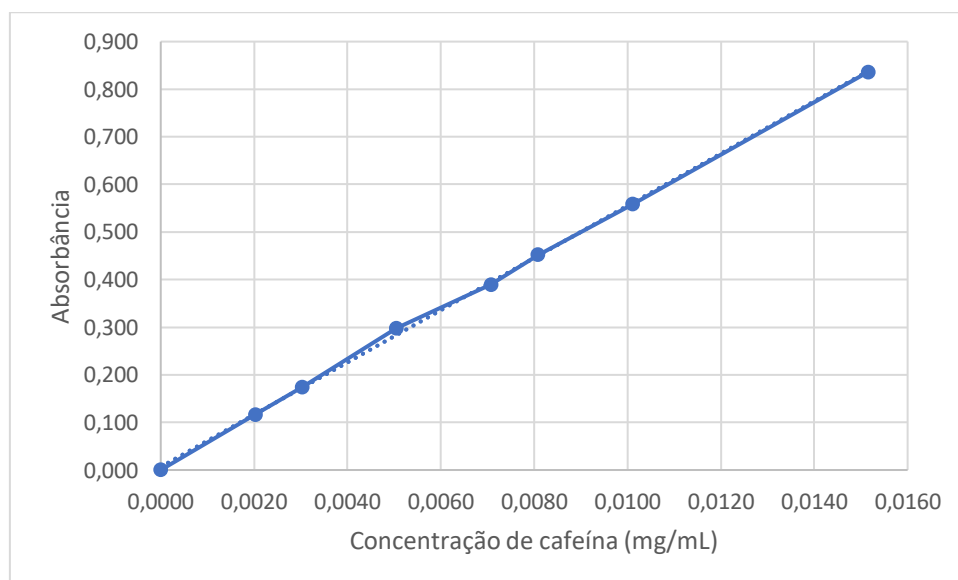


Figura B.3 – Curva de calibração da cafeína em água – PG.

Fonte – Autor (2019).

APÊNDICE C – DIMENSÕES DO CRISTALIZADOR

As imagens com dimensões do cristalizador de vidro encamisado são apresentadas a seguir. A Figura C.1 apresenta uma vista frontal do equipamento. A tampa, que está demonstrada na Figura C.2 possui um dispositivo que permite que o equipamento opere de maneira hermeticamente fechada, evitando perda de calor e deslocamento do equilíbrio. Todas as dimensões descritas nas imagens encontram-se na Tabela C.1

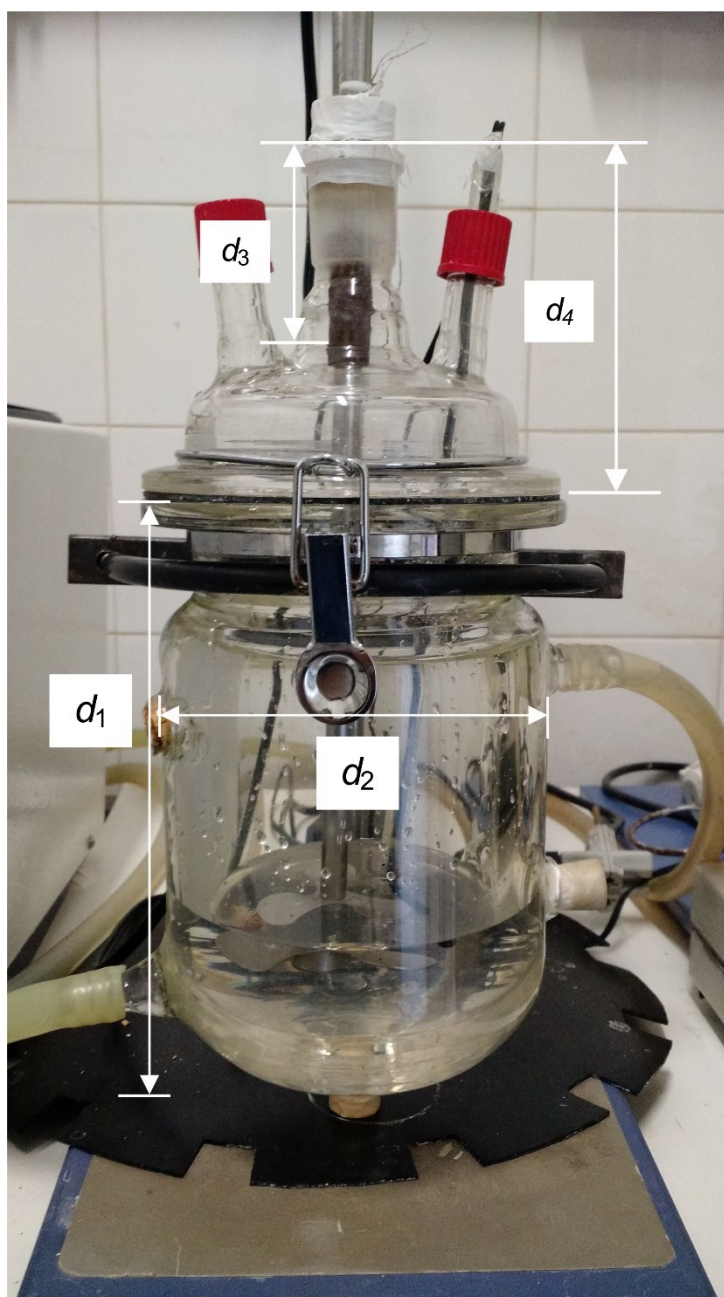


Figura C.1 – Vista frontal do cristalizador.

Fonte – Autor (2019).

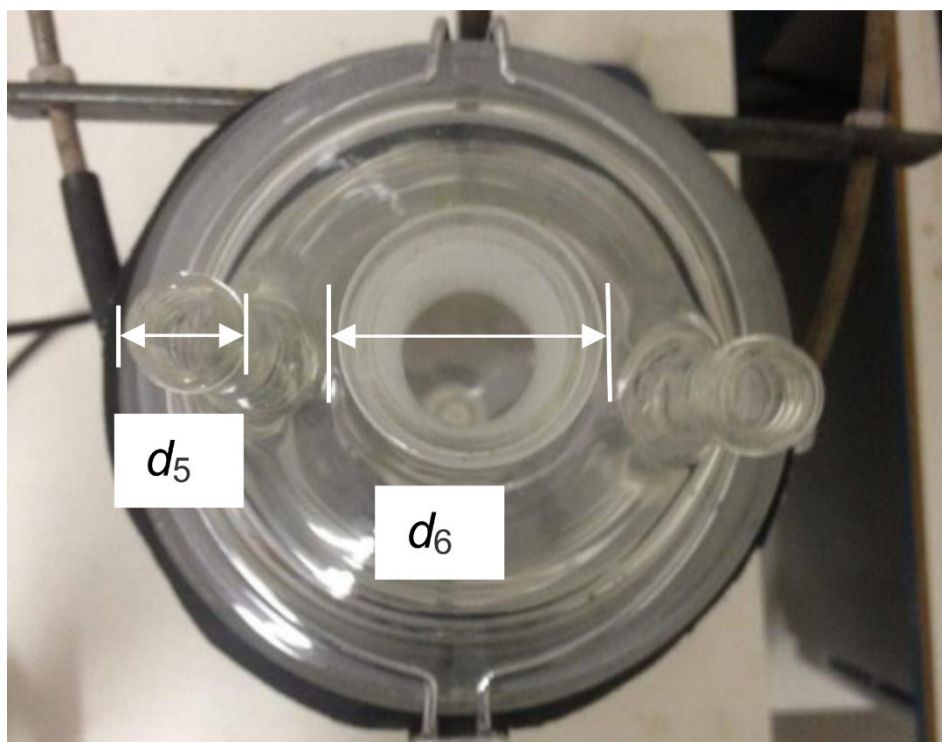


Figura C.2 – Vista superior do cristalizador.

Fonte – Autor (2019).

Tabela C.1 – Dimensões do cristalizador.

<i>Dimensão</i>	<i>Medida (m)</i>
d_1	0,1500
d_2	0,1234
d_3	0,0426
d_4	0,1151
d_5	0,0156
d_6	0,0327

Fonte – Autor (2019).