

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO ENGENHARIA DE PROCESSOS



TESE DE MESTRADO

**‘EXTRAÇÃO DE CAFEÍNA, TRIGONELINA E
ÁCIDO CLOROGÊNICO DOS GRÃOS DE
CAFÉ COM CO₂ SUPERCRÍTICO’**

**Autora : Marleny Doris Aranda Saldaña
Orientador : Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed**

Dissertação submetida à Comissão de Pós
Graduação da Faculdade de Engenharia
Química da UNICAMP como parte dos
requisitos necessários à obtenção do grau de
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

Campinas - São Paulo - Brasil

Setembro/1997



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	Ar14e
V.	Ex
TOMBO	BC/32266
PREC.	281/97
C	☐
D	☒
PRECIO	R\$ 11,00
DATA	27/11/97
N.º CPD	

CM-00103903-0

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Ar14e

Aranda Saldaña, Marleny Doris

Extração de cafeína, trigonelina e ácido clorogênico dos grãos de café com CO₂ supercrítico. / Marleny Doris Aranda Saldaña.--Campinas, SP: [s.n.], 1997.

Orientador: Rahoma Sadeg Mohamed

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Extração com fluido supercrítico. 2. Alcalóides. 3. Café. 4. Cafeína. 5. Termodinâmica. I. Mohamed, Rahoma Sadeg. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

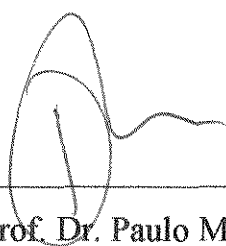
Esta dissertação foi defendida e aprovada no dia 10 de Setembro de 1997, pela Banca Examinadora constituída pelos seguintes professores:



Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed

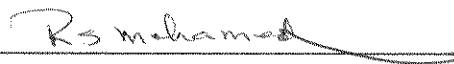


Prof. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles



Prof. Dr. Paulo Mazzafera

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pela Eng. Marleny Doris Aranda Saldaña e aprovada pela banca examinadora em 10 de Setembro de 1997.


Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed

AGRADECIMENTOS

☐ Ao *Prof. Dr. Rahoma Mohamed* pela orientação, idéias constantes, primordial para a qualidade do trabalho;

☐ Ao *Prof. Dr. Paulo Mazzafera* do Instituto de Biologia, pelas valiosas discussões e demais auxílios que enriqueceram esta pesquisa;

☐ À *Profa. Dra. Maria Angela A. Meireles* pelas valiosas sugestões apresentadas no trabalho;

☐ Ao *Prof. Dr. Theo Guenter Kickbusch* pela aceitação na Área de Concentração de Engenharia de Processos;

☐ Aos professores da faculdade pelo conhecimento transmitido e a Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP pela oportunidade brindada para realizar o Mestrado;

☐ À CAPES pela concessão da bolsa de estudos que viabilizou esta pesquisa e as diversas entidades que apoiaram este trabalho de investigação;

☐ A *Pedro* pelas sugestões na redação da tese, aos amigos *Eduardo, Lidia, Etna*, aos funcionários pelo auxílio e a todos aqueles que direta ou indiretamente cooperaram para que o término deste trabalho fosse possível.

*Surely, He hath borne our griefs and carried our sorrows;
He was wounded for our transgressions,
He was bruised for our iniquities;
the chastisement of our peace was upon Him;
And with His stripes we are healed*

(Isaiah 53.4)

A DEUS por tudo que tem me oferecido,

Aos meus pais, Olga Teresa e Antonio,

Aos meus irmãos, Edwin e José Miguel,

A Rodrigo.

RESUMO

Alguns compostos químicos encontrados em plantas possuem ação sobre o organismo humano. Dentre as muitas substâncias encontradas nos grãos de café, chá mate, guaraná e cacau, a cafeína é de grande importância devido a seu efeito estimulante e diurético no organismo humano. Este alcalóide purínico em doses moderadas diminui a fadiga, enquanto que em altas concentrações atua no sistema nervoso central, podendo ser letal. Por isso, consumidores de idade avançada e pessoas sensíveis são aconselhados a evitar o consumo de café.

A trigonelina, outro alcalóide encontrado nos grãos de café, também atua no sistema nervoso central. Este princípio ativo, juntamente com os produtos provenientes de sua degradação térmica, possuem importância nutricional: formação da vitamina B3 (niacina).

A formação de complexos de ácido clorogênico (CGA) com a cafeína está associado a propriedades sensoriais, levando a hipóteses de que o CGA tem um papel importante na qualidade do café. Porém, uma concentração elevada de CGA no grão ocasiona um sabor amargo e adstringente; portanto, sua análise e remoção nos grãos verdes e descafeinados seriam importantes para a obtenção de um produto de interesse comercial.

O mercado do café descafeinado e da cafeína é potencialmente grande e vem crescendo. A cafeína, vendida para indústrias de refrigerantes e farmacêuticas, geralmente cobra os custos do processo. A demanda de café descafeinado é grande nos países industrializados. A qualidade do café descafeinado, assim como seus efeitos no metabolismo humano, justificam seu êxito. O CO₂ vem-se apresentando como o solvente mais adequado devido a sua atoxicidade, não inflamabilidade, baixa temperatura crítica, não poluir o meio ambiente e de baixo custo.

O presente trabalho tem por objetivo levantar subsídios experimentais e teóricos que permitam compreender e avaliar a extração supercrítica como uma tecnologia de remoção de alcalóides (cafeína e trigonelina) e ácido clorogênico explorando o uso de fluidos supercríticos na remoção e fracionamento dos grãos de café.

Foram determinadas as solubilidades da cafeína pura e as quantidades de cafeína, trigonelina e ácido clorogênico nos grãos de café Robusta, espécie *canephora*, no CO₂ supercrítico a 313, 323 e 343 K, e pressões variando de 9,5 a 23,5 MPa, utilizando um aparelho experimental a altas pressões, que permite um controle independente das variáveis termodinâmicas de temperatura e pressão. Os resultados revelam a existência de um comportamento retrógrado para a solubilidade da cafeína pura e a obtida dos grãos de café no

CO₂ supercrítico. Este mostra uma alta seletividade pela cafeína em comparação à trigonelina e ao ácido clorogênico. Observaram-se maiores teores de cafeína, trigonelina e ácido clorogênico com os grãos partidos e moídos quando comparados aos inteiros, mostrando a influência do tamanho e da estrutura dos grãos de café no processo de extração. As análises de cafeína, trigonelina e ácido clorogênico foram realizadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).

Um modelo termodinâmico baseado no equilíbrio sólido/fluido supercrítico, considerando a fase supercrítica como um gás comprimido e utilizando uma equação de estado de quarta ordem, apresentou bons resultados para as solubilidades da cafeína pura no CO₂ supercrítico.

Espera-se que este trabalho possa contribuir tanto para o desenvolvimento tecnológico, quanto para o fornecimento de subsídios que permitam um melhor controle do processo para a remoção da cafeína, trigonelina e ácido clorogênico e para o fracionamento dos materiais extraíveis com CO₂ supercrítico.

Palavras-chave: Extração Supercrítica, CO₂ Supercrítico, Fracionamento, Café, Alcalóides, Cafeína, Trigonelina, Ácido Clorogênico, Modelo Termodinâmico.

ABSTRACT

Some chemical compounds found in plant extracts have important effects in the human organism. Among the many substances found in coffee beans, tea, guaraná and cocoa, caffeine has a major importance because of its stimulant and diuretic effects in the human organism. This purinic alkaloid stimulates the central nervous system, acts on the circular and muscle system and has little effect on the digestive tube. While in small quantities caffeine decreases fatigue, a high concentration can affect the rins, liver and nervous system, being harmful in overdoses. Because of its stimulant effect, consumers of advanced age and sensitive people are advised to avoid coffee consumption.

Trigonelline, another alkaloid found in coffee beans, also acts on the nervous central system. This active substance together with the products of its thermal degradation have nutritional importance: formation of vitamin B3 ('niacin').

Some chlorogenic acid (CGA) isomers and caffeine complexes are associated with coffee sensorial properties, leading to the widely accepted belief that o CGA has an important role in determining the quality and price of the coffee. A high CGA concentration in the beans produce a bitter and astringent flavor. For this reason the removal of CGA in green and decaffeinated beans is an important parameter in obtaining a product of commercial quality.

The market of decaffeinated coffee and caffeine is potentially big and fast growing. Caffeine sold to cola soft drinks and pharmaceutical industries normally covers the decaffeinated process costs. Demand for decaffeinated coffee comes mainly from industrialized countries. The quality of decaffeinated coffee and its positive effects in the human metabolism are the main reasons for its acceptance and success. Carbon dioxide is probably the most adequate solvent because of its distinct characteristics, being non toxic, inflamable, non pollutant, inexpensive and having low critical temperature.

The objective of this work was to obtain experimental data that can contribute to a better understanding and evaluation of supercritical extraction as a viable technology for the removal of alkaloids (caffeine and trigonelline) and chlorogenic acid.

The solubilities of caffeine and extractable materials from Robusta coffee beans, type *canephora*, in supercritical CO₂ were determined at 313, 323 and 343 K, and pressures ranging from 9,5 to 23,5 MPa, using a high pressure experimental apparatus, that allows the independent control of all thermodynamic variables of temperature and pressure. Results revealed a retrograde

behavior for the solubilities of pure caffeine and that obtained from coffee beans in supercritical CO₂. Supercritical carbon dioxide showed a high selectivity for caffeine in comparison to trigonelline and chlorogenic acid. Higher concentrations of caffeine, trigonelline and chlorogenic acid were obtained with flaked and ground beans when compared to those obtained with whole coffee beans, demonstrating the influence of size and structure of coffee beans on the extraction process. In this work, caffeine, trigonelline and chlorogenic acid were identified and quantified by high performance liquid chromatography (HPLC).

A thermodynamic model for the solid/supercritical fluid equilibrium, which considers the supercritical phase a compressed gas and uses a quartic equation of state to describe the volumetric behavior of the mixture was successfully employed to correlate the solubility of pure caffeine in supercritical CO₂.

It is hoped that this work can contribute to the development of an alternative technology for the removal of caffeine, trigonelline and chlorogenic acid and the fractionation of extractable materials using supercritical CO₂.

Key Words: Supercritical Extraction, Carbon dioxide, Fractionation, Coffee, Alkaloids, Caffeine, Trigonelline, Chlorogenic Acid, Thermodynamic Model.

SUMÁRIO

	Agradecimentos.....	i
	Resumo.....	iii
	Abstract.....	v
	Sumário.....	vii
	Lista de Figuras.....	xi
	Lista de Tabelas.....	xiv
	Nomenclatura.....	xvii
Capítulo 1	Introdução	1
Capítulo 2	Revisão Bibliográfica	
2.1	Alcalóides e Produtos Naturais.....	9
2.1.1	Generalidades.....	9
2.1.2	Características e Classificação dos Alcalóides.....	12
2.1.3	Extração dos Alcalóides.....	14
2.2	Fluido Supercrítico.....	18
2.2.1	Características de Fluidos Supercríticos e Vantagens da Extração com FSC's.....	21
2.2.2	Propriedades do CO ₂ Supercrítico.....	23
2.2.3	Desenvolvimento Histórico da Extração Supercrítica.....	24
2.2.4	Processo Típico de Extração com CO ₂ Supercrítico.....	24
2.2.5	Aplicações dos Processos Supercríticos.....	26
2.3	Café.....	28
2.4	Trigonelina.....	32
2.4.1	Importância Nutricional do Ácido Nicotínico no Café.....	35

2.5	Ácido Clorogênico.....	35
2.5.1	Propriedades Organolépticas.....	38
2.6	Lípidios.....	39
2.6.1	Determinação do Óleo de Café em Grãos.....	39
2.7	Cafeína.....	40
2.7.1	Propriedades Físicas	41
2.7.2	Efeitos Fisiológicos das Xantinas.....	47
2.7.3	Extração da Cafeína.....	50
2.7.4	Modificações Propostas para Melhorar a Descafeinação.....	54
2.7.5	Patentes de Processos de Descafeinação.....	54
2.8	Modelagem Termodinâmica dos Processos de Extração com Fluidos Supercríticos.....	60
2.8.1	Equilíbrio Binário Sólido-Fluido.....	61
2.8.2	Equações de Estado Cúbicas.....	64
2.8.3	Modelagem do Comportamento Microscópico.....	68
2.8.3.1	Volume Molar Parcial.....	68
2.8.3.2	Compressibilidade Isotérmica.....	70
2.8.3.3	Tamanho do Cluster.....	71
	Objetivos	73
Capítulo 3	Materiais e Métodos	
3.1	Materiais.....	74
3.1.1	Sistema de Extração Supercrítica.....	75
3.1.2	Caracterização dos Sólidos Particulados.....	79
3.2	Métodos Experimentais.....	80
3.2.1	Determinação da Solubilidade da Cafeína Pura no CO ₂ Supercrítico....	80

3.2.2	Quantidade de Material Extraído dos Grãos de Café no CO ₂ Supercrítico.....	83
3.2.3	Pré-tratamento dos Grãos de Café.....	84
3.2.4	Análise do Teor da Cafeína Inicial e nos Extratos.....	85
3.2.5	Determinação do Teor de Trigonelina e Ácido Clorogênico Iniciais e nos Extratos.....	85
3.2.6	Determinação da Quantidade de Óleo de Café Inicial e nos Extratos.....	86
Capítulo 4	Resultados Experimentais	
4.1	Sistema: Cafeína/Dióxido de Carbono Supercrítico.....	88
4.2	Sistema: Material Extraível dos Grãos de Café Inteiro/CO ₂ Supercrítico.....	90
4.3	Fracionamento do Material Extraível dos Grãos de Café Inteiro.....	93
4.3.1	Remoção da Cafeína.....	93
4.3.2	Remoção da Trigonelina.....	95
4.3.3	Remoção do Ácido Clorogênico.....	96
4.4	Comparação dos Fracionamentos do Material Extraível de Interesse dos Grãos de Café <i>Canephora</i> Inteiros.....	96
4.5	Pré-tratamentos dos Grãos de Café.....	98
4.5.1	Quebra dos Grãos de Café.....	98
4.5.2	Moagem dos Grãos de Café.....	99
4.6	Extração do Óleo usando Grãos de Café <i>Canephora</i> Moidos.....	102
4.7	Comparação dos Fracionamentos Usando Grãos Inteiros, Partidos e Moidos.....	104
4.7.1	Remoção da Cafeína nos Fracionamentos dos Materiais Extraíveis de Grãos de Café.....	105
4.7.2	Remoção da Trigonelina nos Fracionamentos dos Materiais Extraíveis dos Grãos de Café <i>Canephora</i>	107

4.7.3	Remoção do Ácido Clorogênico nos Fracionamentos dos Materiais Extraíveis de Grãos de Café.....	107
4.8	Extração de Cafeína da Folhas de Café com CO ₂ SC.....	113
Capítulo 5 Modelagem Termodinâmica		
5.1	Equilíbrio de Fases.....	117
5.1.1	A Equação Cúbica.....	119
5.1.2	Regras de Mistura.....	122
5.1.3	Algoritmo do Equilíbrio Sólido/SCF.....	125
5.2	Cálculo de Algumas Propriedades para a Modelagem do Sistema Sólido/SCF.....	126
5.2.1	Cálculo da Pressão de Sublimação da Cafeína.....	126
5.2.2	Determinação das Propriedades Críticas da Cafeína.....	126
5.2.3	Cálculo do Fator Acêntrico.....	132
5.3	Sistema Cafeína Pura/CO ₂ Supercrítico.....	132
Capítulo 6 Conclusões e Recomendações		
6.1	Conclusões.....	137
6.2	Recomendações.....	139
	Referências Bibliográficas	141
	Apêndices	161
	Apêndice A	162
	Apêndice B	164
	Apêndice C	166
	Apêndice D	173
	Apêndice E	178
	Apêndice F	181

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Diagrama de Estado do CO ₂	3
Figura 2.1	Estrutura Química de uma Amina ‘Cafeína’.....	9
Figura 2.2	Reação Típica de uma Amina e um Ácido formando um Sal.....	10
Figura 2.3	Extração Convencional de Alcalóides.....	15
Figura 2.4	Diagrama P-T do CO ₂ com a Densidade como Terceira Dimensão.....	19
Figura 2.5	Solubilidade do 2,3 DMN no CO ₂	20
Figura 2.6	Aparelho Experimental de um Processo Típico de Extração Supercrítica.....	25
Figura 2.7	Trigonelina e a Amida Serotonina.....	32
Figura 2.8	Demetilação da Trigonelina.....	34
Figura 2.9	Estrutura de um Ácido Quínico.....	36
Figura 2.10	Estrutura de Resíduos Esterificados Encontrados em CGA dos Grãos de Café.....	36
Figura 2.11	Alcalóide Purina.....	40
Figura 2.12	Solubilidade do Naftaleno no CO ₂ a 308 K usando equações de estado	65
Figura 2.13	$\bar{V}_i^\infty$ para o Naftaleno no CO ₂ Supercrítico a 35° C.....	69
Figura 2.14	$\bar{V}_i^\infty$ do Naftaleno no CO ₂ a 35° C, usando parâmetro k_{12} de PR e RW.....	70
Figura 2.15	$\bar{V}_i^\infty$ e K_T para o Tetrabromometano no CO ₂ a 35° C.....	71
Figura 3.1	Fluxograma do Sistema de Extração Supercrítica.....	78

Figura 3.2	Esquema de Operação a Alta Pressão Utilizando o Extrator Simples....	82
Figura 4.1	Solubilidade da Cafeína Pura no CO ₂ Supercrítico.....	88
Figura 4.2	Solubilidade da Cafeína no CO ₂ Supercrítico como Função da Densidade Reduzida.....	90
Figura 4.3	Diâmetro Médio dos Grãos de Café Inteiro vs Fração Ponderal.....	91
Figura 4.4	Material Extraível obtido na Extração dos Grãos Inteiros com CO ₂ SC.	92
Figura 4.5	Teor de Cafeína nos Extratos obtidos durante o Fracionamento com CO ₂ Supercrítico a 313 K.....	94
Figura 4.6	Teor da Trigonelina no Fracionamento dos Grãos de Café Inteiro a 313K.....	95
Figura 4.7	Teor de Ácido Clorogênico no Fracionamento dos Grãos de Café Inteiros a 313 K.....	96
Figura 4.8	Material de Interesse Obtido no Fracionamento dos Grãos Inteiros a 313K e 15 MPa.....	97
Figura 4.9	Diâmetro Médio dos Grãos de Café Partidos vs Fração Ponderal.....	99
Figura 4.10	Diâmetro Médio dos Grãos de Café Moídos vs Fração Ponderal.....	100
Figura 4.11	Quantidade de Material Extraível dos Grãos de Café Moídos no CO ₂ Supercrítico.....	101
Figura 4.12	Teor de Cafeína no Material Extraível de Grãos Moídos.....	102
Figura 4.13	Quantidade de Óleo de Café Extraído com CO ₂ SC nos Grãos Moídos.	103

Figura 4.14	Teor de Óleo de Café no CO ₂ Supercrítico.....	104
Figura 4.15	Teores de Cafeína nos Fracionamentos com CO ₂ SC a 15 MPa e 313K	106
Figura 4.16	Teores de Trigonelina nos Fracionamentos com CO ₂ SC a 15 MPa e 313 K.....	108
Figura 4.17	Teores de Ácido Clorogênico nos Fracionamentos com CO ₂ SC.....	109
Figura 4.18	Teores de Cafeína no Fracionamento com CO ₂ SC a 313 K.....	111
Figura 4.19	Teores de Trigonelina no Fracionamento a 313 K.....	112
Figura 4.20	Teores de Ácido Clorogênico no Fracionamento a 313 K.....	113
Figura 4.21	Teores de Cafeína obtidos durante o Fracionamento Utilizando Folhas de Café <i>arabica</i> a 313 K e 22 MPa.....	114
Figura 5.1	Algoritmo para o Cálculo do Equilíbrio Sólido/SCF.....	125
Figura 5.2	Molécula de Cafeína para a Estimativa das Propriedades Críticas.....	127
Figura 5.3	Ajuste dos Dados Experimentais do Sistema Cafeína Pura/CO ₂ Supercrítico com a Regra de Mistura de van der Waals.....	133
Figura 5.4	Ajuste dos Dados Experimentais do Sistema Binário: Cafeína Pura/CO ₂ SCF com a Regra de Mistura de Panagiotopoulos & Reid.....	134
Figura 5.5	Correlação das Solubilidades no Sistema Binário Utilizando a Regra de Mistura de Mohamed & Holder.....	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Alcalóides Úteis.....	11
Tabela 2.2	Propriedades Físicas de Alguns Fluidos Supercríticos.....	22
Tabela 2.3	Propriedades Físicas do CO ₂ Supercrítico.....	23
Tabela 2.4	Setores Interessados na Extração com Fluidos Supercríticos.....	26
Tabela 2.5	Extração com Gases Supercríticos (Uso de Extrato e Resíduo).....	27
Tabela 2.6	Extração com Gases Supercríticos - Uso do Extrato.....	27
Tabela 2.7	Produção de Grãos de Café no Mundo.....	29
Tabela 2.8	Composição dos Grãos Verdes de Café.....	29
Tabela 2.9	Composição Química da Polpa de Café.....	30
Tabela 2.10	Composição da Mucilagem.....	31
Tabela 2.11	Composição da Casca do Café.....	31
Tabela 2.12	Conteúdo de Cafeína em Folhas e Sementes de Frutos Imaturos e Maduros de espécies de <i>Coffea</i> e <i>Paracoffea</i>	32
Tabela 2.13	Conteúdo de Trigonelina em Sementes de Café.....	35
Tabela 2.14	Conteúdo de Ácido Clorogênico nos Grãos de Café da Índia.....	37
Tabela 2.15	Conteúdo de Ácido Clorogênico em Diversos Grãos de Café.....	38
Tabela 2.16	Composição de Lipídios nos Grãos de Café.....	39
Tabela 2.17	Percentagem de Óleo Presente nos Grãos Verdes de Café.....	40
Tabela 2.18	Alcalóides Purina.....	40
Tabela 2.19	Solubilidade da Cafeína em Água.....	42
Tabela 2.20	Solubilidade da Cafeína em Solventes Orgânicos.....	42
Tabela 2.21	Solubilidade da Cafeína em Fluidos Supercríticos.....	43
Tabela 2.22	Medidas Calorimétricas.....	44

Tabela 2.23	Medidas de Pressão de Vapor.....	44
Tabela 2.24	Densidades no Estado Sólido de Purinas.....	45
Tabela 2.25	Momento Dipolar das Purinas.....	45
Tabela 2.26	Momentos Dipolares no Estado Normal e Excitado de Derivados de Purinas.....	45
Tabela 2.27	Propriedades da Cafeína.....	46
Tabela 2.28	Quantidade de Xícaras de Café Necessária para Causar Determinados Efeitos Fisiológicos Relacionados com a Cafeína.....	49
Tabela 2.29	Quantidade de Cafeína em Produtos Comumente Consumidos pelo Ser Humano.....	49
Tabela 2.30	Patentes de Descafeinação do Café.....	55
Tabela 2.31	Patentes dos Estados Unidos sobre Descafeinação do Café.....	56
Tabela 2.32	Consumo de Café Descafeinado nos Estados Unidos.....	58
Tabela 2.33	Mercado para o Café em Alguns Países Europeus.....	59
Tabela 2.34	Sistemas Binários: Dióxido de Carbono + Sólido.....	61
Tabela 2.35	Modelos Termodinâmicos Aplicados a Sistemas Sólido-Fluido.....	66
Tabela 4.1	Solubilidade da Cafeína Pura no CO ₂ Supercrítico a 313 K.....	89
Tabela 5.1	Pressão de Sublimação da Cafeína.....	126
Tabela 5.2	Determinação das Propriedades Críticas da Cafeína pelo Método de Joback.....	128
Tabela 5.3	Estimativa das Propriedades Críticas da Cafeína pelo Método de Somayajulu.....	129
Tabela 5.4	Propriedades Críticas Encontrados pelo Método de Contribuição de Grupos de Constantinou & Gani.....	130

Tabela 5.5	Propriedades Críticas Encontradas pelo Uso de Diferentes Correlações.....	132
Tabela 5.6	Sistema Cafeína Pura/CO ₂ Supercrítico a 313 K.....	135

NOMENCLATURA

a	Parâmetro Atrativo da Equação de Estado
A	Parâmetro da Equação
b	Parâmetro Volumétrico ou Repulsivo da Equação de Estado
B	Parâmetro de Equação ou Segundo Coeficiente Virial
f	Fugacidade
k	Constante de Boltzmann ($1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K)
M	Peso Molecular
m	Parâmetro da Equação de Estado
P	Pressão
R	Constante Universal dos Gases
T	Temperatura
SG	Peso Específico
$\bar{v}$	Volume Molar Parcial
V	Volume Total
x	Fração Molar na Fase Líquida
x_{ij}	Fração Molar Local
y	Fração Molar na Fase Vapor
z	Fator de Compressibilidade

Letras Gregas

α	Parâmetro da Equação
η	Coeficiente de Interação Binária

δ	Coeficiente de Interação Binária
ϕ	Coeficiente de Fugacidade
∞	Infinito
μ	Potencial Químico
ω	Fator Acêntrico
ρ	Densidade
γ	Coeficiente de Atividade
ξ	Tamanho do Cluster
Δ	Variação

Subscritos

b	Ebulição
c	Propriedade Crítica
i	Componente de uma Mistura
ij	Componentes i-j
j	Componente de uma Mistura
k	Componente de uma Mistura
m	Componente Máximo
r	Propriedade Reduzida

Sobrescritos

L	Fase Líquida
m	Ordem de Variação
OS	Fase Sólida

- V Fase Vapor
- SCF Fluido Supercrítico
- Referência

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A história dos princípios ativos é em grande parte a história primitiva da botânica. Há mais de 4000 anos, os assírios conheciam algumas centenas de plantas medicinais, e os egípcios falavam de preparações e usos medicinais. Alguns séculos antes de Cristo, os gregos davam grande atenção às plantas medicinais. Na Idade Média, do século XV ao XVII, nasceu a Botânica Moderna, que classifica as drogas conforme as plantas das quais derivam, o tipo de enfermidade que combatem, sua natureza ou similaridade química. Na época medieval, as plantas medicinais foram as primeiras às quais o homem prestou especial atenção.

Entre as substâncias químicas que procedem de extratos de plantas, encontram-se os alcalóides. Estes são compostos orgânicos encontrados em folhas, sementes, raízes e cascas (Bentley, 1966). Alguns alcalóides, como a morfina extraída do ópio, a quinina, subministrada pela quina, e a ergotamina do ergot, utilizada em cefaléias severas, são altamente tóxicos, apresentando aplicações terapêuticas em doses moderadas. Entre os produtos mais consumidos contendo alcalóides, encontram-se o café e o guaraná, que contêm cafeína, e o tabaco, que contém nicotina.

Os processos para a recuperação de alcalóides de produtos naturais são de grande interesse para as indústrias alimentícias e farmacêuticas. As técnicas convencionais empregadas na indústria são constituídas, basicamente, pelas seguintes fases: preparação da matéria prima, extração e purificação. A extração é normalmente realizada com solventes químicos imiscíveis na água, em meio alcalino, ou alternativamente com solventes solúveis na água (álcoois). A utilização deste último resulta em extrações rápidas devido ao maior poder de solubilização, a custo de uma seletividade menor.

Uma variedade de tecnologias que conduzem à purificação dos alcalóides dos extratos tem sido investigada, como por exemplo destilação, cristalização e precipitação fracionada de sais (McKillop, 1970).

Além dessas tecnologias de processamento, separação e purificação já apontadas, surgiu recentemente uma nova tecnologia de extração que utiliza fluidos supercríticos como solventes de extração (Brunetti et al., 1985). O potencial de cada um destes processos de extração é limitado pelo compromisso entre custo e seletividade da operação. Para grandes volumes de produção, a tendência é optar pelos métodos convencionais. Porém, estes métodos apresentam certas desvantagens como a formação de resíduos provenientes dos solventes químicos usados na extração e/ou de alterações no produto final com a degradação térmica devido às altas temperaturas alcançadas durante as etapas de extração e purificação. Apesar da extração com dióxido de carbono supercrítico exigir um investimento maior, é um processo extremamente específico em sua atuação e, portanto, mais indicado para a extração e purificação de alcalóides. Com esta tecnologia, a extração e a purificação são realizadas simultaneamente, pois a seletividade do solvente supercrítico pode ser modificada com alterações nas variáveis termodinâmicas.

O processo com fluidos supercríticos baseia-se na exploração das propriedades do fluido em torno do seu ponto crítico, no qual o fluido tem uma densidade semelhante àquela na fase líquida. As propriedades de transporte por sua vez, aproximam-se daquelas da fase gasosa. Na região supercrítica, as propriedades são particularmente sensíveis à temperatura e pressão, gerando mudanças enormes na densidade e, portanto, no poder de solubilização. Essa característica confere ao fluido supercrítico (FSC) grande importância em processos de extração, pois a densidade de solventes líquidos só pode ser alterada pela adição de outros solventes, ou por considerável aumento na temperatura. Uma outra vantagem do uso de FSC em comparação aos líquidos é o fato de ele possuir uma viscosidade menor e um coeficiente de

difusão de massa maior, apresentando portanto, maiores taxas de transferência de massa. A solubilidade da fase condensada no fluido supercrítico é caracterizada por um comportamento retrógrado, ou seja, aumenta com o aumento da pressão a temperatura constante e decresce com o aumento da temperatura numa certa faixa de pressão.

Na Figura 1.1 mostra-se a coexistência de duas fases (vapor - líquido) numa temperatura menor que a crítica ($T_r < 1$). Para densidades baixas temos a fase vapor e para altas, a fase líquida. Acima da temperatura crítica ($T_r > 1$) existe uma grande variação da densidade com a pressão. De fato o fluido supercrítico se caracteriza por possuir uma alta densidade e próximo do ponto crítico sua compressibilidade é infinita. Portanto, escolhendo as condições é possível formar um fluido com a densidade de um líquido e a compressibilidade de um gás.

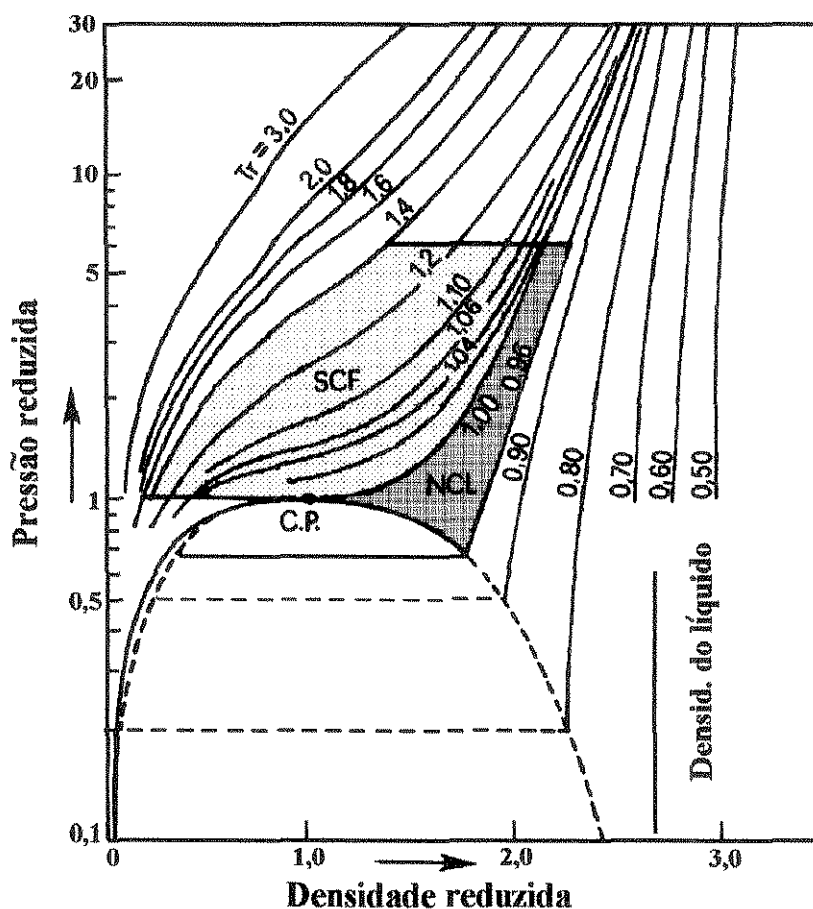


Figura 1.1. Diagrama de Estado do CO₂: C.P. Ponto Crítico, SCF: Região Supercrítica, NCL: Região Próxima ao Ponto Crítico (Brunetti et al., 1985).

O dióxido de carbono, uma substância não-tóxica, não-inflamável, e de custo relativamente baixo, é um solvente atrativo na extração de produtos farmacêuticos e componentes de alimentos. Entre as muitas vantagens do uso do CO₂ supercrítico pode-se citar a facilidade de separação do material extraído do solvente, que é realizada por uma simples manipulação de temperatura ou pressão; enquanto que nos processos de extração convencionais com líquidos, um outro processo, como destilação, é necessário para recuperar o soluto e reciclar o solvente. Na extração pode-se obter diretamente um produto cristalino com morfologias e tamanhos de partículas controláveis (Mohamed et al., 1989a; b).

Os trabalhos teóricos que tentam explicar o possível mecanismo molecular envolvido na solubilização (Debenedetti, 1987) baseiam-se nas medidas do volume molar parcial do soluto na mistura (mudança no volume total da mistura com adição de um mol do soluto, mantidos constantes a temperatura, pressão e número de moles de outras espécies na mistura). As mudanças grandes e negativas no volume total da mistura medidas depois da adição de um soluto a um solvente supercrítico são atribuídas à formação de grandes agrupamentos de moléculas de solvente ao redor de cada molécula do soluto. O aumento da solubilidade é, então, nada mais do que uma manifestação macroscópica desta aglomeração molecular denominada 'clustering'.

Os primeiros usos da extração supercrítica foram relatados por Hannay & Hogarth em 1879. Tais estudos foram intensificados, surgindo muitas patentes para diversos produtos naturais como café, tabaco, chá mate e especiarias (Roselius et al., 1972a, b; Vitzhum & Hubert, 1972; 1973; Vitzhum et al., 1975; 1976; Zosel, 1971; 1972; 1974; 1975). Outros processos de engenharia têm sido testados, como a regeneração do carbono ativo usado para extrair poluentes orgânicos de águas residuais (Modell et al., 1979), a separação de etanol-água (McHugh et al., 1981), entre outros. Além disto, a extração supercrítica tem usado CO₂

como solvente para extração de diversos alcalóides como a cafeína, quinina e morfina (Ndiomu & Simpson, 1988), teofilina e teobromina (Johannsen & Brunner, 1994), codeína e papaverina (Stahl & Willing, 1980), sulfonamidas (Cross et al., 1993), entre outros.

Num processo típico de extração supercrítica, o material contendo o produto de interesse é colocado no extrator. Uma corrente de CO₂ é passada no extrator, dissolvendo muitos compostos. A manipulação da temperatura ou pressão torna o CO₂ mais seletivo na extração de certos compostos. Portanto, mudando um destes parâmetros, um ou mais dos materiais dissolvidos podem precipitar no separador após a despressurização do sistema. Além disto, na tubulação do sistema encontra-se um trocador de calor que permite reciclar o CO₂ para sua reutilização no processo.

A extração da cafeína de produtos naturais com fluidos supercríticos tem demonstrado ser uma tecnologia muito promissora, apresentando vantagens em relação aos processos de extração convencional utilizando solventes orgânicos como o acetato de etila. Estudos (Lack & Seidlitz, 1993) mostraram que o custo de investimento inicial baseado em CO₂ é alto, mas o processo provê uma boa qualidade tanto do café como da cafeína. Ambos processos requerem que se saturem os grãos com vapor de água antes da extração. No entanto, o acetato de etila consome maior quantidade de vapor para retirar o solvente residual do produto. A extração com CO₂ supercrítico origina uma bebida de qualidade similar àquela obtida por grãos não tratados, o que não acontece com o processo de extração que utiliza acetato de etila.

De acordo com Karrer (1946) a principal ação da cafeína é a diurese, excitando também o sistema nervoso central e agindo no tecido muscular do aparelho circulatório e no músculo cardíaco. Tem pouco efeito sobre o sistema digestivo. Em pequenas doses diminui a fadiga, sendo prejudicial em excesso (Gilman, 1991).

Segundo a Farmacopéia Brasileira, a cafeína está incluída entre os excitantes psicomotores que possuem principalmente a propriedade de estimular a atividade mental.

Segundo Mingóia (1967), em doses terapêuticas (100-200mg) a cafeína produz leve excitação psíquica, favorecendo o trabalho intelectual e afastando a sonolência e a sensação de fadiga.

No sistema cardiovascular, notou-se, em muitos casos, a dilatação dos vasos dérmicos e renais. Para o trato gastrointestinal, rim e fígado, a cafeína induz maior liberação de secreções gástricas e biliares, assim como uma excitação no peristaltismo intestinal (Czok, 1967 a, b).

A descafeinação com CO₂ não tem alcançado um bom nível de utilização em países em vias de desenvolvimento pelo fato de não existir um desenvolvimento tecnológico adequado para a produção de café descafeinado. Isto ocorre no Brasil, um dos maiores produtores e exportadores mundiais de café. A cafeína obtida é vendida às indústrias farmacêuticas e produtoras de bebidas de cola, permitindo receitas suficientes para cobrir os custos do processo de descafeinação (Coffee Benefaction, 1986). Devido ao alto teor de cafeína, o café *canephora* contendo mais de 2% em peso é menos valorizado que o café *arábica* (com teor de 1%). Portanto, a descafeinação do café *canephora* é vantajosa tanto para a obtenção da cafeína quanto para valorização do café.

A recuperação da cafeína com CO₂ já é um processo na escala de planta piloto e industrial na Alemanha e Estados Unidos. Porém, informações sobre o processo são guardados como segredos e patentes industriais, e os dados são quase inexistentes na literatura científica. Muitas patentes demonstraram a viabilidade de utilização de CO₂ supercrítico como solvente na extração da cafeína pura (Johansenn & Brunner, 1994) e dos grãos do café (Peker et al., 1992). No entanto, pouco existe na literatura sobre a extração de outras substâncias como a trigonelina e o ácido clorogênico.

A trigonelina é um alcalóide encontrado em pequenas quantidades nos grãos de café. Os produtos provenientes de sua degradação térmica, como o ácido nicotínico (vitamina B3 'niacina'), têm recebido considerável atenção devido a sua importância do ponto de vista

nutricional. Este produto apresenta uma baixa atividade fisiológica, atuando principalmente no sistema nervoso central, na secreção da bile e no intestino. A trigonelina possui uma baixa toxicidade comparada com a cafeína. Após a torrefação o nível de ácido nicotínico aumenta devido a demetilação progressiva da trigonelina.

Existem hipóteses de que as propriedades sensoriais da bebida de café são relacionadas a um composto denominado ácido clorogênico (CGA). Alguns isômeros deste composto formariam complexos com a cafeína, originando certos odores na bebida de café. Por isso, supõe-se que o CGA possui um importante papel na qualidade desta bebida. Assim, as análises em HPLC dos conteúdos de CGA nos grãos verdes e descafeinados seriam parâmetros importantes na determinação da qualidade e do preço do café.

O presente trabalho tem como objetivo geral o levantamento de subsídios experimentais e teóricos para a compreensão adequada do processo de extração de alcalóides e ácido clorogênico dos grãos de café *canephora* com dióxido de carbono supercrítico. Os alcalóides considerados neste estudo incluem a cafeína e a trigonelina.

No capítulo 2 apresentamos a Revisão Bibliográfica, introduzindo fundamentos básicos sobre alcalóides, sua importância, uso e métodos de extração e purificação. Em seguida, discutem-se conceitos básicos e generalidades que envolvem o café, a cafeína, a trigonelina e o ácido clorogênico, assim como noções sobre fluidos supercríticos e extração supercrítica, para uma maior compreensão do processo. Na sequência, os principais trabalhos publicados na área de extração são discutidos, apresentando-se também um levantamento das principais patentes e trabalhos publicados sobre extração da cafeína pura usando fluidos supercríticos. Finalizando, são discutidos os trabalhos sobre modelagem termodinâmica de sistemas binários envolvendo fluidos supercríticos.

No capítulo 3 são apresentados os materiais e equipamentos usados nos experimentos deste trabalho, entre os quais o sistema de extração supercrítica, bem como os procedimentos básicos de operação e análises cromatográficas.

No capítulo 4 apresentam-se os resultados da extração supercrítica da cafeína pura com CO₂ supercrítico; são também discutidos os diferentes resultados dos experimentos realizados com os grãos de café *canephora*, espécie Robusta, para extrações de cafeína, trigonelina e ácido clorogênico usando dióxido de carbono supercrítico.

No capítulo 5 uma modelagem termodinâmica do equilíbrio sólido-fluido utilizando uma equação de estado cúbica e de quarta ordem foi desenvolvida e usada para correlacionar as solubilidades do sistema binário cafeína-CO₂ supercrítico.

No capítulo 6 são apresentadas as principais conclusões e recomendações. Espera-se que o conhecimento do comportamento das solubilidades dos alcalóides possa contribuir para o desenvolvimento adequado das extrações e fracionamentos com fluidos supercríticos.

Atualmente, uma das grandes esperanças dos químicos é conseguir obter compostos com ação quimioterapêutica sobre os tumores cancerígenos. A natureza nos fornece grande quantidade de compostos, sendo bem provável que os agentes mais eficazes na quimioterapia do câncer sejam produtos naturais que aguardam apenas serem descobertos e extraídos das plantas. Alguns alcalóides isolados apresentam-se como agentes anti-neoplásicos potenciais. Suas estruturas complexas os tornam pouco prováveis para uma síntese em larga escala.

Além do desenvolvimento técnico-científico, espera-se que os resultados sirvam para o desenvolvimento econômico de extração dos alcalóides dos grãos de café, abrindo a possibilidade de formulação tanto de produtos atraentes aos consumidores preocupados com sua saúde (café descafeinado) como para subprodutos utilizados como princípios ativos em medicamentos (cafeína e trigonelina).

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ALCALÓIDES E PRODUTOS NATURAIS

Alcalóides são compostos orgânicos contendo pelo menos um átomo de nitrogênio de caráter básico no anel heterocíclico. Segundo Bentley (1966), estes princípios ativos encontram-se em folhas, sementes, raízes e cascas de plantas, particularmente nas famílias papaveraceae (papoula), papilionaceae (lupino), ranunculaceae (acônitos) e solanaceae (tabaco).

Alguns alcalóides são altamente tóxicos, apresentando aplicações terapêuticas em doses moderadas, dentre os quais podemos citar a morfina, extraída do ópio, a quinina, subministrada pela quina, a cocaína, encontrada na coca, e a cafeína, no café. Quase todos os alcalóides possuem atividade farmacológica, além de possuírem ações fisiológicas muito pronunciadas no organismo, de interesse para os químicos, bioquímicos e farmacologistas.

2.1.1. Generalidades:

Costa (1975) conceituou como alcalóides os grupos heterogêneos de substâncias orgânicas de origem vegetal definidos pela função amina (raramente amida). A Figura 2.1 mostra a estrutura química de uma amina típica, a 'Cafeína'.

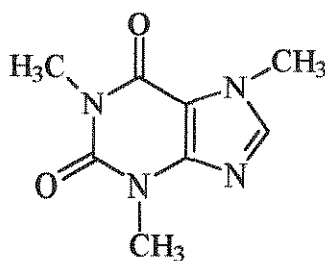


Figura 2.1. Estrutura Química de uma Amina: 'Cafeína' (Morrison, 1961).

Na molécula das aminas, três dos cinco elétrons planetários do átomo de nitrogênio encontram-se em ligação covalente com os radicais (R), permitindo ao par de elétrons restante captar prótons. Estas bases nitrogenadas de estrutura complexa possuem propriedades semelhantes aos álcalis, formando sais com os ácidos. Na Figura 2.2, mostra-se a reação típica de uma amina com o ácido clorídrico. O nitrogênio da amina compartilha os dois elétrons com o próton dissociado do ácido clorídrico, adquirindo uma carga positiva, enquanto o íon cloro dissociado é atraído pelo radical positivo formando um sal:



Figura 2.2. Reação Típica de uma Amina e um Ácido formando um Sal.

O átomo de nitrogênio pertence a uma função amina primária, secundária ou, na grande maioria, a uma amina terciária. A sua basicidade em solução aquosa relaciona-se com a possibilidade de se dissociar em prótons e cátions.

Assim como para a maioria dos produtos naturais, não existe uma nomenclatura sistemática para os alcalóides. Seus nomes possuem o sufixo ‘**ina**’, indicando a presença do grupo amina. Sua estrutura complexa e seu uso amplo em medicamentos fazem com que sejam necessárias nomenclaturas simples. Alguns nomes referem-se a sua ação fisiológica, por exemplo a morfina (de Morfeus, deus dos sonhos). Outros têm associação histórica, como a pelletierina (Pelletier, químico francês). Mas a maioria são derivados do nome botânico da planta ou espécies dos quais são extraídos, como por exemplo, a papaverina (*Papaver Somniferum*), a cinchonina (espécie *Cinchona*) e a cafeína (*Coffea e Paracoffea*).

Para designar os diferentes alcalóides encontrados numa mesma planta, Nehmi (1965) usou prefixos e sufixos combinados com a raiz do nome, por exemplo cinchonina, cinchonidina, **hidrocinchonina**, **hidrocinchonidina**.

Estes compostos naturais possuem propriedades atrativas e úteis, como pode ser visto na Tabela 2.1. Recentemente, perfumes, corantes e insumos farmacêuticos estão sendo obtidos exclusivamente de extratos de plantas, cujas composições e propriedades variam com o método de extração.

Tabela 2.1. Alcalóides Úteis Segundo Degering (1953).

Alcalóide	Fórmula	Fonte	Uso
• Morfina	C ₁₇ H ₁₉ NO ₃	Papoula	Alivia a dor.
• Codeína	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃	Papoula	Controla a tosse e alivia a dor.
• Cocaína	C ₁₇ H ₂₁ NO ₄	Folha da coca	Anestesia local.
• Apomorfina*	C ₁₇ H ₁₇ NO ₂	Morfina	Causa vômito.
• Atropina	C ₁₇ H ₂₃ NO ₃	Beladona	Oftalmológico (midriático).
• Escopolamina	C ₁₇ H ₂₁ NO ₄	Espécies de datura	Narcótico.
• Cafeína	C₈H₁₀N₄O₂	Café	Estimulante e diurético.
• Efedrina	C ₁₀ H ₁₅ NO	Efedra	Vasoconstritor.
• Ergonovina	C ₁₉ H ₂₃ N ₃ O ₂	Ergo	Obstétrico (oxitócico).
• Nicotina	C ₁₀ H ₁₄ N ₂	Tabaco	Inseticida.
• Quinina	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂	Casca de cinchona	Contra malária.
• Estriquinina	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₂	Noz vômica	Veneno para rato.

**Alcalóide derivado (não ocorre naturalmente).*

O interesse principal nos alcalóides deve-se a sua natureza e seus efeitos farmacológicos, à biosíntese na planta, e a suas propriedades químicas e físico-químicas.

A importância dos alcalóides, segundo McKillop (1970), também deve-se à função que cumpre na planta, a saber: formação do mecanismo de defesa da planta, minimizando os

ataques de insetos e animais devido a suas atividades biológicas e sabores amargos. O papel desses compostos em vegetais ainda é discutível, porém, as evidências mais fortes apontam para uma relação com a proteção contra pragas e doenças (Robinson, 1974).

Em cada planta alcaloífera existe uma mistura de vários alcalóides de estruturas químicas semelhantes, na qual predomina o alcalóide principal. Os outros encontram-se em quantidades muito pequenas, salvo algumas exceções (noz vômica e quinas). A concentração dos alcalóides nos tecidos vegetais varia dependendo de diferentes fatores, tais como a fertilidade do solo, temperatura, altitude, idade do tecido, maturação do fruto. De modo geral assume-se que tecidos jovens (frutos, flores e folhas novas) apresentam o maior teor de alcalóides.

Exatamente por apresentarem atividade fisiológica sobre animais, alguns alcalóides possuem utilidade terapêutica quando administrados em doses moderadas. A importância de alcalóides como cafeína, morfina, pilocarpina quase não precisam ser mencionados. Estes são princípios ativos usados em medicamentos devido a suas propriedades estimulantes, sedativas, analgésicas ou midriáticas.

2.1.2. Características e Classificação dos Alcalóides:

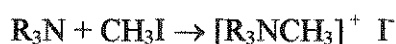
Os alcalóides possuem em suas moléculas átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio, pertencentes ao grupo funcional amina (Cordell, 1981). O oxigênio confere-lhes propriedades físicas como a formação de cristais praticamente não voláteis, sem cor e sem cheiro, com raras exceções (berberina e sanguinarina). Os não oxigenados contêm só carbono, hidrogênio e nitrogênio, e são líquidos, odoríferos e voláteis (nicotina e esparteína), mas os seus sais são sólidos e fixos. Em relação às propriedades físicas, os alcalóides:

- cristalizam melhor que os açúcares.

- são opticamente ativos devido a sua propriedade de deslocamento da luz polarizada a esquerda e direita: levógiros e dextrógiros (cinconina e pilocarpina), com exceção da berberina e da papaverina.
- são compostos sem cor, com exceção da berberina, que é amarela.
- são solúveis na maioria de solventes orgânicos (benzeno, acetato de etila, entre outros).
- são venenosos e tóxicos.
- quase todos apresentam sabor extremamente amargo.

Dentre as suas propriedades químicas devemos ressaltar:

- os alcalóides formam sais cristalinos com os ácidos orgânicos ou inorgânicos.
- combinam-se com halogênios alquílicos (cloreto de metila ou iodeto de etila) para formar sais de amônia quaternária:



- a maioria são aminas ternárias que, em reação com 30% de peróxido de hidrogênio formam óxidos de amino (Wingrove & Caret, 1992):



De acordo com Bentley (1966) e Cordell (1981), a identificação é realizada com ajuda dos reagentes gerais, que são agrupadas em: i) reagentes iodados; ii) derivados orgânicos nitrogenados; iii) reagentes de precipitação; e iv) reagentes cromáticos.

Os alcalóides extraídos identificam-se por suas propriedades físicas ou por aquelas pertencentes a seus sais: ponto de fusão, poder rotatório específico, solubilidade, forma e cor dos cristais, reações específicas (particularmente cromáticas) e propriedades físico-químicas. Para distinguir as estruturas análogas nas moléculas dos alcalóides usam-se os espectros de absorção no ultravioleta e infravermelho, ou ainda, de massa e de ressonância magnética nuclear.

A classificação dos alcalóides varia de autor para autor. Por exemplo, Hesse (1978) classifica os alcalóides como: a) Alcalóides heterocíclicos: pirrolidina, índole, piperidina, piridina, tropano, histamina, imidazol e guanidina, isoquinolina, quinolina, acridina, quinazolina e izidina; b) Alcalóides com um nitrogênio exocíclico; c) Proto-alcalóides (putrescina, espermidina e espermina); d) Alcalóides peptidos; e) Alcalóides diterpênicos; e f) Alcalóides esteroidais.

Allinger (1978) e Finar (1970) classificam os alcalóides de acordo com suas relações estruturais, origem botânica, critério espectroscópico, o número de átomos de nitrogênio e sua posição na estrutura: a) Alcalóides heterocíclicos; b) Alcalóides com nitrogênio exocíclico e aminas alifáticas; c) Alcalóides putrescina, espermidina e espermina; d) Alcalóides peptidos; e) Alcalóides terpênicos e esteroidais.

2.1.3. Extração dos Alcalóides

A extração dos alcalóides é uma operação difícil e prolongada, assim como sua purificação. Nos métodos convencionais, o material vegetal é extraído em meio alcalino (NH_4OH) com solventes orgânicos (cloreto de etila, benzeno, entre outros). Ao extrato obtido, em seguida é adicionada uma solução de ácido clorídrico diluído, formando duas fases (uma fase orgânica e outra fase aquosa). O alcalóide forma um sal de cloro na fase aquosa e é separado dos demais componentes do extrato, que permanecem na fase orgânica. Uma base (NH_4OH) é subsequente adicionada a fim de precipitar os alcalóides na fase aquosa. Para alcançar um maior grau de pureza, o precipitado obtido pode ser dissolvido novamente num outro solvente orgânico imiscível na água (clorofórmio), cristalizando em seguida o alcalóide pela evaporação do solvente (Wingrove & Caret, 1992) (Ver Figura 2.3).

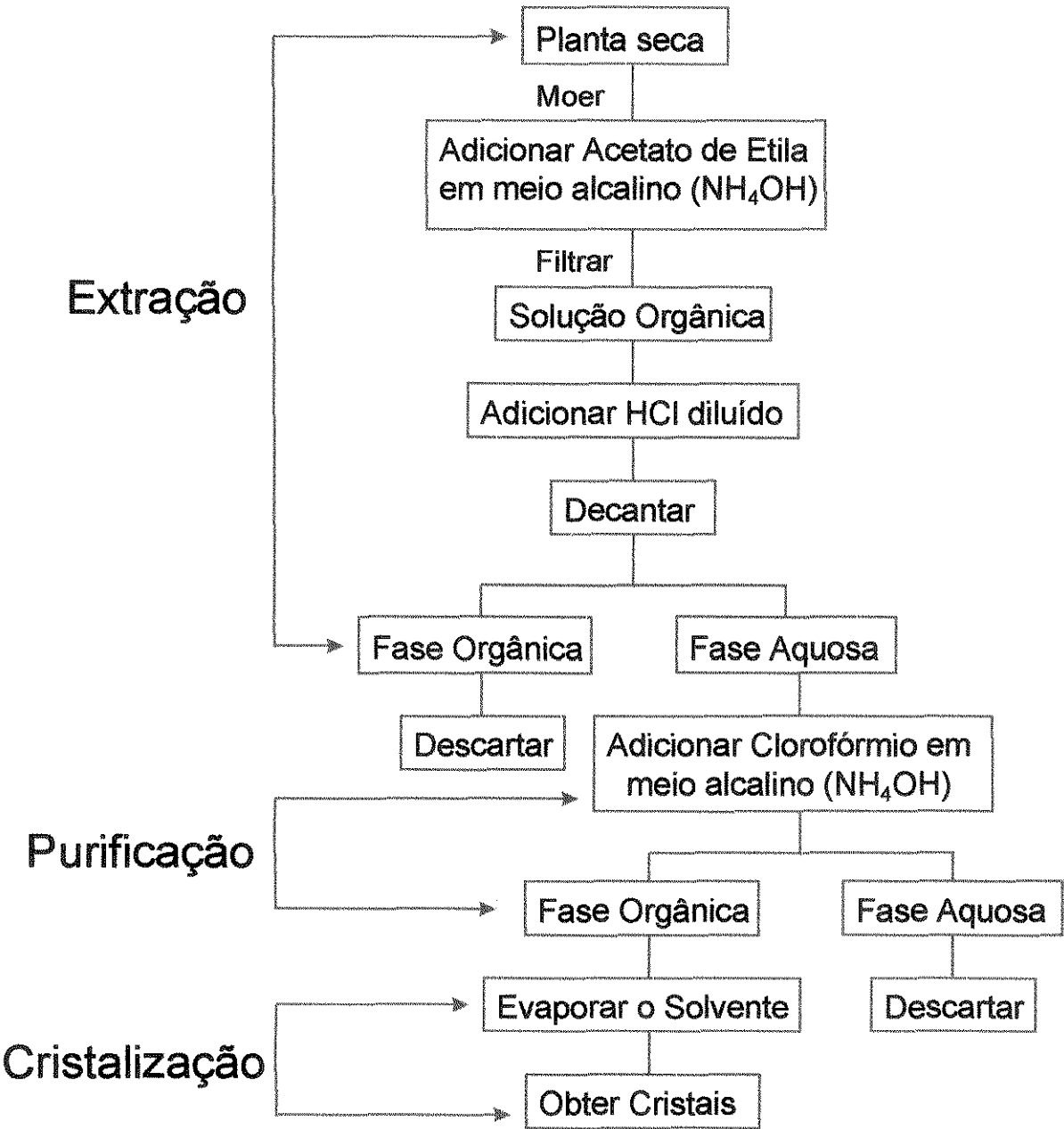


Figura 2.3. Extração Convencional de Alcalóides.

A escolha do solvente baseia-se na capacidade de extrair os alcalóides sem arrastar quantidades significativas de outros constituintes de natureza diferente. O éter, apesar de ser um bom solvente, é muito volátil, inflamável e parcialmente solúvel na água, acarretando perdas (Costa, 1975). Em comparação com o éter, o clorofórmio oferece diversas vantagens, como pouca volatilidade e insolubilidade na água, porém forma emulsões estáveis com a água e possui pouco poder de penetração nas paredes celulares dos grãos. Álcoois, excelentes

solventes com elevado poder de penetração, são pouco usados por extrair muitas substâncias inertes ricas em taninos, matérias resinosas, e corantes, que prejudicam as purificações subseqüentes. Justifica-se o uso do álcool na falta de outros solventes ou quando se empregam os hidróxidos de cálcio e de magnésio, uma vez que estas bases precipitam as impurezas, tais como taninos.

As técnicas industriais de extração baseiam-se nas propriedades de solubilização e precipitação. Portanto, a existência de vários constituintes análogos exige o conhecimento adequado das propriedades dos alcalóides predominantes nas misturas naturais.

Os aparelhos industriais convencionais são formados de: moinhos mecânicos, percoladores cilíndricos em série, destiladores que concentram as soluções extrativas, separadores, e agitadores. Utilizam-se também filtros, estufas e centrifugas para secagem dos cristais.

A extração industrial convencional é formada pelas seguintes fases: (a) preparação da matéria prima, (b) extração e (c) purificação. Após a escolha do material e a determinação de sua umidade, do tamanho da partícula, e do solvente, procede-se a extração do alcalóide como mostrado na Figura 2.3.

A extração com solventes imiscíveis na água, em meio alcalino, nem sempre é completa, exigindo tratamentos prolongados, tornando o processo moroso e com isso afetando o rendimento econômico. Deve-se considerar o perigo de explosões e incêndios quando os esgotamentos se efetuam a quente. Nestas circunstâncias, a perda de solventes volatilizados e não recuperados pode atingir cifras elevadas. Os solventes clorados diminuem estes riscos, sendo necessário, no entanto, proteger os operários de intoxicações provocadas pelos vapores dos solventes.

As extrações com solventes solúveis na água (álcoois metílico, etílico, isopropílico) são mais rápidas devido ao grande poder de penetração e fácil solubilidade, não só dos alcalóides mas também de certos sais. Estas resultam, no entanto, em soluções muito impuras.

Utilizam-se também adsorventes sólidos: carvão ativado e resina sintética de troca iônica. Os constituintes ativos separam-se do adsorvente por eluição com um solvente, regenerando-o simultaneamente para novas extrações.

Quando a purificação dos componentes do extrato envolve a presença de um ou dois alcalóides, a separação é fácil. Porém, frequentemente encontram-se misturas com 10 ou mais alcalóides, resultando numa purificação mais difícil. Os principais métodos usados para a separação de tais misturas são: (a) *destilação com vapor*: efetiva, mas com a desvantagem de decomposição de muitos alcalóides sensíveis ao calor; (b) *destilação fracionada*: pouco aplicada devido à baixa volatilidade apresentada pelos alcalóides sólidos cristalinos; (c) *cristalização fracionada*: a técnica mais comum, sendo útil para quantidades entre 2-5 g de mistura de alcalóides, porém, é um método trabalhoso e não efetivo para quantidades pequenas como 50 mg e (d) *precipitação fracionada de sais*: a maioria dos alcalóides formam sais com ácidos fortes, resultando numa precipitação de um sal insolúvel em água, de um dos constituintes dos alcalóides. Em seguida, a separação do sal e a regeneração do alcalóide é realizada por adição de uma base.

Com a introdução de métodos experimentais modernos, os processos de separação e de purificação de misturas de alcalóides têm sido consideravelmente simplificados. A nova tecnologia de extração que explora as propriedades distintas de fluidos supercríticos apresenta-se como método promissor para a recuperação de alcalóides de plantas. As principais vantagens deste método incluem: a facilidade e a rapidez de recuperação dos alcalóides extraídos com a separação do soluto/solvente com uma simples manipulação das condições termodinâmicas de temperatura e/ou pressão; a extração seletiva dos compostos encontrados

na planta pela modificação da natureza do solvente com a introdução de co-solventes; e no caso do emprego do CO_2 , eliminação dos riscos associados com resíduos de solvente nos extratos, devido a natureza não tóxica do CO_2 ; não degradação térmica dos alcalóides, uma vez que a temperatura crítica do CO_2 é 31°C .

A extração supercrítica tem usado CO_2 como solvente para extração de diversos alcalóides como a cafeína, quinina e morfina (Ndiomu & Simpson, 1988), teofilina e teobromina (Johannsen & Brunner, 1994), nicotina (Hubert & Vitzthum, 1978), e sulfonamidas (Cross et al., 1993), entre outros.

2.2. FLUIDO SUPERCRÍTICO

Fluido supercrítico é qualquer fluido a uma temperatura e uma pressão acima de seus valores críticos. O fluido mostra propriedades semelhante aos do líquido (densidade) e aos do gás (compressibilidade). Estas propriedades especiais dos fluidos supercríticos conferem-lhes grandes vantagens como solventes num processo de extração.

Na Figura 2.4 mostra-se o diagrama de fases $P\rho T$ para o CO_2 puro com linhas de densidade como terceira dimensão expressas de 100 a 1200 g/l. A linha líquido-gás estende-se do ponto triplo (TP) até o ponto crítico (CP), onde as propriedades líquido e vapor chegam a ser idênticas; acima deste ponto a região é chamada de 'supercrítica'.

No diagrama $P\rho T$ para o dióxido de carbono podemos observar as grandes variações da densidade com pequenas mudanças na temperatura ou na pressão na fase supercrítica (temperaturas e pressões maiores que 31°C e 73,8 bar, respectivamente). Para um esclarecimento melhor, considera-se um ponto A^I a 10°C na região líquida e outra A^* a 40°C na região supercrítica, ambos a uma pressão de 100 bar, aumentando a pressão até 150 bar a temperatura constante, observamos uma variação da densidade na fase líquida de aproximadamente 30 g/l (A^{II}), por outro lado na fase supercrítica o aumento abrupto é de

aproximadamente 330 g/l (A^{**}). Considera-se, ainda, os mesmos pontos A^I e A^{*} a pressão constante, ao aumentar a temperatura em 10° C para ambos casos observa-se uma variação de aproximadamente 80 g/l (A^{III}) para o primeiro ponto e uma diferença de 220 g/l (A^{***}) para o segundo.

Esta sensibilidade da densidade em função da pressão e/ou temperatura forma a base para a elaboração das condições da extração e separação ou da precipitação, uma vez que a mudança na densidade é diretamente ligada à variação da solubilidade.

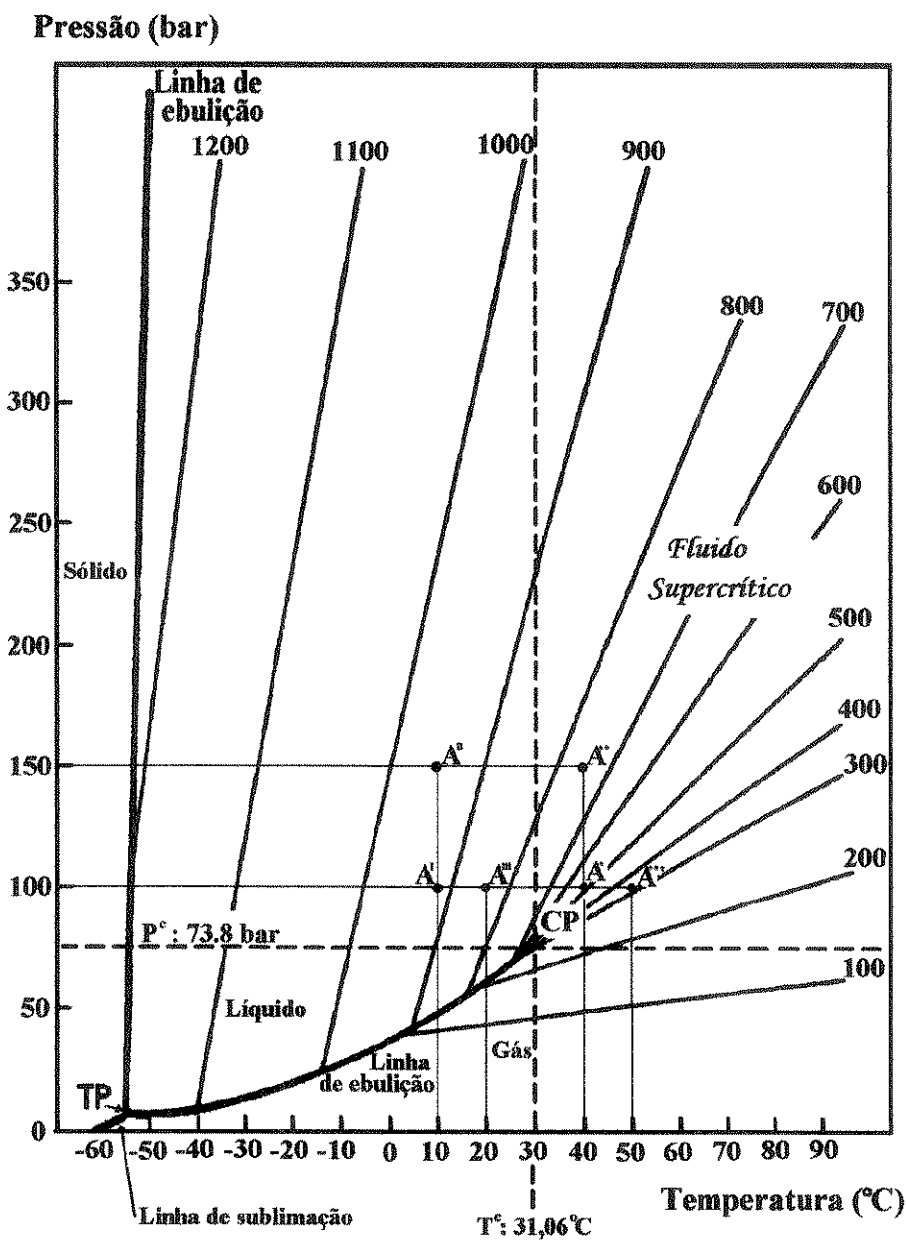


Figura 2.4. Diagrama P-T do CO₂ com a Densidade como Terceira Dimensão.

O FSC apresenta propriedades físico-químicas intermediárias entre líquido e gás. Sua densidade aproxima-se à dos líquidos, aumentando assim seu poder de solvência. Sua elevada difusividade acelera a transferência de massa e sua baixa viscosidade permite-lhe penetrar nos pequenos espaços e poros dos materiais sólidos. Estas propriedades melhoram seu comportamento como solvente e aumentam a velocidade de transferência de massa do soluto comparadas ao líquido.

A Figura 2.5 apresenta a solubilidade do 2,3 dimetil naftaleno (DMN) sólido no CO_2 a três temperaturas de 308, 318 e 328 K. Na proximidade de 80 bar, acima da pressão crítica do CO_2 , observa-se dois fenômenos importantes: um abrupto aumento na solubilidade com aumento da pressão a temperatura constante e uma diminuição grande da solubilidade com o aumento da temperatura a uma pressão constante, o que é conhecido como condensação retrógrada (característica básica dos processos de extração supercrítica).

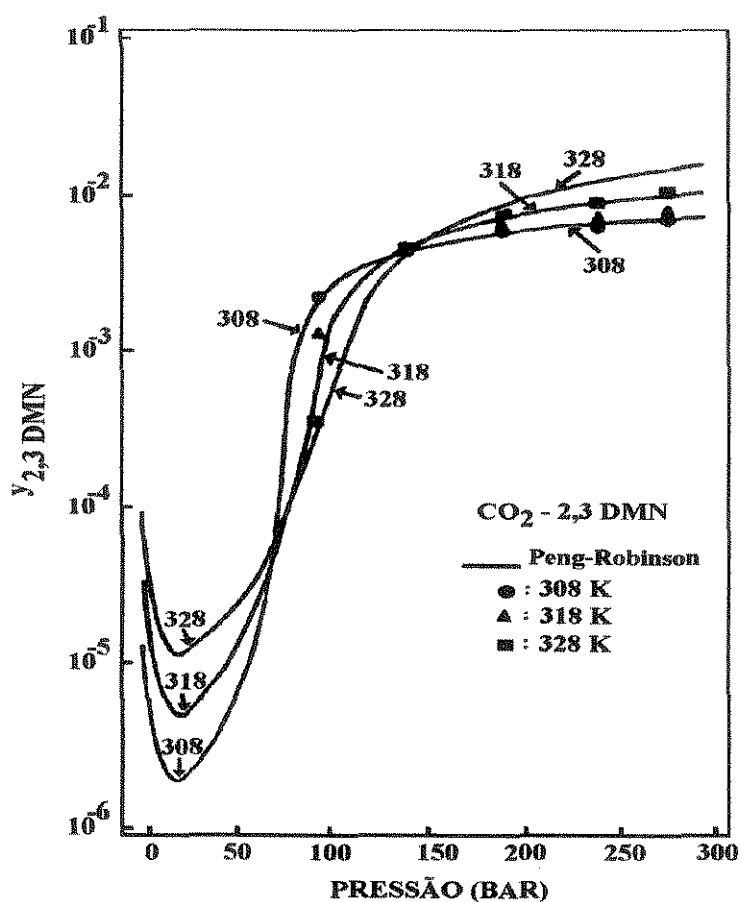


Figura 2.5. Solubilidade do 2,3 DMN no CO_2 (Benmekki et al., 1987).

2.2.1. Características de FSC's e Vantagens da Extração com FSC's:

As principais características dos fluidos supercríticos são (McHugh & Krukonis, 1986 e Brunetti et al., 1985):

- A potência do solvente aumenta com o aumento da densidade a uma dada temperatura ou com o aumento da temperatura a uma dada densidade.
- Grandes mudanças na solubilidade dependem da densidade, temperatura e pressão do solvente.
- A seletividade do solvente aumenta próximo a sua pressão crítica.
- Para solutos de estrutura molecular similar há variações na solubilidade de acordo com seu peso molecular.
- A extração com fluidos supercríticos se origina a uma temperatura de 40 - 60° C, apresentando-se vantajosa para o processamento de alimentos.
- Os solventes são facilmente separados dos produtos.

Na Tabela 2.2, são citados alguns solventes supercríticos com temperaturas críticas suficientemente baixas, para serem usados na extração de produtos naturais, juntamente com suas propriedades críticas.

Tabela 2.2. Propriedades Físicas de Alguns Solventes Supercríticos (Rizvi et al., 1986).

Substância	Temperatura Crítica (K)	Pressão Crítica (MPa)	Densidade Crítica (g/cm ³)
• Metano	190,6	4,60	0,162
• Etileno	282,4	5,03	0,218
• Clorotrifluorometano	302,0	3,92	0,579
• Dióxido de carbono	304,2	7,38	0,468
• Etano	305,4	4,88	0,203
• Propileno	365,0	4,62	0,233
• Propano	369,8	4,24	0,217
• Amônia	405,6	11,30	0,235
• N-pentano	469,6	3,37	0,237
• Acetona	508,1	4,70	0,278
• Metanol	512,6	8,09	0,272
• Benzeno	562,1	4,89	0,302
• Tolueno	591,7	4,11	0,292
• Piridina	620,0	5,63	0,312
• Água	647,3	22,00	0,322
• Xenônio	289,7	5,84	1,113

Entre as vantagens da extração com fluidos supercríticos, pode-se citar que esta operação (Vollbrecht, 1982; Brunetti et al., 1985; Penninger et al., 1985): i) possibilita o fracionamento múltiplo; ii) permite o uso de um solvente não tóxico, não inflamável, não explosivo e barato; iii) reduz o tempo de extração devido ao elevado coeficiente de transferência de massa; iv) facilita a recuperação do solvente para a reciclagem.

A extração com FSC's é um método rápido e eficiente de extração de compostos de diferentes matrizes devido ao uso de uma temperatura de extração baixa, tempos de extração curtos e uso mínimo de solventes orgânicos (McHugh & Krukoniš, 1986; Anklam & Miller, 1995).

Anklam & Miller (1995) compararam três métodos de extração de cafeína de drogas: com CO₂ supercrítico, por extração Soxhlet com etanol e por maceração do medicamento em metanol. Comparando os três métodos, o primeiro ofereceu duas vantagens: i) a cafeína pode ser extraída em 20-25 min., enquanto pelos métodos de maceração e extração com Soxhlet precisam-se de 3-4 h e ii) pequeno volume de solvente foi necessário (neste caso aproximadamente 1g/30 ml), enquanto os outros usaram aproximadamente o dobro (1g/60 ml).

2.2.2. Propriedades do CO₂ Supercrítico:

O dióxido de carbono apresenta várias propriedades vantajosas para a extração supercrítica, pois é um solvente apolar com alta volatilidade e não ocasiona problemas ambientais, além de ser prático para separação de produtos naturais, alimentos, bebidas, óleos, perfumes, aromas, uma vez que não altera seus componentes (McHugh & Krukonis, 1986).

Entre suas propriedades de transporte destacam-se sua baixa viscosidade e coeficiente de difusão elevado (Tabela 2.3). Sua densidade suficientemente alta permite-lhe um grande poder de solvência. Entre suas propriedades termodinâmicas temos: ponto crítico acessível e entalpia de vaporização pequena. No aspecto de segurança não é tóxico, não é cancerígeno e não é inflamável, e no aspecto econômico é barato e disponível.

Tabela 2.3. Propriedades Físicas do CO₂ Supercrítico (Rizvi et al., 1986).

Fluido	Densidade (g.cm ⁻³)	Difusividade (cm ² /seg)	Viscosidade (g/cm.sec)
Gás P=1 atm, T=15-30° C	(0,6-2) * 10 ⁻³	0,1- 0,4	(1-3) * 10 ⁻⁴
Líquido P=1 atm, T=15-30° C	0,6-1,6	(0,2-2) * 10 ⁻⁵	(0,2-3) * 10 ⁻²
Supercrítico P=P _c , T=T _c	0,2-0,5	0,7*10 ⁻³	(1-3) * 10 ⁻⁴
P=4P _c , T=T _c	0,4-0,9	0,2*10 ⁻³	(3-9) * 10 ⁻⁴

O CO₂ é um bom solvente para muitas substâncias orgânicas. Sua solubilidade em água é pequena e apresenta alta volatilidade comparado a qualquer solvente orgânico, facilitando sua separação das soluções extraídas e reciclagem, além de requerer pouca energia em muitos processos, devido a seu baixo calor de vaporização próximo ao ponto crítico.

2.2.3. Desenvolvimento Histórico da Extração Supercrítica:

Há mais de 100 anos, Hannay & Hogarth (1879) apresentaram os primeiros relatos sobre o uso de fluidos supercríticos como solventes da extração. Buchner (1906) relatou solubilidades de materiais orgânicos pouco voláteis no CO₂. Messmore (1947) patenteou o processo de desasfaltação do petróleo com fluidos supercríticos (FSC). Em 1950, processos de extração supercrítica foram desenvolvidos para a remoção de produtos leves da destilação comercial de resíduos do óleo cru (Basta, 1984). Em 1970, estes estudos se intensificaram, surgindo muitas patentes para diversos produtos naturais como café, tabaco, chá mate e especiarias (Roselius et al., 1972a, b; Vitzthum & Hubert, 1972; 1973; 1976; Vitzthum et al., 1975; 1976; Zosel, 1971; 1972; 1974; 1975). Diversos processos de engenharia têm sido testados como: a extração de carvão (Maddocks et al., 1979), regeneração do carbono ativo usado para extrair poluentes orgânicos de águas residuais (Modell et al., 1979), separação de etanol-água (McHugh et al., 1981), entre outros.

2.2.4. Processo Típico de Extração com CO₂ Supercrítico

Num processo típico de extração supercrítica, o material contendo o produto de interesse é colocado no extrator e uma corrente de CO₂ é passada, dissolvendo vários compostos. O poder de solvência do CO₂ é altamente dependente da pressão e da temperatura, que podem ser mudadas independentemente. A manipulação de um destes parâmetros torna o

CO₂ mais seletivo para extrair certos compostos, enquanto ignora os outros. Portanto, mudando a temperatura e/ou pressão, um ou mais dos materiais dissolvidos podem precipitar.

O CO₂ com os componentes dissolvidos fluem na tubulação que conecta os separadores. Dentro de cada separador, as substâncias que são insolúveis no CO₂ precipitam como partículas sólidas ou condensam. O dióxido de carbono com os compostos que permanecerem, saem do separador e fluem para o próximo separador. Novamente por modificação da temperatura ou pressão, o segundo componente pode ser separado, e assim até alcançar a separação final. Na tubulação do sistema encontra-se também um trocador de calor que permite a reutilização do dióxido de carbono no processo supercrítico (reciclagem).

Em alguns casos, é necessário adicionar pequenas quantidades de co-solvente para modificar as propriedades do solvente e remover compostos que não foram dissolvidos.

Ao terminar o processo, o extrator é despressurizado e o material é removido isento de resíduo químico do solvente (Ver Figura 2.6).

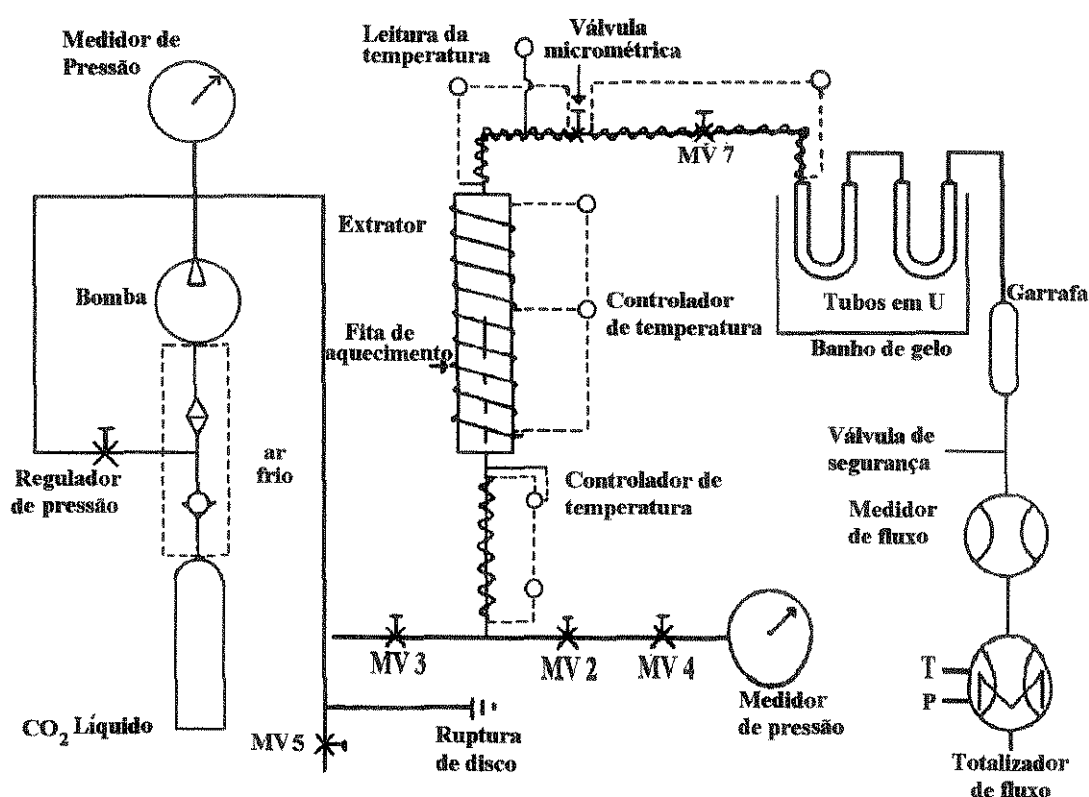


Figura 2.6. Aparelho Experimental de um Processo Típico de Extração Supercrítica
(Chimowitz & Pennisi, 1986)

2.2.5. Aplicações dos Processos Supercríticos

Nos últimos anos observou-se um aumento grande no interesse em FSC's e suas aplicações, gerando uma gama maior de produtos para uso alimentício, de perfumaria, de farmácia, e outros. Um resumo destas aplicações é apresentado na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Setores Interessados na Extração com FSC's (Brunetti et al., 1985).

INDÚSTRIA FARMACÊUTICA • Extração de princípios ativos de vegetais. • Extração de produtos de cultura. • Purificação de compostos. INDÚSTRIA DO COSMÉTICO E PERFUMERIA • Óleo essencial de flores. • Manteiga refinada. • Substância ativa do produto natural. INDÚSTRIA DE BEBIDA • Produção e concentração de aromas e essências. • Extração do lúpulo. • Café descafeinado.	INDÚSTRIA DE ALIMENTOS • Extração de óleos vegetais. • Extração de aroma de essências. • Extração de espécies. • Extração de antioxidantes naturais. • Extração de corantes naturais. • Extração e fracionamento do óleo animal. • Eliminação de resíduos. • Extração de compostos fosfatados. • Preparação de alimentos dietéticos (eliminação de gorduras).
---	--

Em algumas extrações com gases supercríticos pode ser de interesse econômico tanto o produto como o subproduto, como é o caso da descafeinação do café, no qual são obtidos o café descafeinado e a cafeína. Outro exemplo é a extração da nicotina do tabaco. Esta variedade de produtos é apresentada na Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Extração com Gases SC (Uso de Extrato e Resíduo) (Brunetti et al., 1985).

Frutas e/ou Extratos de Sementes Vegetais	Óleos Aromatizantes, Saborizantes e Óleos de Espécies
• Café - cafeína • Tabaco - nicotina • Chá - cafeína • Cacao - teobromina	• Manteiga de cacau • Manteiga de coco
	Azeites Minerais
	• Carbono (lignito) • Madeiras e produtos florestais • Refinamento do resíduo do óleo
Farmacêutico	
• Vitaminas • Alcalóides	

Na Tabela 2.6 são mostrados alguns produtos que são extraídos com fluidos supercríticos (McHugh & Krukonis, 1986; Brunetti et al., 1985).

Tabela 2.6. Extração com Gases Supercríticos-Uso do Extrato (Brunetti et al., 1985).

Frutas e/ou Extratos de Sementes e Gorduras de Óleos	Óleos Aromatizantes, Saborizantes e Óleos de Espécies
• Gorduras e óleos de produtos vegetais e animais • Óleo de soja • Óleo de girassol • Óleo de manteiga • Óleo de palmito • Óleo de jojoba • Óleo de peixe • Óleos essenciais • Óleo de milho	• Café • Coco • Lúpulo • Chá • Pó de Tabaco • Pimenta • Pimentão • Cravo • Canela • Anis • Baunilha • Camomila • Chili • Óleo de fígado de bacalhau • Noz moscada • Gengibre
Farmacêuticos	
• Valeriana • Ergosterol • Emetina • Lecitina	

2.3. CAFÉ

Historia do Café

Shehab Eddin e Abu-Bek, autores árabes, difundiram e interpretaram as lendas e as tradições, segundo as quais o cheik Ali Ben Omar Al Shadhihiya tinha sido expulso, banido e, em certa ocasião, vencido pela fome, esteve a ponto de morrer. Conseguiu, porém, conservar a vida, bebendo uma infusão de folhas e frutos de um arbusto que seria pouco depois conhecido como café. Certo tempo depois, um pastor faminto e enfermo pediu-lhe ajuda. Omar nutriu-o com a bebida do café, dando força e vitalidade ao moribundo, além de curá-lo de todas as enfermidades físicas. Ao chegar a notícia desse milagre à cidade de Meka, o povo solicitou o perdão e o regresso de Omar, que ao voltar levou algumas sementes da famosa planta para os agricultores. Estes logo a semearam e as difundiram na Arábia.

No mundo árabe, o café é identificado como Nepenthes Homérico, que: 'elimina as dores do coração e traz esquecimento de todos os sofrimentos'.

Luc Antoine Fobé.

(Fobé, 1966)

A origem da planta de café é do leste da África, mas é amplamente cultivada na Indonésia e América do Sul, principalmente no Brasil. Suas sementes contêm 1-2% de cafeína.

O café é o segundo produto mais cultivado no mundo. Em 1990, a produção mundial de grãos de café verde foi por volta de 5,5 milhões de toneladas, como mostrado na Tabela 2.7, sendo os maiores produtores a América do Sul e a África. Aproximadamente 70% da produção é exportada para a Europa (2,5 milhões de toneladas) e América do Norte (1,5 milhões de toneladas).

Tabela 2.7. Produção de Grãos de Café no Mundo (1000 ton).

Continente/País	1989/1990	Continente/País	1989/1990
África	1123,8	América Central	
Ásia	697,7	• Costa Rica	147,8
América do Sul		• Cuba	24,9
• Bolívia	10,8	• Rep. Dominicana	48,9
• Brasil	1416,0	• Haiti	30,0
• Colômbia	780,0	• Honduras	112,7
• Equador	123,0	• Jamaica	1,1
• Paraguai	18,9	• México	309,2
• Peru	97,2	• Nicarágua	41,1
• Venezuela	66,7	• Panamá	9,9
• Outros	0,3	• Salvador	172,6
Total	2512,9	• Trinidad Tobago	2,0
		• Outros	12,4
Oceania	67,4	Total	1122,9
Total no mundo		5524,7	

Fonte: Licht's International Coffee Report (1990).

Clarke & Macrae (1985) apresentam alguns dados de Composição (% peso seco) dos grãos verdes de café *arabica* e *robusta*, como mostrados na Tabela 2.8.

Tabela 2.8. Composição dos Grãos Verdes de Café (% base seca) (Clarke & Macrae, 1985)

Componentes	<i>arabica</i>	<i>robusta</i>
• Minerais	3,0-4,2	4,0-4,5
• Cafeína	0,9-1,2	1,6-2,4
• Trigonelina	1,0-1,2	0,6-0,75
• Lipídeos	12,0-18,0	9,0-13,0
• Total de Ácido Clorogênico	5,5-8,0	7,0-10,0
• Ácidos Alifáticos	1,5-2,0	1,5-2,0
• Oligossacarídeos	6,0-8,0	5,0-7,0
• Total de Polissacarídeos	50,0-55,0	37,0-47,0
• Aminoácidos	2,0	2,0
• Proteínas	11,0-13,0	11,0-13,0

Elías (1979) apresentou (na Tabela 2.9) valores para a composição química da polpa de café, os quais variam com a espécie e variedade de café, lugar da colheita, e técnicas de processamento.

Tabela 2.9. Composição Química da Polpa de Café (%) (Elías, 1979).

	Fresco	Desidratado	Fermentado Naturalmente
• Umidade	76,7	12,6	7,9
• Matéria Seca	23,3	87,4	92,1
• Extrato de éter	0,48	2,5	2,6
• Fibra	3,4	21,0	20,8
• Proteína Pura (N*6,25)	2,1	11,2	10,7
• Cinza	1,5	8,3	8,8
• Extrato livre de Nitrogênio	15,8	44,4	49,2

A Tabela 2.10 mostra valores dos principais constituintes da mucilagem, os quais discordam com os dados determinados por Wilbaux em 1956 na base seca: celulose (27,65%); açúcares reduzidos como glucose (12,4%); açúcares não reduzidos (2,02%), e total de substâncias pécticas (6,52%).

A casca do café representa cerca de 12% do grão em peso na base seca. Sua composição química segundo Bressani et al. (1972) é mostrada na Tabela 2.11.

Tabela 2.10. Composição da Mucilagem (%)
(Carbonell & Vilanova, 1974).

• Total de Substâncias Pécicas	35,8
• Total de Açúcares	45,8
Açúcares Reduzidos	30,0
Açúcares Não Reduzidos	20,0
• Celulose + Cinza	17,0

Tabela 2.11. Composição Química da
Casca do Café (%) (Bresani et al., 1972).

	Casca do Café
• Umidade (%)	7,6
• Matéria Seca (%)	92,8
• Gordura (%)	0,6
• Nitrogênio (%)	0,39
• Cinza (%)	0,5
• NFE (%)	18,9
Ca (mg)	150
P (mg)	28

Devido ao aumento no consumo de café descafeinado, muitos pesquisadores analisaram a variabilidade do conteúdo de cafeína nas sementes de cafeeiros. Carvalho et al. (1983) determinaram que em *C. canephora*, a variedade Kouillou apresentava teor médio de 1,84% e a variedade Laurenti de 2,49%. As variedades de *C. canephora* foram as que apresentaram maior quantidade de cafeína nas sementes. Com exceção da variedade Robusta, todas as outras apresentaram valores superiores a 2% do alcalóide.

Mazzafera et al. (1991) relatou dados de teor de cafeína nas folhas, sementes de frutos imaturos e maduros para o café *canephora*, a segunda espécie mais cultivada no Brasil, apresentando o valor de 1,7% na variedade mais explorada, Robusta (Ver Tabela 2.12).

Tabela 2.12. Conteúdo de Cafeína em Folhas (fl) e Sementes de Frutos Imaturos (fr. ima) e Maduros (fr. mad.) de Espécies de *Coffea* e *Paracoffea* (Mazzafera et al., 1991).

Espécie	Variedade	Cafeína (% Peso Seco)		
		fl	fr. ima.	fr. mad.
<i>C. canephora</i>	var. Bukobensis	0,959	-	2,251
	var. Guarini	0,248	-	2,359
	var. Kouillou	0,954	3,649	2,358
	var. Laurenti	1,173	-	2,454
	var. Robusta	0,456	-	1,710
<i>C. arabica</i>	var. Catuai	0,929	-	1,343
	var. Laurina	0,721	0,753	0,678
	var. Nacional	0,885	-	1,054

Segundo Herndlhofer (1933) a maturação de frutos de café diminui o teor de cafeína.

2.4. TRIGONELINA

Outras bases nitrogenadas, além dos alcalóides purinas, têm sido encontradas nos grãos de café. Dentre estes compostos destacam-se principalmente as amidas trigonelina e serotonina (Ver Figura 2.7), as quais descompõem-se aumentando os componentes voláteis de importância na análise sensorial.

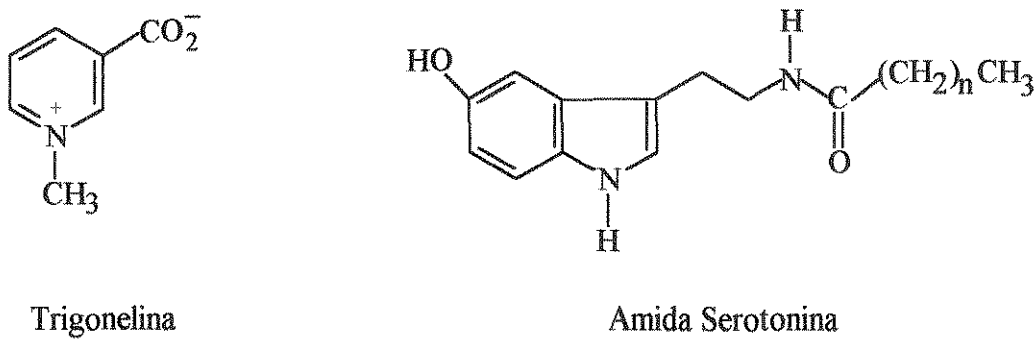


Figura 2.7. Trigonelina e a Amida Serotonina (Clarke & Macrae, 1985).

As amidas serotonininas, encontradas nas ceras do café (superfície do grão), são também conhecidas como 5-hidroxitriptamidas. Estas são extraídas dos grãos de café verde com solventes hidrofóbicos tais como dietileter ou éter de petróleo.

A trigonelina e os produtos provenientes de sua degradação térmica têm recebido considerável atenção devido a sua importância do ponto de vista sensorial e nutricional. Este alcalóide pode ser obtido na forma de cristais sem cor e higroscópicos (m.p. 130° C) ao extrair com etanol aquoso ou na forma anidra (218° C). A trigonelina é muito solúvel em água e pouco solúvel em solventes orgânicos tais como o clorofórmio e diclorometano. Seu peso molecular é 138 g/g mol.

Este alcalóide apresenta uma baixa atividade fisiológica, atuando principalmente no sistema nervoso central, na secreção da bile e no intestino. Estes efeitos são observados com doses de aproximadamente 20-40 mg por kg, sendo a dose letal de 3g por kg (valor determinado em experiências com ratos). A trigonelina apresenta uma baixa toxicidade comparada com a cafeína, assim como também possui pouca influência na qualidade do café dando um leve gosto amargo que é aproximadamente igual a ¼ do obtido com a cafeína (Clifford, 1975). Dependendo da espécie, a trigonelina está presente em pequenas quantidades nos grãos de café, apresentando aproximadamente 1,0 e 0,7% peso seco no café *arabica* e *robusta*, respectivamente (Yeransian et al., 1963). No entanto, sua presença é importante devido aos produtos formados a partir de sua degradação térmica, como por exemplo o ácido nicotínico. Este é encontrado em pequena quantidade nos grãos de café verdes (1,6-4,4 mg/100g)(Hughes & Smith, 1946). Nestes níveis a vitamina pode ter pouco efeito ou nenhuma influencia fisiológica, no entanto, após a torragem o nível presente aumenta devido à demetilação progressiva da trigonelina (Figura 2.8):

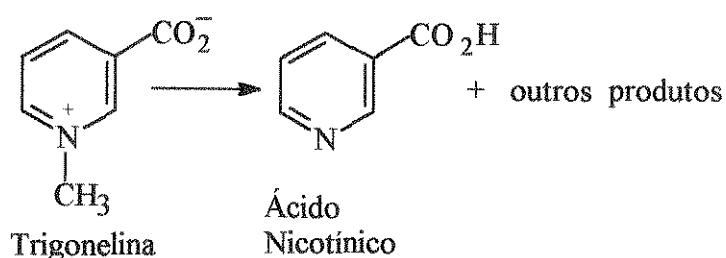


Figura 2.8. Demetilação da Trigonelina.

Com o processo de demetilação da trigonelina durante a torragem dos grãos de café, surge o ácido nicotínico, originando a vitamina B3 'niacina' usado no tratamento da pelagra (Viani et al., 1974). Após a torragem dos grãos, a trigonelina remanescente da degradação térmica influencia no amargor da bebida. O ácido nicotínico, ou N-metilnicotinamida e metilnicotinato foram identificados nas frações dos componentes não voláteis e voláteis (piridinas, pirroles e compostos bicíclicos). Dentre estes compostos alguns têm sido identificados no aroma do café.

Segundo Hughes & Smith (1946), a formação do ácido nicotínico ocorre a temperaturas maiores que 160° C. Porém, acima de 220° C, o rendimento de produção da vitamina é reduzida. Presume-se que uma vez formada, a vitamina é instável e degrada com o aumento da temperatura.

Os grãos de café verdes a serem tratados com solventes clorados apresentam uma redução significativa de ácido nicotínico (aproximadamente 35%) devido a eliminação parcial da trigonelina. No entanto, a trigonelina apresenta pouca solubilidade em solventes clorados em comparação com a solubilidade em água. Nesta última perde-se maior quantidade de trigonelina já que o ácido nicotínico é muito solúvel em água a altas temperaturas, podendo ser extraído completamente.

2.4.1. *Importância Nutricional do Acido Nicotínico no Café:*

O café torrado contém 10-40 mg de acido nicotínico por 100 g e pode ser considerado uma fonte da vitamina B3. A quantidade de ácido nicotínico numa xícara de café depende de muitos fatores, principalmente da variedade de café empregado, por exemplo: a xícara preparada no estilo norte-americano torrado levemente (tipo ‘light’), contem 1 mg de ácido nicotínico e no estilo italiano torrado escuro (tipo ‘dark’) contem aproximadamente 2-3 mg. A seguir apresentam-se os teores de trigonelina de outras espécies de café (Tabela 2.13).

Tabela 2.13. Conteúdo de Trigonelina em Sementes de Café (Mazzafera, 1991).

Grãos de Café	Trigonelina (g/100g peso seco)
• C. Arábica cv Caripe	2,30
• C. Arábica cv Laurina	1,52
• C. Arábica Nacional	1,81
• C. Libérica var. Dewevrei	1,37
• C. Dewevrei cv Excelsa	0,77
• C. Canephora cv Guarini	3,08
• C. Stenophylla	1,89
• C. Salvatrix	1,21
• C. Liberica	1,01
• C. Racemosa	2,31
• C. Brevipes	2,23

2.5. ÁCIDO CLOROGÊNICO

O termo ‘ácido clorogênico’ descreve o pigmento verde resultante da oxidação alcalina. O ácido clorogênico (CGA) é considerado como o conjunto de uma série de esteres. As abreviações usadas na nomenclatura do CGA consideradas pela IUPAC são:

- CQA: ácidos cafeoilquínicos
- diCQA: ácidos dicafeoilquínicos
- FQA: ácidos feruloilquínicos
- CoQA: ácidos p-coumaroilquínicos
- CFQA: ácidos cafeoilferuloilquínicos

Segundo alguns autores os ácidos quínicos esterificados, conhecidos coletivamente como ácido clorogênico (CGA), são os maiores componentes (7-10%) nos grãos de café verde (Clifford, 1985 a, b).

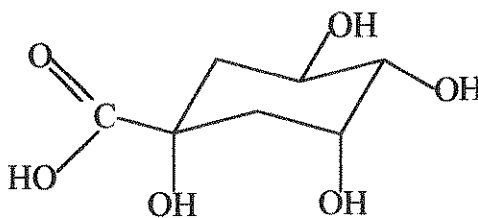
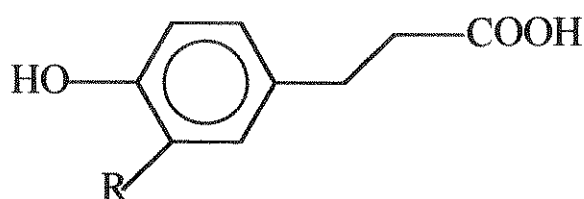


Figura 2.9. Estrutura de um Ácido Quínico.

Dependendo da posição na qual o ácido quínico é esterificado, os ácidos clorogênicos podem ser divididos em grupos de três isômeros posicionais. O CGA encontrado no café pode ser mono e di-ésteres de posições 3, 4 e 5 (Clifford 1985 a, b; Balyaya & Clifford, 1995).



R = H: p-ácido cumárico

R = OH: ácido cafeico

R = OCH₃: ácido ferúlico

Figura 2.10. Estrutura de Resíduos Esterificados Encontrados em CGA dos Grãos de Café (Balyaya & Clifford, 1995).

Alguns isômeros complexam-se com a cafeína, fato que está associado com as propriedades sensoriais, levando a hipóteses amplamente aceitas, mas não provadas, de que os CGAs teriam um papel importante na qualidade da bebida (Clifford & Ohiokpehai, 1983; Clifford, 1985 a, b; Clifford & Kazi, 1987; Clifford & Kellard, 1989; Ohiokpehai et al., 1982). Portanto, as análises em HPLC dos conteúdos de CGA nos grãos verdes, torrados e no café descafeinado e instantâneo seriam parâmetros importantes na determinação da qualidade da xícara e no preço do café. Na Tabela 2.14 mostra-se os conteúdos de ácido clorogênico (% base seca) nos grãos de café Robusta, sendo o CQA o maior constituinte e o CFQA o ácido clorogênico que se encontra em menor percentagem.

Tabela 2.14. Conteúdo de Ácido Clorogênico (% base seca) nos Grãos de Café da Índia (Balyaya & Clifford, 1995).

Composto Quantificado de Ácido Clorogênico	Grãos Robusta da Índia (Não Lavados)	
	Grãos Imaturos (n=3)	Grãos Maduros (n=3)
• 3-CQA	0,446±0,042	0,431±0,042
• 4-CQA	0,597±0,026	0,562±0,022
• 5-CQA	4,507±0,510	3,890±0,301
CQA subtotal	5,568±0,570	4,883±0,332
• ácido cafeico	0,073±0,008	0,068±0,005
• 5-pCoQA	0,065±0,012	0,059±0,001
• 4-FQA	0,08±0,013	0,108±0,002
• 5-FQA	0,663±0,021	0,805±0,037
FQA subtotal	0,743±0,013	0,913±0,038
• não conhecida 1	0,069±0,001	0,082±0,007
• 3,4-diCQA	0,622±0,036	0,523±0,031
• 3,5- diCQA	0,797±0,109	0,652±0,086
• 4,5- diCQA	0,610±0,011	0,581±0,029
diCQA subtotal	2,209±0,157	1,756±0,144
• 3C,4FQA+3F,4CQA	0,155±0,009	0,156±0,018
• 3C,5FQA+3F,5CQA	0,109±0,007	0,113±0,010
CFQA subtotal	0,264±0,010	0,269±0,022
• Cafeoleo-triptofan	0,672±0,022	0,555±0,110
• Não conhecido 2	0,167±0,018	0,146±0,005
Total CGA	9,650±0,702	8,731±0,526

Dos ácidos clorogênicos comuns destacam-se os ácidos p-coumaroilquinico (pCoQA), ácidos cafeoilquinicos (CQA), ácidos feruloilquinicos (FQA) e ácidos dicafeoilquinicos (diCQA). Segundo Clifford & Kellard (1989), os grãos de café robusta contem pelo menos três e provavelmente seis isômeros de CFQA. O total de CGA no café Robusta é de aproximadamente 7-10%, apresentando maiores conteúdos que no café arábica (5-7½%), como mostrados na Tabela 2.15.

Tabela 2.15. Conteúdo do Ácido Clorogênico nos Grãos de Café (% Peso Seco)

Grãos de Café Verdes	CQA	diCQA	FQA	Total
• Arábica (Colômbia)	5,86	0,86		6,72
• Arábica (Salvador)	6,14	1,01		7,15
• Robusta Burundu	7,21	1,86		9,07
• Robusta Descafeinado	5,28	1,41	1,08	8,04

Sua solubilidade na água provavelmente segue a ordem seguinte: 5-CQA>5-CoQA>5-FQA. Portanto, após a descafeinação o café robusta apresenta uma qualidade similar ao café arábica (Colômbia) considerado como o melhor café.

2.5.1. *Propriedades Organolépticas.* As propriedades organolépticas dos ácidos clorogênicos têm recebido muita atenção, surgindo diversos estudos que indicam que o aumento no amargor segue: ácidos quínicos (sem amargor), 5-CQA (meio amargos) e os grãos de café diCQA (mais amargos). O diCQA é considerado em alguns estudos como adstringente, enquanto o 5-CQA não o é. Acredita-se que a qualidade da bebida superior com grãos arábica deve-se ao conteúdo baixo de ácido clorogênico comparado ao Robusta (6,72 e 9,07%, respectivamente).

2.6. LIPÍDIOS

Os lipídios dos grãos de café estão presentes no óleo de café do endosperma e nas ceras de café localizadas nas camadas mais exteriores dos grãos. O óleo de café é formado por triglicerídeos e outros lipídios. Segundo vários autores o café arábica possui 15% base seca e o Robusta 10% na mesma base. Convencionalmente o óleo de café é extraído com solventes como o éter de petróleo ou hexano utilizando o equipamento Soxhlet, evaporando-se em seguida o solvente e pesando-se o resíduo. Os lipídios nos grãos de café são formados principalmente por triglicerídeos e ácidos graxos como mostrados na Tabela 2.16.

Tabela 2.16. Composição de Lipídios nos Grãos de Café (Clarke & Macrae, 1985)

Composição de Lipídeos	%
• Triglicerídeos	75,2
• Esteres de Álcoois Diterpenos e Ácidos Graxos	18,5
• Álcoois Diterpenos	0,4
• Esteres e Ácidos Graxos	3,2
• Esteróis	2,2
• Tocoferol	0,04-0,06
• Fosfatídeos	0,1-0,5
• Derivados Triptaminos	0,6-1,0

2.6.1. *Determinação do Óleo de Café em Grãos:*

Os grãos secos são moídos e em seguida a extração é realizada com éter de petróleo de acordo com o método da AOAC. A extração em Soxhlet é efetuada durante 16h a 35-50° C, resultando 9,1% em base seca para o café robusta.

Tabela 2.17. Percentagem de Óleo Presente nos Grãos de Café Verdes (Folstar et al., 1977).

Amostra	Óleo (%)
• Arábica (Colômbia) Fresco	15,98
• Arábica (Colômbia) 5 anos	15,73
• Santos (3 anos)	15,47
• Robusta Ivory Coast (1-2 anos)	11,23

A quantidade de ceras (aproximadamente 0,25% base seca) em grãos de café verde é o material extraído obtido do tratamento com solventes orgânicos tais como clorofórmio ou diclorometano por um curto período de tempo. Muitos pesquisadores afirmam que a quantidade de ceras na superfície dos grãos encontra-se entre 0,2-0,3%.

2.7. CAFEÍNA

Os alcalóides purina mais importantes são derivados dos núcleos xantínicos. A xantina é encontrada na forma de seus derivados n-alquil, como por exemplo a cafeína (1,3,7 trimetilxantina), a teofilina (1,3-dimetilxantina) e a teobromina (3-7-dimetilxantina) (Ver Figura 2.11 e Tabela 2.18).

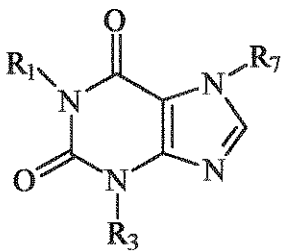


Figura 2.11. Alcalóide Purina

Tabela 2.18. Alcalóides Purina.

Alcalóide Purina	R ₁	R ₃	R ₇
• Cafeína	CH ₃	CH ₃	CH ₃
• Teobromina	H	CH ₃	CH ₃
• Teofilina	CH ₃	CH ₃	H

A cafeína (C₈H₁₀O₂N₄), conhecida também como guaranina, trimetildioxipurina derivada da xantina (1,3,7 trimetilxantina) ou metilteobromina é um alcalóide purínico

(Schreck, 1975), encontrado em diversos vegetais, como no café (1,5%), no chá mate (2-4%), no guaraná (6%) e no cacau (0,1%)(Sivetz, 1979). Dentre todos, o mais rico em cafeína é o guaraná, cujas sementes chegam a fornecer 6% deste alcalóide.

A cafeína foi descoberta nas amêndoas do fruto do cacaueiro por Woskresenk em 1812 e extraída por Strecker em 1861. O químico alemão Runge identificou sua presença nas sementes de café em 1820. Stenhouse identificou sua natureza alcalina, assim como também estudou algumas reações. Seus estudos foram continuados por Nicholson, Peligot, Fochledas, Herzog e outros. Sua composição foi determinada pelos químicos alemães Pfaff & Liebig em 1832 (Leblond, 1883).

2.7.1. Propriedades Físicas

A temperatura ambiente, a trimetilxantina apresenta-se sob a forma de cristais aciculares longos, flexíveis, inodoros, incolores e de sabor amargo. Cristalizam-se a partir de soluções aquosas, desidratando-se lentamente a temperatura ambiente. A 100° C a desidratação é rápida e completa, evaporando-se toda a água a 130° C, e derretendo-se de 234 a 235° C. A temperaturas inferiores a 177° C sublima-se sem decomposição. Sua densidade a 25° C é de 1,43 g.cm⁻³. Seu ponto de fusão é de 235° C, sendo quimicamente estável acima desta temperatura (Bothe & Cammenga, 1979). Seu peso molecular é 194,19 g/gmol e sua composição elementar em porcentagem é dada por: C: 49,48; H: 5,19; N: 28,85 e O: 16,48.

A cafeína hidratada pode apresentar cor amarela a marrom. Abaixo de 51,5° C a cafeína é considerada hidratada, e acima de 51,5° C a cafeína é anidra. Seu ponto de estabilidade segundo Oechler et al. (1944) é 44° C. Kremann & Janetzky (1923) obtiveram 61° C. Bothe & Cammenga (1980) obtiveram 51,5 ± 0,7° C.

Na Tabela 2.19 observa-se o aumento da solubilidade da cafeína em água com o aumento da temperatura. A temperaturas elevadas, a solubilidade da cafeína é maior, causada pela interação intermolecular.

Tabela 2.19. Solubilidade da Cafeína em Água (Bothe & Cammenga, 1980).

T (° C)	0	25	40	50	60	75	100
g Cafeína/100 g H ₂ O	0,58	2,11	4,58	7,69	12,92	28,11	102,7

Solubilidades da cafeína pura em solventes orgânicos e fluidos supercríticos encontrados na literatura são apresentados nas Tabelas 2.20 e 2.21.

Tabela 2.20. Solubilidade da Cafeína em Solventes Orgânicos (Clarke & Macrae, 1985)

Solvente	Temperatura (° C)	Solubilidade (g/100g solvente)
• 95% de Etanol Aquoso	25	1,32
• Etanol	25	1,88
• Acetato de Etila	18	0,73
• Metanol	25	1,14
• Acetona	30,5	2,32
• Benzeno	18	0,91
• Tetracloroeto de Carbono	18	0,09
• Clorofôrmio	17	12,9
• Éter	18	0,12
• Éter de Petróleo	15-17	0,03
• Tricloroetileno	15	0,76
• Dicloroetileno	15	1,82
• Tolueno	25	0,58
• Diclorometano (cloreto de metileno)	33	9

Tabela 2.21. Solubilidades da Cafeína em Fluidos Supercríticos.

Solvente	Pressão (MPa)	Temperatura (K)	Autor (es)
• CO ₂	1-20	294-333	Stahl & Schilz (1979)
• CO ₂	16-40	308-353	Gahrs (1984)
• CO ₂	5-25	323-433	Ebeling & Franck (1984)
• NH ₃	-100	423	Liedtke & Lentz (1984)
• NH ₃	10-13	433	Yonker & Smith (1985)
• CO ₂	26-33	333	McHugh & Krukonis (1986)
• CO ₂ , CO ₂ / H ₂ O	15-70	310-430	Lentz et al. (1986)
• CO ₂	8-30	313-368	Li et al. (1991)
• CO ₂ , CO ₂ /etanol	15-30	333-368	Li & Hartland (1992)
• CO ₂	20-35	313-353	Johannsen & Brunner (1994)

Dependendo do solvente usado na extração, a cafeína pode apresentar-se anidra ou monohidratada. Um grama de cafeína é dissolvida em 46 ml de água, 66 ml de álcool, 50 ml de acetona, 5,5 ml de clorofórmio e 530 ml de éter.

Como afirma Bothe & Cammenga (1980) a pureza da cafeína pode ser determinada pelo método quantitativo DTA (Analisador Térmico Du Pont) ou DSC (Differential Scanning Calorimetry). Seu comportamento de cristalização ou solubilidade depende da natureza do soluto (fase β-, α- ou hidratado) não dissolvido.

A molécula de cafeína contém grupos polares e apolares, por isso observa-se diversas interações soluto-solvente (Ebeling & Franck, 1984). Apresenta um espectro de adsorção UV menor a 360 nm de longitude de onda com 2 máximos em 205 nm e 273 nm.

A cafeína apresenta uma temperatura de fusão baixa (β), e uma temperatura alta (α). Bothe & Cammenga (1979) determinaram a temperatura de transformação (141±2°), entalpia de transição (4,03 ±0,1 KJ.mol⁻¹), entalpia de fusão (21,6± 0,5 KJ. mol⁻¹), entre outros nos estudos quantitativos DTA como mostrados na Tabela 2.22.

Tabela 2.22. Medidas Calorimétricas.

Entalpia de fusão ($\Delta H_f/\text{KJ.mol}^{-1}$)		Calor específico ($C_p/\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	
21,6 $\pm$ 0,5 ¹	MCB	254 ¹	25° estimado pela regra de Kopp
20,1 $\pm$ 0,7 ¹	DTA	247 ³	25° estim. de C_p de xantinas
23,5 ¹	Diferença de ΔH_v e ΔH_s em T_f	271 $\pm$ 9 ¹	100° Du Pont, β -cafeína
22,4 ²	Medidas crioscópicas	287 $\pm$ 10 ¹	100° Du Pont, metaestavel α -cafeína.
Entalpia de Transição ($\Delta H_t/\text{KJ.mol}^{-1}$)		285 ¹	100° dropcal, metaestavel α -cafeína
4,03 $\pm$ 0,1 ¹	Du Pont ($\Delta H_t=21,6 \text{ KJ.mol}^{-1}$ como padrão interno)	309 $\pm$ 11 ¹	150° Du Pont, α -cafeína
		314 ¹	150° dropcal, α -cafeína
Temperatura de transição T (° C)		338 $\pm$ 10 ¹	200° Du Pont, α -cafeína
141 $\pm$ 2 ¹	MCB, Du Pont	343 ¹	200° dropcal, α -cafeína.

¹ Bothe & Cammenga (1979); ² Ishii et al. (1966); ³ Stern & Beeninga (1975).
Calorímetro com fluxo de calor diferencial (MCB), Analisador Termal Du Pont (DTA),
Medidas dropcalorimétricas (dropcal).

As pressões de vapor determinadas na α -cafeína sólida e líquida na faixa de 170-251° C são apresentadas na Tabela 2.23. Bothe & Cammenga (1979) usaram a equação de pressão de vapor simplificada de Clausius-Clapeyron: $\log(P(\text{Pa})) = -A/T(\text{K}) + B$, para obter as mudanças na entalpia de vaporização da cafeína líquida ΔH_v e sublimação da α -cafeína sólida $\Delta H_s(\alpha)$. As medidas de pressão de vapor na α -cafeína a temperaturas elevadas foi calculada pela equação: $\log(P(\text{Pa})) = -6632/T(\text{K}) - 6,7058 \log(T(\text{K})) + 34,631$ e as entalpias de fusão foram calculadas a partir das equações de pressão de vapor.

Tabela 2.23. Medidas de Pressão de Vapor.

T (° C)	A (K^{-1})	B	ΔH_v ou $\Delta H_s/\text{KJ.mol}^{-1}$	
236-251	3918 ± 37	11,143 ± 0,072	75,01 ± 0,71	cafeína líquida, Hg manômetro
173-236	5223 ± 28	13,697 ± 0,057	99,99 ± 0,54	α -cafeína, Hg manômetro
77-100	5781 ± 35	15,031 ± 0,113	110,68 ± 0,67	β -cafeína, medidas de efusão

As densidades das purinas no estado sólido são mostradas na Tabela 2.24. Segundo Aaron & Gaye (1987) os momentos dipolares das purinas são de grande interesse para o estudo de suas configurações e conformações. Os poucos dados obtidos devem-se a sua baixa solubilidade em solventes apolares e fraca fluorescência. Muitos métodos químicos quânticos têm sido usados para o calculo de valores teóricos de momentos dipolares de purinas (Ver Tabela 2.25 e 2.26).

Tabela 2.24. Densidades no Estado Sólido (d_4^{25}).

Composto	Densidade no Estado Sólido, d_4^{25} ^a
• Purina	1,114
• Teobromina	1,419
• Teofilina	1,358
• Cafeína	1,321 ^b

^a Aaron (1987) e ^b Weast (1970)

Tabela 2.25. Momento Dipolar das Purinas a 298 K (Debye)^a.

Composto	Momento Dipolar, μ (D)	
	Ácido Acético	Acetato de Etila
• Teobromina	3,11	-----
• Teofilina	2,70	3,88
• Cafeína	3,83	3,59

Tabela 2.26. Momento Dipolar no Estado Normal e Excitado de Derivados de Purinas.

Composto	μ_G (D) ^a	μ_{s1} (D) ^c
• Teobromina	3,11	2,36
• Teofilina	3,88 ^e	2,99
• Cafeína	3,83	1,58

^a Momentos dipolares no estado normal; ^c Momento dipolares no estado excitado; ^e Determinado em acetato de etila.

Segundo Aaron & Gaye (1987) quase todas as purinas possuem momentos dipolares menores no estado excitado que no normal. Para a série de metilxantinas a sequência de momentos dipolares é diferente em ambos estados: i) no estado normal (teofilina>cafeína>teobromina) e ii) no estado excitado (teofilina>teobromina>cafeína).

A Tabela 2.27 mostra algumas das principais propriedades da cafeína.

Tabela 2.27. Propriedades da Cafeína (Martin et al., 1981; Johannsen & Brunner, 1994).

Propriedade	Cafeína
• Fórmula	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂
• Peso Molecular (g.gmol ⁻¹)	194,19
• Ponto de Ebulição (K)	628,2
• Volume Molar a 298 K (ml.mol ⁻¹)	144
• Densidade a 298 K (g.cm ⁻³)	1,321-1,333
• Parâmetro de Solubilidade a 298 K(cal.cm ⁻³) ^{0,5}	13,5
• Espectro de Absorção UV (λ _{máx.})	273
• Momento Dipolo (Debye)	3,83 ^b
• Ponto de Sublimação (K)	451
• Pressão de Sublimação (bar) a 313 K	3,717 x 10 ⁻⁹
333 K	4,769 x 10 ⁻⁸
• Ponto de Fusão (K)	508-11
• Entalpia de Fusão no Ponto de Fusão (J.mol ⁻¹)	21118
• Solubilidade Ideal (Fração Molar)	
a 298 K	0,0289
313 K	0,0435
333 K	0,0709
353 K	0,1092
Solubilidade (Fração Molar) ^a na água	0,6915
dioxano	0,8917
hexano	0,0040

^a Martin et al. (1981), ^bUsando ácido acético como solvente.

2.7.2. Efeitos Fisiológicos das Xantinas

Segundo Cordell (1981), os derivados xantínicos possuem propriedades farmacológicas comuns, com cinco ações características: (a) estimular o sistema nervoso central e respiratório, (b) estimular os músculos, (c) ser diurético, (d) estimulação cardíaca, e (e) relaxamento muscular. Para (a) e (b) o ordem de atividade é: cafeína>teobromina>teofilina, e para (c) e (e) teofilina>teobromina>cafeína (Reed et al., 1977).

A primeira ação da cafeína no organismo inicia-se na parede do estômago, aumentando a produção de ácido clorídrico, o que facilita a digestão. Por isto, comenta-se que uma xícara de café após as refeições ajuda no processo digestivo. Trinta minutos depois de ingerida a cafeína é absorvida na corrente sanguínea, atuando no sistema nervoso central (por aproximadamente seis horas) através da liberação de noradrenalina, substância produzida pelas glândulas supra-renais, responsável pela ativação do sistema de alerta do organismo. Em 1993, vários pesquisadores realizaram inúmeros estudos em pacientes, revelando que o café aumenta a capacidade de raciocínio e concentração entre 4 e 5%, além de melhorar a memória na mesma proporção. Ela também melhora o desempenho físico por relaxar a musculatura brônquica, facilitando a entrada de oxigênio na circulação. Portanto, sua atividade nos pulmões é broncodilatadora. Também melhora a coordenação motora e estimula a contração dos músculos. Devido a sua ação vasoconstritora, a cafeína diminui o calibre das artérias dilatadas no cérebro, responsáveis pela cefaléia, mostrando assim seu efeito importante na diminuição da dor de cabeça. Isto justifica sua presença na maioria dos medicamentos contra esta enfermidade. Além disto, parece também estar ligada à liberação de endorfinas, neurotransmissores produzidos pelo cérebro com efeito analgésico. A dose normal de cafeína utilizada para fins farmacêuticos é de 100-200 mg. A cafeína está presente em vários medicamentos juntamente com os alcalóides do ergo (Gilman, 1991).

Por outro lado, o café causa úlceras e gastrites em pessoas que apresentam excesso de acidez no estômago devido ao aumento da produção de ácido clorídrico. A bebida do café e a cafeína foram classificadas como responsáveis pela hipertensão. Em portadores de cardiopatias, tais produtos podem provocar aumento da frequência cardíaca e arritmias. O café também diminui a absorção de cálcio no organismo. Portanto, seu consumo deve ser evitado em pessoas com mais de 70 anos, que tendem a perder esse mineral, deixando os ossos mais frágeis (Saúde, 1997).

Uma xícara de café do consumidor norte-americano tem em média 150ml (aproximadamente 85 mg de cafeína) no café torrado. Portanto, para alcançar a dose letal, aproximadamente 10 g segundo Macrae (1985), seria necessário a ingestão de 118 xícaras (ou 18 litros). Para o café solúvel, esse valor seria de 25 litros, já que uma xícara de 150 ml contém 60 mg de cafeína (Burg, 1975). Por outro lado, uma xícara brasileira tem um volume de 50 ml, com 60 mg de cafeína para o café torrado ou moído, e para o café solúvel (30mg) (Mazzafera & Carvalho, 1991). O nível de cafeína no sangue tem alguns efeitos fisiológicos no ser humano, a ingestão de 70-100 mg de cafeína por uma pessoa com 70 kg faria com que em seu sangue fosse encontrada uma concentração de 5-10 μM de cafeína (Smith, 1985). Convertendo esse dado em xícaras de café torrado, segundo os estilos norte-americano e brasileiro, obtiveram-se os dados da Tabela 2.28.

Tabela 2.28. Quantidade de Xícaras de Café Necessária para Causar Determinados Efeitos Fisiológicos Relacionados com a Cafeína.

Nível de Cafeína no Sangue	Quantidade Ingerida de Cafeína	Quantidade Ingerida de Café ⁽²⁾ Xícaras (litros)		Efeitos Fisiológicos ⁽¹⁾
		Americano	Brasileiro	
µM ⁽¹⁾	mg ⁽¹⁾			
5-10	70-100	1(0,15)	1,5(0,08)	Liberação de fadiga e sono.
15 a 30	210 a 420	2,5(0,38) a 5(0,75)	3,5(0,16) a 7(0,35)	Ansiedade, aumento de taxa respiratória, diurese e aumento da secreção gástrica.
50	700	8,2 (1,20)	12(0,60)	Dose terapêutica.
150 a 200	2.100 a 2.800	25(1,20) a 33(4,95)	35(1,75) a 47(2,35)	Níveis de toxicidade.
500 a 1.000	7.000 a 14.000	82(12,30) a 165(24,75)	117(5,85) a 233(11,65)	Faixa de dose letal.

⁽¹⁾ Smith (1985); ⁽²⁾ Valores calculados por Mazzafera & Carvalho (1991) em função dos dados de Angelucci et al.(1982); Burg (1975) e Galazi (1976).

Na Tabela 2.29, mostramos uma comparação do conteúdo de cafeína de uma xícara de café com outros produtos ingeridos no dia-a-dia.

Tabela 2.29. Quantidade de Cafeína em Produtos Comumente Consumidos pelo ser Humano.

Produto	Cafeína (mg)
• Xicara de Café Torrado ⁽¹⁾	85
• Xicara de Café Solúvel ⁽¹⁾	60
• Xicara de Café Descafeinado ⁽¹⁾	3
• Xicara de Chá ⁽¹⁾	90-100
• Xicara de Chá Instantâneo ⁽¹⁾	30
• Milk shake de Chocolate ⁽²⁾	50-75
• Barra de Chocolate (56g) ⁽²⁾	150
• Bebidas de Cola (100ml) ⁽²⁾	20
• Diuréticos, Estimulantes e Moderadores de Apetite ⁽³⁾	100-200
• Antitérmicos e Antialérgicos ⁽³⁾	16-30

⁽¹⁾ Burg (1975); ⁽²⁾ Lee (1971); ⁽³⁾ Colocando...(1987)

2.7.3. Extração da Cafeína:

A primeira remoção da cafeína do café foi realizada pelo Dr. Ludwig Roselius e Dr. Karl Wimmer da Kaffee-Handels-Aktien-Gesellschaft, em Bremen, Alemanha, no começo do século XX (Katz, 1987). Sua invenção foi descrita na patente Alemã 'Deutsches Reich Patentschrift' (DRP) 198279 em 1905, surgindo com a descoberta da possibilidade do uso da cafeína em medicamentos. Foi em 1900 que Ludwig Roselius decidiu colocar no mercado um café isento de cafeína, fundando em 1906, a firma Kaffee H.A.G. na Alemanha (Sivetz, 1979).

A descafeinação convencional envolve: i) enchimento dos grãos com água; ii) extração da cafeína com o solvente orgânico (insolúvel em água); iii) vaporização dos grãos para remover os resíduos do solvente e iv) secagem.

O primeiro solvente orgânico usado foi o benzeno. Porém devido a sua toxicidade e pelo fato de ser inflamável e muito caro foi substituído por compostos orgânicos clorados como o tricloroetileno, o cloreto de metileno (não-inflamáveis e possuir alta volatilidade), o acetato de etila (apesar de reter pouco sabor segundo Robey em 1986), e o triclorometano entre outros (Katz, 1987). Devido ao fato de ser cancerígeno o triclorometano foi substituído pelo diclorometano. Atualmente, a cafeína é extraída com diclorometano ou água (Sivetz, 1979; Katz, 1980; King, 1980).

Patel et al. (1972) elaborou um processo de descafeinação que consiste em carregar os grãos de café verdes dentro de uma série de colunas de extração para serem vaporizados durante 75 minutos a 110° C, aumentando a umidade de 16-18% para 40-50% em peso. Em seguida submete-se os grãos a um processo de extração semi-contínuo, usando o clorometano numa série de colunas. O solvente com a cafeína saem da coluna para uma unidade de separação, onde o alcalóide precipita e o solvente é separado e saturado com água para ser reciclado na primeira coluna. As temperaturas de extração variam de 50 a 105° C com

pressões de 2 a 14 bar. Após 10 horas, o conteúdo de cafeína no grão diminui de 3% para 0,02% ou 3% em relação ao valor inicial.

A água também tem sido usado como solvente, apesar de possuir uma baixa seletividade, dissolvendo muitos outros compostos presentes no grão de café (aproximadamente 20% em peso do grão). Pode-se citar pelo menos dois processos distintos de descafeinação utilizando água como solvente:

- i) a cafeína é removida dos grãos de café através de lavagem com água, em seguida o extrato aquoso obtido é descafeinado com o uso de solventes orgânicos imiscíveis na água, os quais são destilados para concentrar o alcalóide até alcançar um maior grau de pureza.
- ii) a extração da cafeína com água e utilizando adsorventes como o carbono ativado, substâncias de substrato de café ou ainda substâncias de estrutura molecular semelhante à da cana de açúcar que separem a cafeína das impurezas do extrato aquoso. Em seguida os adsorventes são lavados para remover a cafeína e reutilizar-lhos posteriormente (Katz, 1987; Berry et al., 1943 e Nutting et al., 1968).

O uso de CO₂ líquido como solvente de extração operando a pressões baixas resulta em solubilidades baixas de cafeína e o uso de grandes quantidades de solvente (Vitzthum & Hubert, 1975).

Com o surgimento de novas técnicas de extração a alta pressão, Kurt Zosel, cientista do Max Plank Institute, desenvolveu um processo de descafeinação de café utilizando CO₂ supercrítico como solvente na Alemanha em 1970. O processo foi licenciado a Café HAG e General Foods, que instalaram plantas em Bremen (Alemanha) e Houston (Texas, USA) em 1989.

Comparado com os métodos convencionais que usam hidrocarbonetos clorados como solvente, o CO₂ supercrítico apresenta-se melhor, uma vez que não altera as propriedades de sabor, aroma e gosto, que são idênticos aos dos grãos de café não tratados. Os

hidrocarbonetos clorados não só extraem a cafeína, mas também as ceras e óleos de aroma, mudando a cor do extrato de verde claro a escuro.

Na descafeinação dos grãos de café com fluidos supercríticos remove-se também uma quantidade pequena de compostos de sabor e cor junto com a cafeína, porém essa quantidade é muito menor que com extração em água quente, cloreto metileno, ou acetato de etila. A água como co-solvente facilita o processo de descafeinação (Lack & Seidlitz, 1993).

A cafeína é solúvel em CO_2 e não remove outros componentes presentes nos grãos de café, diminuindo a perda do sabor e aroma, gerados durante a torrefação. Como em outros processos de descafeinação é preciso umedecer os grãos para otimizar o processo.

O CO_2 caracteriza-se por sua alta seletividade, por não degradar os carboidratos (açúcares e amido) e peptídeos (proteínas), os quais após a torragem são convertidos em grandes compostos responsáveis pelo sabor e aroma do café.

Uma extração ótima a alta pressão requer as seguintes informações: i) temperatura e pressão ótima no extrator e separador; ii) taxa de transferência de massa da cafeína; iii) separação da cafeína; iv) pré-tratamento do café, assim como o tratamento final.

Zosel desenvolveu três processos para extração supercrítica da cafeína. No primeiro método utilizaram-se grãos de café umedecidos em contato com CO_2 nas pressões de 160 a 220 bar e temperaturas de 70 a 90° C. A cafeína difundiu-se dos grãos ao CO_2 , os quais passaram numa torre de lavagem com água na mesma temperatura. O CO_2 saturado com água foi reciclado ao extrator; após 10 horas de reciclagem quase toda a cafeína é transferida à água de lavagem, separando-se em seguida por destilação. A concentração da cafeína nos grãos foi reduzida a 0,02%.

No segundo processo de Zosel as condições são as mesmas, mas a cafeína é removida do CO_2 por adsorção no carbono ativado.

Na terceira variação, carregaram-se os grãos de café umedecido e carbono ativo no extrator as mesmas condições. A cafeína difundiu-se com o CO₂ supercrítico dos grãos ao carbono ativo. Após a extração os grãos de café são separados do absorvente com peneiramento vibracional.

A firma Schoeller-Bleckmann, começou o desenvolvimento da extração de óleos vegetais com CO₂ em 1979. A partir de 1983 a descafeinação foi enfatizada por ser considerado um processo viável e de aplicação comercial. O método adotado baseou-se no primeiro processo de Zosel.

Linnig et al. (1991) apresentou um projeto de uma planta de descafeinação, tendo como objetivo: i) recuperação do CO₂; e ii) recuperação da cafeína (de vital importância, devido a seu preço). Para alimentação utilizou-se grãos de café arábica Colombiana, como produto se obteve 97% de grãos verdes descafeinados e como subproduto uma corrente aquosa contendo cafeína. As condições de extração foram 14 -35 MPa, 70-130° C e com um tempo de residência de 6-12 horas. Para a separação, as pressões e temperaturas usadas foram 5 - 10 MPa e 15-50° C, respectivamente.

Sims (1990) afirma que a velocidade de descafeinação é mais controlada pela difusão da cafeína entre os poros do grão do que por o poder de solvência do solvente.

A extração com fluidos supercríticos como o CO₂ alcançará uma boa produção no futuro em países em vias de desenvolvimento. A descafeinação comercial é um processo sofisticado tendo melhorado a qualidade do produto. Esta metodologia desenvolvida com uso de fluidos supercríticos têm eliminado o problema de resíduos de solventes (Bothe & Cammenga, 1980).

2.7.4. Modificações Propostas para Melhorar a Descafeinação:

- *Resinas de troca iônica*; É uma variação do segundo processo de Zosel, em que a cafeína é removida da corrente de CO₂ ao passar por uma camada de troca iônica. Hubert & Vitzthum (1978) propuseram um processo de extração com água saturada de CO₂ a pressões entre 100 e 300 bar e a temperaturas de 60 a 80° C. O CO₂ contendo cafeína flui pela camada de resinas catiônicas de troca acídica (a mesma temperatura e pressão), sendo retida e o CO₂ recirculado ao extrator.
- *Co-solventes*; Peter (1979) propôs extração com misturas de CO₂ e co-solventes. Processos com co-solventes são descritos nas patentes EUA 4,255,458 e 4,472,445 (1984) (Roselius et al., 1981). A mudança na composição do solvente pelo aumento do co-solvente é uma boa opção para reduzir as pressões de operação. Outros solventes utilizados com o CO₂ como a acetona, o etanol e o acetato de etila tem sido testados para os mesmos fins.

A extração de café torrado não é muito usada devido às perdas de sabor e aroma (Vitzthum & Hubert, 1978). Ludwig Roselius patenteou um processo que descreve a preparação do café torrado descafeinado por pré-tratamento com vapor, extraíndo a cafeína com solventes orgânicos (benzeno) ou por torrefação, na Alemanha, em 1905. O grão de café é comercialmente descafeinado antes de ser torrado, para uma melhor retenção do sabor no produto final.

2.7.5. Patentes de Processos de Descafeinação:

Muitas patentes para descafeinação têm surgido (Tabela 2.30 e 2.31). As patentes alemãs propõem a descafeinação do extrato aquoso dos grãos com CO₂. A cafeína é removida do CO₂ por lavagem com água e recuperada de soluções aquosas por evaporação e cristalização.

Tabela 2.30. Patentes de Descafeinação do Café.

País	Nº Patente ou aplicação	Data da Publicação	Solicitante	Observações
Alemanha Oriental	P 2 005 295	1973	SGK	Patente básica de uso de CO ₂ supercrítico.
Inglaterra	1 290 117	1973		
Canadá	926 693	1973		
Áustria	40 033 171	1974	SGK	Regeneração do CO ₂ por lavagem com água.
Áustria	5769	1976	SGK	Extração e absorção no mesmo recipiente
	7806	1976		
	9248	1976		
Alemanha Oriental	P 2212281	1976	HAG	Extração com CO ₂ líquido a alta pressão, a uma temperatura < 31,4° C.
Inglaterra	1372667	1975		
Canadá	979725	1976		
Alemanha Oriental	2638383	1977	DEJ Int	Patente básica com CO ₂ supercrítico.
Alemanha Ocidental	P 2 634 525	1978	KVW	Uso de N ₂ O e água (troca iônica usado para regeneração).
Alemanha Ocidental	P 2 637 197	1978	HAG	Regeneração do CO ₂ por troca iônica com mudança de temperatura.
Alemanha Oriental	P 2 727 191	1979	HAG	Extração com mistura de solventes (p.e. 89% mol CO ₂ e 11% mol acetona).
Alemanha Oriental	P 2 737 793	1979	Peter (Erlangen)	Condensação do co-solvente.
Alemanha Oriental	R 2 737 794	1979	Peter (Erlangen)	Extração com CO ₂ líquido a alta pressão.
	2 273 794	1986		
Alemanha Ocidental	P 2846 976	1980	Krupps(Essen)	Extração com propano supercrítico.
Alemanha Ocidental	P 2 848 582	1980	DEJ Int.(Utrecht)	Regeneração do CO ₂ por absorção em resinas poliméricas sintéticas.
Europeu	0 129 610 A			
	0 129 609 B	1986	HAG	Regeneração do carbono ativo.
Alemanha Oriental	3 213 636 A	1986		
Europa	0 316 694	5.1989	CR3-Kaffee-veredelung M.Hermsen GmbH & Co	Extração com CO ₂ líquido as temperaturas entre 20 e 25° C.
Europa	0 331 852 A2	9.1989	General Foods	Extração contínua.
Europa	0 424 579 A1	5.1991	General Foods	Extração com metano, etileno e propano.
Alemanha	4316654A1	6.1995	IFTUU	Remoção da cafeína e ácido clorogênico dos grãos de café.

A patente europeia 0010637 (1980) afirma que a eficiência da extração da cafeína de soluções aquosas usando CO₂ aumenta, se a densidade do solvente exceder 0,85 kg/dm³.

As investigações recentes demonstraram o grande interesse nas pesquisas de café, descafeinação de café e obtenção da cafeína.

Tabela 2.31. Patentes dos Estados Unidos sobre Descafeinação do Café.

Data	Nº de Patente	Título	Consignada
23/04/1974	3.806.619	Processo para recuperar a cafeína.	Studienges. Kohle.mbH
22/10/1974	3.843.824	Método para obter cafeína livre do extrato de café.	HAG Aktiengesellschaft
22/04/1974	3.879.569	Processo de descafeinação do café.	HAG Aktiengesellschaft
18/09/1979	4.168.324	Processo para extração dos estimulantes do café.	HAG Aktiengesellschaft
20/01/1981	4.246.291	Descafeinação de extratos aquosos.	General Foods Corporation
27/01/1981	4.247.570	Processo de descafeinação do café.	Studienges. Kohle.mbH
17/02.1981	4.251.559	Processo de descafeinação.	Société d'Assistance Technique pour Produits Nestlé S.A.
10/03/1981	4.255.461	Preparação de café torrado descafeinado.	General Foods Corporation
10/03/1981	4.255.458	Método de extração seletiva de cafeína de materiais vegetais.	HAG Aktiengesellschaft
7/04/1981	4.260.639	Processo de descafeinação do café.	Studienges. Kohle.mbH
30/06/1981	4.276.315	Método de descafeinação do café.	General Foods Corporation
30/03/1982	4.311.445	Processo de descafeinação do café.	S. Peter and G. Brunner
4/05/1982	4.328.255	Método de extração do aroma de café torrado.	Studienges. Kohle.mbH
4/06/1982	4.341.804	Descafeinação de substrato de café torrado aquoso.	General Foods Corporation
17/08/1982	4.344.974	Processo de descafeinação de café.	Kaffee-Veredelung-Werk Koffeinfrei Kaffee GmbH & Co
7/09/1982	4.348.422	Processo de descafeinação de soluções aquosas.	Studienges. Kohle. mbH.
21/12/1982	4.364.965	Processo de extração da cafeína de soluções a alta pressão com CO ₂ .	D.E.J. Internat. Research Company B.V.
25/10/1983	4.411.923	Processo de extração de cafeína usando soluções supercríticas.	HAG Aktiengesellschaft

Tabela 2.31. Patentes dos Estados Unidos sobre Descafeinação do Café (continuação).

18/09/1984	4.472.442	Processo de descafeinação.	General Foods Corporation
11/04/1989	4.820.537	Método de descafeinação de café com um fluido supercrítico.	General Foods Corporation
27/03/1990	4.911.941	Método para descafeinação de café com um fluido supercrítico.	General Foods Corporation
29/05/1990	4.929.462	Método e aparelho para contato contínuo de fluido supercrítico com partículas sólidas.	Kraft General Foods Inc.
28/08/1990	4.951.561	Aparelho para processar uma camada sólido-fluido.	Kraft General Foods Inc.
11/09/1990	4.956.176	Aparelho de contato sólido-fluido com pantalha na saída.	Kraft General Foods Inc.
26/02/1991	4.996.317	Recuperação da cafeína de CO ₂ supercrítico.	Kraft General Foods Inc.
5/1994	5.266.342	Método de descafeinação de café incluindo osmose reversa.	Kraft General Foods Inc.

No Brasil, a cafeína é extraída do óleo de café. O óleo é misturado com água quente e centrifugado, obtendo-se uma solução aquosa com alta concentração de cafeína. A solução é concentrada por evaporação, resultando numa consistência semi-fluida (Fobé, 1966).

Os processos de descafeinação vêm evoluindo rapidamente à medida que cresce o consumo do produto. O mercado para produtos descafeinados é potencialmente muito grande. No entanto, a descafeinação com CO₂ não tem alcançado o nível de uso completamente.

Para o período 1960-1970, houve um aumento de 60% nas importações de café robusta (*C. canephora*) pelos EUA. A explicação para tal aumento, segundo Sivetz (1979), é o fato de que o preço desse café é menor, perde as características desagradáveis da bebida quando descafeinado e rende maior quantidade de cafeína e sólidos solúveis.

Desde 1970, as vendas de café descafeinado têm aumentado marcadamente já que a ingestão de grandes quantidades de cafeína pôde ter efeitos adversos sobre a saúde, especialmente para pessoas velhas.

De janeiro de 1985 a janeiro de 1987, firmas importadoras, produtoras de fármacos e de alimentos instaladas no Brasil, totalizando setenta instituições, importaram da República

Federal da Alemanha, México, China Continental, Dinamarca, Reino Unido, EUA, Suíça e Países Baixos, um total de US\$3,6 milhões em cafeína pura, sendo o primeiro país citado o principal fornecedor, com 66% do mercado (Café..., 1987).

O mercado para o café descafeinado existe assim como para a cafeína, sendo uma alternativa produzir o café descafeinado por extração supercrítica, obtendo-se como subproduto a cafeína comercializável. A demanda de café descafeinado vem principalmente dos maiores países industrializados, que são grandes produtores e distribuidores. O mercado mais importante para o café descafeinado é a América do Norte e a Europa.

O consumo nos Estados Unidos teve um aumento entre 1962 a 1989, onde aproximadamente 17% da população toma café descafeinado, houve um incremento de 15,8% a 16,7% entre 1988 e 1989, tomando cada consumidor aproximadamente 2,4 xícaras por dia. Estes dados são mostrados na Tabela 2.32.

Tabela 2.32. Consumo de Café Descafeinado nos Estados Unidos.

	1962	1985	1986	1987	1988	1989
• Percentagem Bebida	4,0	17,3	17,1	17,5	15,8	16,7
• Xícaras/ pessoa / dia	0,10	0,42	0,41	0,43	0,38	0,40
• Xícaras/ consumidor / dia	2,61	2,42	2,37	2,48	2,40	2,38

Fonte: *European Coffee Report*, 1990.

A Tabela 2.33 apresenta dados estatísticos para o mercado de café descafeinado na Europa. Observa-se que em 1990 a Alemanha e França compartilharam o mercado com 12 e 8% respectivamente. Estes países são também os principais exportadores europeus para Dinamarca, Noruega, Suíça e Finlândia, onde pouco café descafeinado é consumido requerendo baixas importações.

Tabela 2.33. Mercado para o Café em Alguns Países Europeus.

País	Ano	Mercado para o Café Descafeinado
• República Federal de Alemanha	1985	13%
	1986	13%
	1987	14%
	1988	15%
	1989	16%
	1990	12%
• França	1990	8%
• Itália	1988	1%
	1989	5%
	1990	4%
• Noruega	1988	0,6%
	1989	0,8%
• Suíça	1990	< 1%

Fonte: *European Coffee Report, 1990.*

2.8. MODELAGEM TERMODINÂMICA DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO COM FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

As operações unitárias envolvendo transferência de massa, como extração, adsorção, destilação e absorção, requerem conhecimento das propriedades de equilíbrio termodinâmico entre as fases em questão. Diferentes métodos experimentais e teóricos para determinar a solubilidade de componentes sólidos e líquidos em fluidos supercríticos foram descritos na literatura (Stahl et al., 1987; McHugh & Krukonis, 1986; entre outros). As solubilidades ou propriedades de equilíbrio de fase são importantes para determinar se um processo de extração é econômico e tecnologicamente viável.

Para modelar o equilíbrio de fases, equações de estado são freqüentemente usadas para descrever o comportamento volumétrico. No caso de sistemas envolvendo produtos naturais e materiais biológicos, o problema está na falta de propriedades físico-químicas do soluto (propriedades críticas, fator acêntrico, volume molar, pressão de vapor, etc). A determinação de algumas dessas propriedades é difícil devido à possível degradação destes produtos a temperaturas elevadas. Estas propriedades, no entanto, podem ser estimadas com métodos de contribuição de grupos como Twu (1984), Joback (Reid et al., 1988), Constantinou & Gani (1994), entre outros.

A modelagem termodinâmica de sistemas envolvendo fluidos supercríticos é uma área ativa de pesquisa e desenvolvimento, e é considerada como uma etapa fundamental para o projeto de processos de produção em escala comercial.

As pesquisas de equilíbrio de fases a altas pressões aumentaram consideravelmente desde 1987, de acordo com Dohrn & Brunner (1995). 199 publicações foram divulgadas nos períodos de 1978 a 1987, e para 1988 a 1993 aumentaram as publicações a 380. Grande parte desta pesquisa (80%) foi publicada no periódico 'Fluid Phase Equilibria' e no 'Journal of Chemical Engineering Data'.

2.8.1. Equilíbrio Binário Sólido-Fluido:

Muitos pesquisadores têm estudado o equilíbrio sólido-fluido supercrítico, visto que a separação de misturas sólidas com gases a alta pressão tem recebido muita atenção nos últimos tempos (Kurnik et al., 1981; Paulatis et al., 1983a).

A variedade de compostos orgânicos considerados de interesse industrial e de grande potencial para a extração usando CO₂ supercrítico vem crescendo nos últimos anos, como mostrado na Tabela 2.34.

Tabela 2.34. Sistemas Binários: Dióxido de Carbono + Sólido (Dohrn & Brunner, 1995).

Sólido	Referência	Temperatura (K)	Pressão (MPa)
• 5-aminoindole	Nakatani et al., 1989	308	8,2-18,4
	Ohgaki et al., 1988b	308	8-17,5
• Bixina	Jay et al., 1991	288-323	10-70
• Cafeína	Li et al., 1991	313-368	8-29,8
	Li & Hartland, 1992	313-368	8-30
• Capsaicina	Knez, 1992	298-333	5-40
• Capsantina	Jay et al., 1991	288-323	5-50
• β-caroteno	Cygnarowicz et al., 1990	313-343	21,2-43,9
	Jay & Steytler, 1992	288-328	5-50
	Jay et al., 1991	288-323	5-80
	Sakaki, 1992	308-323	9,8-29,8
• Curcumina	Jay et al., 1991	288-323	20-50
• 2,6-DMN	Iwai et al., 1993b	308-328	7,9-14,6
• 2,7-DMN	Iwai et al., 1993b	308-328	8,8-24,9
• 5-hidroindole	Nakatani et al., 1989	308	9-19,8
	Ohgaki et al., 1988b	308	7-17,5
• Índole	Ohgaki et al., 1988b	308	7-20
	Sako et al., 1988	308	5,4-20,4
	Yamamoto et al., 1989	302-319	1,6-24,4
• Monocrotalina	Teja et al., 1988	308-328	8,8-27,4

Tabela 2.34. Sistemas Binários: Dióxido de Carbono + Sólido (continuação).

• Naftaleno	Bartle et al., 1990	308-318	7-25
	Jan & Tsai, 1991	373-473	1-5
• Pirimidina	Yamamoto et al., 1990	277-332	0,9-10,7
• Quinoxalina	Yamamoto et al., 1989	280-348	0,7-20,9
• Teobromina	Li et al., 1991	333-368	10-30
	Li & Hartland, 1992	333-368	15-30

Inúmeros modelos para misturas binárias têm sido testados. Kurnik et al. (1980; 1981) e Kurnik & Reid (1982) modelaram o equilíbrio sólido-fluido para sistemas envolvendo CO₂, etileno e outros hidrocarbonetos como solventes utilizando as equações de Soave e Peng-Robinson. Mansoori & Ely (1985) analisaram os sistemas 2,3 dimetil benzeno (DMN), 2,6 DMN e hexametil benzeno (HMB) com os mesmos solventes supercríticos, usando, no entanto, a equação de van der Waals com três regras de misturas diferentes. Benmekki et al. (1987) testaram sistemas binários de hidrocarbonetos em fluidos supercríticos empregando equações de Redlich-Kwong e Peng-Robinson. Schmidt & Reid (1986) calcularam as solubilidades de nove compostos orgânicos, entre eles o 2 aminofluoreno no CO₂, etano, fluoroformio, e clorotrifluorometano; para correlacionar os dados experimentais, os autores utilizaram a equação de Peng-Robinson modificada.

Para prever o equilíbrio sólido-fluido usando equações de estado é necessário informações como: i) uma equação de estado adequada para determinar as densidades na região crítica do solvente, ii) pressão de vapor, iii) informações sobre o comportamento volumétrico do soluto, e iv) um parâmetro de interação binária que correlacione os dados experimentais para soluções envolvendo fluidos supercríticos, que são, frequentemente, muito assimétricas devido às diferenças nos tamanhos e energias dos componentes.

Para o cálculo do equilíbrio entre o sólido e o solvente supercrítico, a fugacidade do componente ‘i’ na fase supercrítica pode ser calculada considerando a fase fluida como um ‘gás comprimido’ ou um ‘líquido expandido’ (Johnston & Peck, 1989). Na primeira abordagem determina-se o coeficiente de fugacidade, ϕ_i , do soluto na fase supercrítica, f_i^v :

$$f_i^v = y_i \cdot \phi_i \cdot P \dots\dots\dots [2.1]$$

Em que y_i é a fração molar do componente ‘i’, e:

$$\ln \phi_i = \int_0^P \left(\frac{v_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \dots\dots\dots [2.2]$$

Para um sólido puro ‘i’, a fugacidade é dada pela relação (Johnston & Peck, 1989):

$$f_i^s = P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat} \cdot \exp \left[\frac{v_i^s (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \dots\dots\dots [2.3]$$

Em que P_i^{sat} é a pressão de sublimação, ϕ_i^{sat} é o coeficiente de fugacidade do soluto puro na saturação, e v_i^s é o volume molar.

A condição de equilíbrio pode ser expressa pelo critério de igualdade das temperaturas, pressões e dos potenciais químicos de cada componente nas fases em coexistência. Portanto, igualando as fugacidades de cada componente na fase sólida [2.3] e no do gás comprimido [2.1] tem-se:

$$y_i = \frac{P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat} \cdot \exp \left[\frac{v_i^{sat} (P - P_i^{sat})}{RT} \right]}{P \cdot \phi} \dots\dots\dots [2.4]$$

e no caso do líquido expandido temos:

$$f_i^{fsc} = \gamma_i \cdot x_i \cdot f_i^l \dots\dots\dots [2.5]$$

Igualando as fugacidades [2.3] e [2.5] resulta:

$$\gamma_i \cdot x_i \cdot f_i^L = f_i^{OS} \cdot \exp\left(\int_{P^o}^P \frac{V_i}{RT} dP\right) \dots\dots\dots [2.6]$$

2.8.2. Equações de Estado Cúbicas. Equações de estado são freqüentemente utilizadas para modelar propriedades termodinâmicas em Engenharia Química (Renon, 1983); tais equações descrevem o comportamento P-V-T-x dos fluidos. Segundo Mathias & Klotz (1994), são ‘extremadamente efetivas’, requerendo, na maioria das vezes, ser ajustadas com dados experimentais. Muitas equações de estado foram apresentadas na revisão de Vidal (1983; 1984) e Gubbins (1983), variando com o número de parâmetros ajustáveis, quantidade e tipo de dados requeridos para reduzir erros significativos na correlação.

As equações cúbicas mais conhecidas são, na maioria das vezes, modificações da equação de van der Waals proposta em 1873; as mais comumente usadas são: i) Redlich-Kwong (1948), ii) Soave (1972), e iii) Peng-Robinson (1976).

Chimowitz & Pennisi (1986) e Kurnik & Reid (1982) afirmam que a equação de Peng-Robinson é capaz de correlacionar, com bastante êxito, os dados de equilíbrio sólido-fluido. A Figura 2.12 apresenta a correlação de dados de equilíbrio sólido-fluido para o sistema naftaleno/CO₂ a altas pressões (Paulaitis et al., 1983) usando a equação de estado de Peng-Robinson. Nesta Figura, observa-se também a deficiência do modelo do gás ideal nas pressões elevadas (acima da pressão crítica do solvente) onde a solubilidade é fortemente influenciada pela densidade e pelas forças intermoleculares entre soluto e solvente.

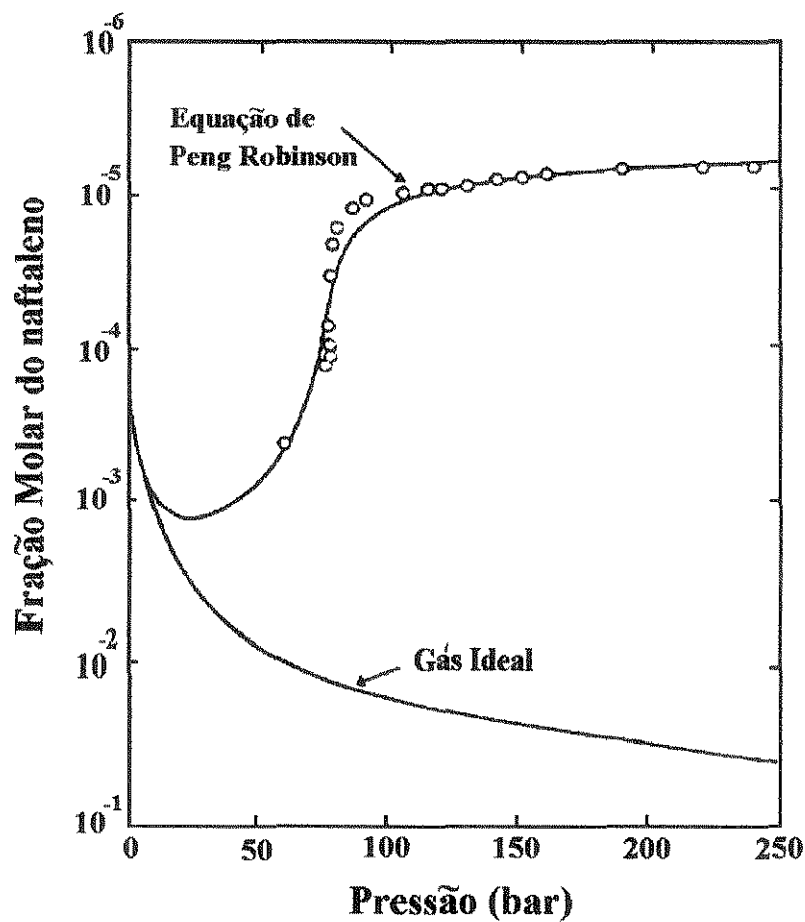


Figura 2.12. Solubilidade do Naftaleno no CO₂ a 308 K usando equações de estado (Paulaitis et al., 1983).

Outras equações de estado que foram desenvolvidas e utilizadas para descrever o comportamento de fases em sistemas envolvendo solventes supercríticos incluem: i) modelo da esfera rígida perturbada, que prediz as solubilidades corretamente para $\rho_r > 1,3$, situação em que as forças repulsivas dominam a estrutura do fluido (Weeks et al., 1971), o mesmo não ocorrendo em densidades menores devido ao fenômeno de ‘clustering’ e, ii) o modelo lattice, que aproxima o comportamento do líquido a um sólido cristalino, e é útil para modelar o comportamento multifásico a altas pressões usando um parâmetro ajustável (Kumar et al., 1986); próximo à região crítica é necessário o uso do modelo ‘decorated lattice’, para uma precisão melhor. Estas equações, juntamente com outras utilizados na literatura, são mostradas na Tabela 2.35.

Tabela 2.35. Modelos Termodinâmicos Aplicados a Sistemas Sólido-Fluido (Johnston & Peck, 1989).

Tipo de Modelo	Referência	Nº de Sist. Estudados	Nº Parâmetros Ajustáveis
• Cúbico	Deiters & Schneider (1976)	2	2
• Cúbico	Mackay & Paulaitis (1979)	2	1-2
• Cúbico	Kurnik et al. (1981)	9	1
• CSVDW	Johnston & Eckert (1981)	4	1
• AVDW	Johnston et al. (1982)	12	0
• Cúbico	Kurnik & Reid (1982)	8	3
• HSVDW	Wong et al. (1985)	16	0
• Lattice	Leblands-Vinck (1985)	1	2-4
• Correlação	Schmitt & Reid (1985)	12	3
• Cúbico	Debenedetti & Kumar (1986)	3	1
• Lattice	Kumar et al. (1987)	2	1
• AVDW-DDLC	Johnston et al. (1987)	23	0-1
• Lattice	Nielson & Levelt-Sengers (1987)	3	7
• Cúbico	Moradinia & Teja (1987)	5	1
• Cúbico	Park et al. (1987)	2	3
• Cúbico	Rao & Mukhopadhyay (1988)	16	0
• Lattice	van der Haegen et al. (1988)	1	2-4
• Lattice	Bamberger et al. (1988)	2	1

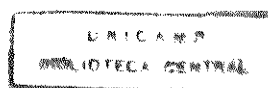
Cúbico: Equação Cubica de Estado; CSVDW: Carnahan-Starling van der Waals; HSVDW: Esfera Rígida de van der Waals; AVDW: van der Waals Aumentado; DDLC: Regras de Misturas Dependentes da Densidade Local.

Para correlacionar o sistema acetona/ CO_2 foram testados os modelos de lattice (Kumar et al., 1987) e o de Peng-Robinson usando a regra de misturas de Panagiotopoulos & Reid (1987), com este último apresentando melhores resultados na região próxima à crítica do solvente (Johnston & Peck, 1989).

Segundo Modell & Reid (1983) e Panagiotopoulos & Reid (1986), um ponto chave e fundamental para obter a representação apropriada do equilíbrio de fases é a escolha correta da regra de mistura. Recomenda-se a utilização das regras mais simples, com poucos parâmetros de interação e que possam ser usadas para correlacionar comportamentos de fases complexos em sistemas polares e não polares.

Nos últimos anos, a modelagem termodinâmica do equilíbrio multifásico tem avançado significativamente com o desenvolvimento de novas regras de mistura. Devido as limitações das regras de misturas de van der Waals com um parâmetro binário, na representação adequada de misturas contendo compostos polares e associados, muitas modificações têm sido propostas. A dependência do parâmetro de interação k_{ij} , com a temperatura: $k_{ij} = \alpha_{ij} + \beta_{ij} \cdot T$ ou $k_{ij} = \alpha_{ij} + \beta_{ij} / T$ foi considerada por vários investigadores (Mohamed et al., 1987; McHugh et al., 1983). Foram investigadas, também as dependências deste parâmetro da pressão: $k_{ij} = \alpha_{ij} + \beta_{ij} \cdot P$ (Mohamed et al., 1987), da densidade: $k_{ij} = \alpha_{ij} + \beta_{ij} \cdot \rho$, (Mohamed & Holder, 1987), e da composição, onde $k_{ij} \neq k_{ji}$: $k_{ij} = \alpha_{ij} - (\alpha_{ij} - \alpha_{ji}) \cdot x_i$, quando $k_{ij} = k_{ji}$, sendo esta última válida para sistemas altamente assimétricos (Panagiotopoulos & Reid, 1987; Nagahama et al., 1988); α_{ij} e β_{ij} representam parâmetros ajustáveis.

Mohamed et al. (1987) testaram as quatro regras de misturas já apresentadas. As melhores correlações dos dados do equilíbrio foram obtidas para as regras com dependência de pressão e densidade. Trebble & Sigmund (1990) correlacionaram 72 sistemas binários utilizando a equação de Peng-Robinson com o termo atrativo modificado por um parâmetro de ajuste que leva em conta diferenças nos tamanhos moleculares e polaridades. Todas as regras



de misturas melhoraram as correlações de dados, sendo que as regras de misturas dependentes da densidade e da composição foram as que forneceram melhores resultados.

2.8.3. Modelagem do Comportamento Microscópico (Clustering):

Medidas experimentais em sistemas binários sólido-fluido realizadas por Eckert et al. (1986) revelaram valores negativos e divergentes do volume molar parcial do soluto na proximidade do ponto crítico do solvente. Eckert et al. (1986) interpretaram estes resultados pelo colapso ou aglomeração das moléculas do solvente ao redor de cada molécula do soluto como uma possível explicação deste comportamento. Eles denominaram o fenômeno 'clustering'. As mudanças no volume como resultado da adição de um mol de soluto (representada pela mudança divergente e negativa do volume molar parcial do soluto) foi equivalente ao volume de aproximadamente 100 moles de solvente. Estudos teóricos (Debenedetti, 1987; Kim & Johnston, 1987a; e Johnston et al., 1989) e experimentais usando espectroscopia (Brennecke & Eckert, 1989) determinaram que o 'clustering' em fluidos supercríticos é o fenômeno microscópico responsável pelas manifestações macroscópicas: os volumes e entalpias molares parciais divergentes e negativos dos solutos e as grandes solubilidades dos sólidos observadas nas proximidades do ponto crítico do solvente.

2.8.3.1 Volume Molar Parcial. $\bar{V}_1^\infty$, o volume molar parcial de um soluto em diluição infinita em fluidos supercríticos é uma propriedade macroscópica importante que manifesta as interações moleculares soluto-solvente.

Dados de volume molar parcial para solutos orgânicos não voláteis em fluidos supercríticos foram reportados por Eckert et al. (1983; 1986).

A Figura 2.13 mostra o volume molar parcial do naftaleno no sistema naftaleno/CO₂ supercrítico a 35 °C e 77-330 bar. Observa-se os valores grandes e negativos na proximidade do ponto crítico do solvente.

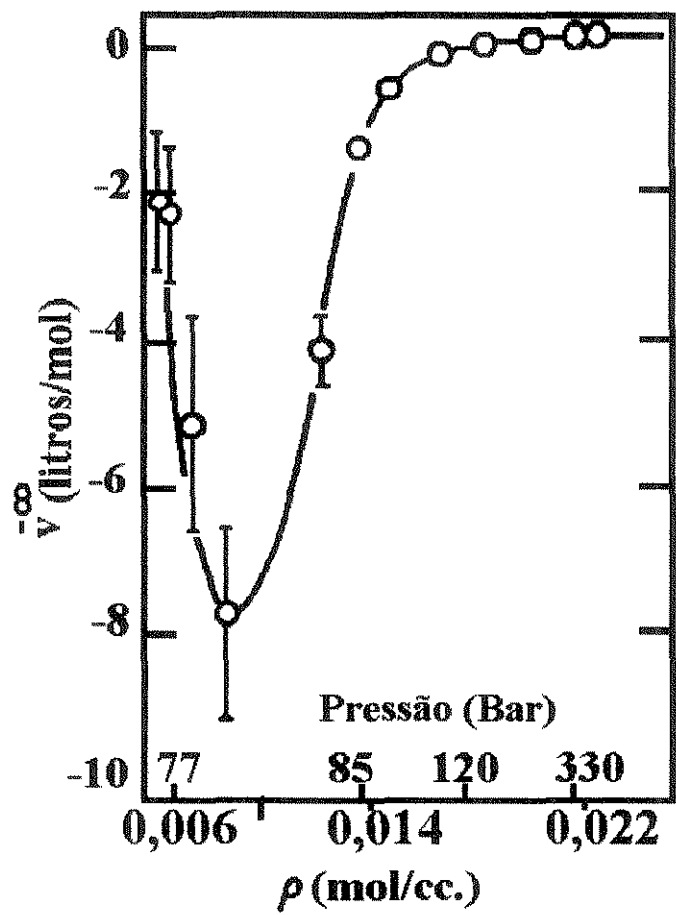


Figura 2.13. $\bar{V}_i^\infty$ para o Naftaleno no CO₂ Supercrítico a 35° C (Eckert et al., 1983).

Utilizando uma equação cúbica de estado, o volume molar parcial pode ser calculado

de:
$$\bar{v}_i = - \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,v,nj}}{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T,n}} \dots\dots\dots [2.7]$$

Eckert et al. (1983) apresentam uma comparação entre os volumes molares parciais utilizando as equações de Peng-Robinson e Redlich-Kwong, com uso de parâmetros de interação binária, sendo a primeira a que melhor representou, quantitativamente os dados experimentais (Figura 2.14).

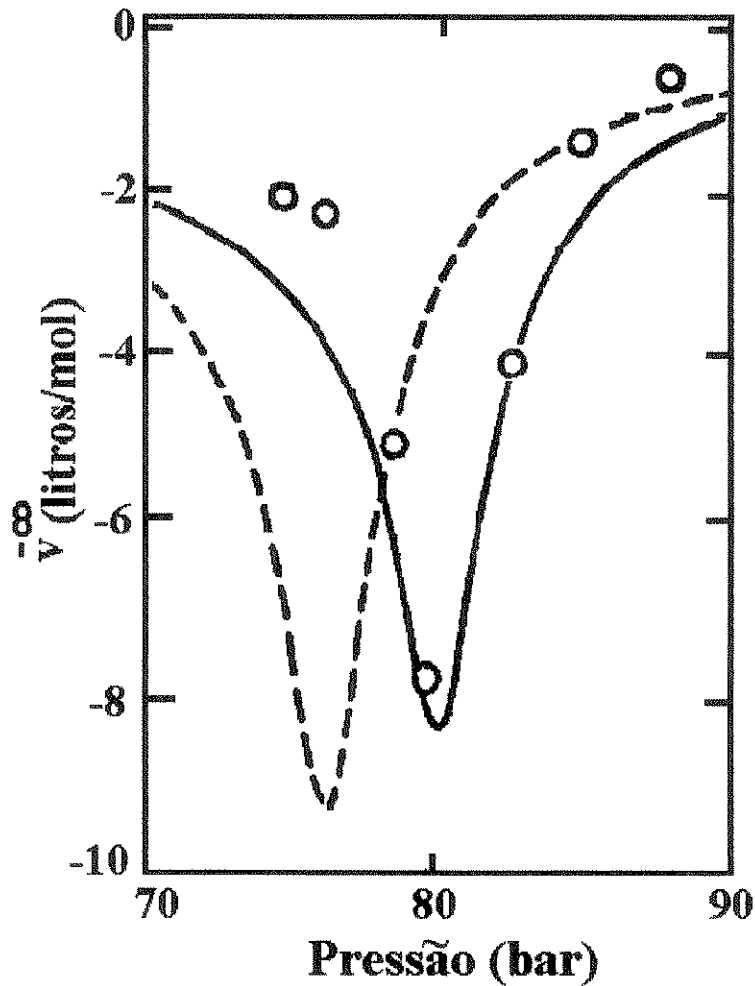


Figura 2.14. $\bar{V}_i^\infty$ do Naftaleno no CO₂ a 35° C, usando $k_{12} = 0,102$ (PR) e $k_{12} = 0,083$ (RW) Linha Pontilhada (Eckert et al., 1983).

2.6.3.2 Compressibilidade Isotérmica: A equação é dada por Modell et al. (1987):

$$K_\tau = -\frac{1}{\underline{V}}\left(\frac{\partial \underline{V}}{\partial P}\right)_{T,N} \dots\dots\dots [2.8]$$

em que $\underline{V}$ é o volume total do sistema e P é a pressão. Na Figura 2.15, observa-se a variação da compressibilidade e do volume molar parcial. No sistema tetrabromometano/CO₂ ambos alcançam seu valor divergente próximo ao ponto crítico do CO₂.

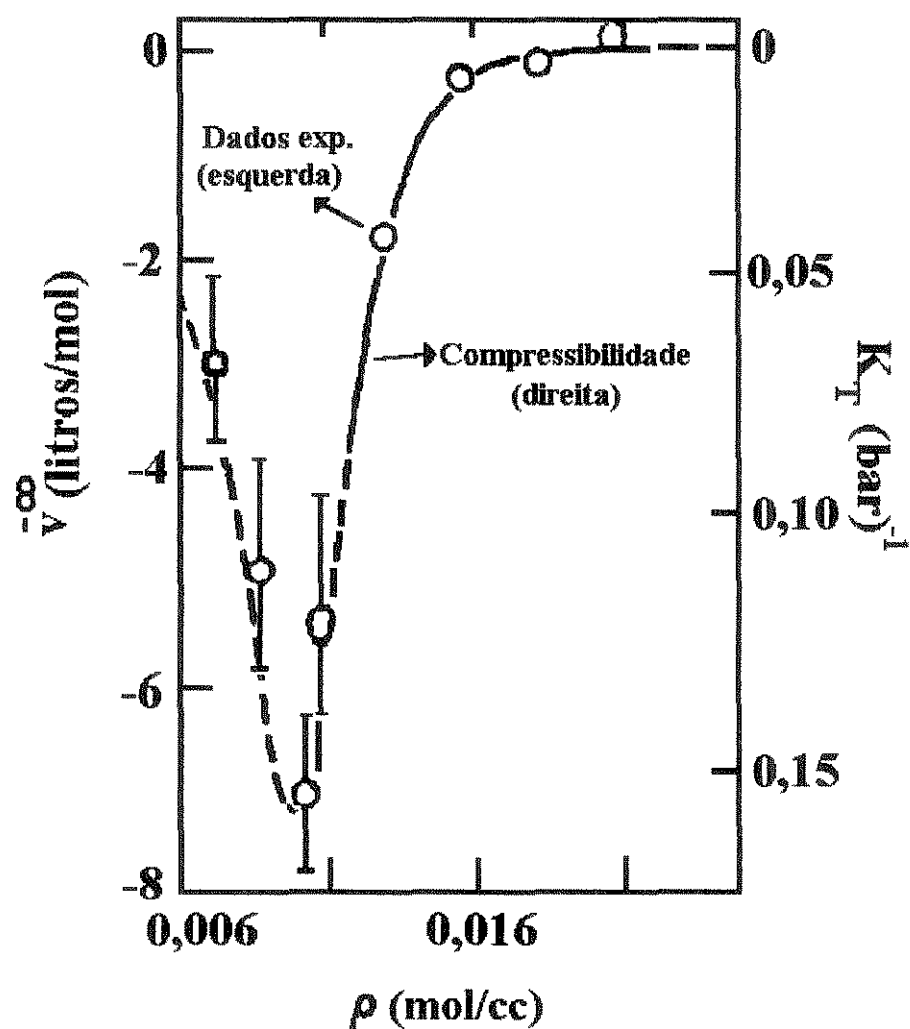


Figura 2.15. $\bar{V}_i^\infty$ e K_T para o Tetrabromometano no CO_2 a 35°C (Eckert et al., 1983).

2.8.3.3 Tamanho do Cluster. Debenedetti (1987) definiu o tamanho do cluster como o número de moléculas de solvente em excesso (da distribuição uniforme) ao redor de um soluto infinitamente diluído.

Uma expressão simples que relaciona o tamanho do cluster a algumas propriedades macroscópicas (volume molar parcial, compressibilidade isotérmica e a densidade) da mistura foi deduzida por Debenedetti (1987):

$$\xi_c = \rho \cdot k \cdot T \cdot K_T - \rho \cdot \bar{V}_i^\infty \quad \text{ou} \quad \xi_c = \rho \cdot \left(k \cdot T \cdot K_T - \bar{V}_i^\infty \right) \dots\dots\dots [2.9]$$

Em que ξ_c é o tamanho do cluster, 'k' é a constante de Boltzman, T é a temperatura, ρ é a densidade, ' K_T ' é a compressibilidade isotérmica e $\bar{V}_i^\infty$ é o volume molar parcial em diluição infinita.

Uma vez que a compressibilidade isotérmica é sempre positiva com valores divergentes na proximidade do ponto crítico, valores altos e positivos para o tamanho do 'cluster' representam uma condição necessária para a observação de valores divergentes e negativos do volume molar parcial do soluto.

Debenedetti & Mohamed (1989) calcularam as mudanças grandes no volume e nas entalpias por mol do solvente em consequência à adição de um soluto a um solvente, usando a equação de estado de Peng-Robinson. Os valores obtidos são na mesma ordem de magnitude aos valores correspondentes obtidos com a condensação do solvente a temperaturas abaixo da crítica. O fenômeno foi, por isso, denominado '*condensação induzida*'.

Debenedetti & Mohamed (1989) descreveram três possíveis tipos de comportamentos nos sistemas próximos ao ponto crítico, a saber: i) comportamento atrativo (ξ_c grande e positivo e $\bar{V}_i^\infty$ grande e negativo), caracterizado pela contração do volume pela adição de um soluto a pressão constante, envolvendo a formação de uma região rica em solvente ao redor do soluto; ii) comportamento fracamente atrativo (ξ_c pequeno e positivo e $\bar{V}_i^\infty$ positivo), caracterizado pela expansão do volume e iii) comportamento repulsivo (ξ_c positivo e $\bar{V}_i^\infty$ negativo), caracterizado pela expansão do volume a pressão constante quando se adiciona um soluto, observando-se uma região grande deficiente em solvente ao redor de cada molécula do soluto.

OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral o levantamento de subsídios experimentais e teóricos para a compreensão adequada do processo de extração de cafeína, trigonelina e ácido clorogênico dos grãos de café *canephora*, variedade Robusta, com CO₂ supercrítico. Os objetivos específicos são:

1. Determinar a solubilidade da cafeína pura no CO₂ supercrítico,
2. Explorar a capacidade do CO₂ supercrítico na extração de cafeína, trigonelina e ácido clorogênico dos grãos de café,
3. Desenvolver um modelo termodinâmico para determinar as solubilidades do sistema binário Cafeína pura/CO₂SC nas condições experimentais.

Para cumprir estes objetivos, foram usados os materiais mencionados no capítulo 3 e empregados os métodos descritos também nesse capítulo.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os equipamentos e as metodologias experimentais utilizados para a obtenção de dados de solubilidade da cafeína pura e teores dos alcalóides cafeína e trigonelina e de ácido clorogênico durante a extração e o fracionamento do material extraível dos grãos de café canephora, variedade robusta, com fluidos supercríticos.

3.1. MATERIAIS

A cafeína utilizada no sistema modelo Cafeína/CO₂ Supercrítico foi adquirida da SIGMA, com 99% de pureza na forma anidra, correspondendo às impurezas principalmente água (0,5%) e traços de Pb e As, conforme dados fornecidos pelo fabricante. Os grãos de café verdes da espécie *canephora*, variedade robusta, foram fornecidos pelo Instituto Agrônômico de Campinas, São Paulo (Brasil).

A finalidade da utilização do sistema modelo se justifica pela simplicidade e exatidão de composição (que pode ser controlada com precisão na faixa de interesse), simplificando o processo analítico e modelagem termodinâmica, e permitindo melhor entendimento dos mecanismos que governam os processos.

Por outro lado, os experimentos foram também realizados com os produtos ‘reais’ (grãos de café), de modo a aferir desvios da ‘idealidade’ dos sistemas modelos, de interesse para a implementação industrial dos processos.

O fluido Supercrítico, dióxido de carbono super seco, com 99,9% de pureza foi fornecido pela White Martins (Campinas), na fase líquida, em garrafas contendo tubo pescador.

3.1.1 Sistema de Extração Supercrítica:

O equipamento utilizado nos experimentos foi projetado pelo grupo de pesquisa de extração supercrítica da FEQ/UNICAMP e construído pela Autoclave Engineers, Inc. no Erie, PA, USA. O aparelho é o mesmo utilizado por Neves (1996) e Socantaype (1996).

O sistema de extração supercrítica é um equipamento versátil que permite um controle independente das variáveis termodinâmicas: temperatura, pressão e fluxo.

Para facilitar a compreensão do aparelho, pode-se dividi-lo em três seções: de entrada, de extração e de saída (Ver Figura 3.1).

i) Seção I: Entrada

Este módulo é constituído por quatro linhas paralelas que permitem a alimentação de solventes e co-solventes. Cada linha possui um trocador de calor de tipo casco e tubos antes da entrada de cada uma das quatro bombas. Encontram-se também válvulas de retenção (o-ring check valves) da Autoclave Engineers, que permitem o escoamento do fluido num só sentido. Um filtro de linha impede a passagem de impurezas provenientes do solvente e do co-solvente, que poderiam danificar as bombas.

Para introdução do solvente temos duas bombas de deslocamento positivo com pistão de safira (P-1, P-2) de marca Milton Roy, modelo 396-89, fornecidas pela Thermo Separation Products, Fremont, CA, USA. As bombas operam em paralelo com um fluxo individual de 46-460 ml/hora, e uma pressão de até 41 MPa. As pressões são indicadas por dois manômetros de 0 a 68,95 MPa localizados na saída das bombas. As outras duas bombas de co-solventes (P-3,

P-4), também da mesma marca Milton Roy, operam em paralelo com fluxos de 16-160 ml/hora e uma pressão de até 41 MPa.

Para garantir o escoamento do solvente e do co-solvente no estado líquido, utilizou-se um refrigerador da Neslab, modelo CFT-25, com indicação digital da temperatura do fluido refrigerante (uma mistura de etilenoglicol e água), para resfriar as cabeças das bombas e, com isso, manter o fluido bombeado na fase líquida.

ii) Seção II: Extração

Nesta parte do aparelho encontram-se principalmente dois extratores: um simples e o outro com agitação, ambos de aço inoxidável, tipo 316SS (Stainless Steel) com capacidade de 300 ml, projetados para resistir a pressões de até 37,2 MPa na temperatura de 616 K. No interior de cada extrator encontra-se um termopar que registra a temperatura. Ao seu redor há cintas de aquecimento ligadas a um controlador de temperatura da Eurotherm, Reston, Virginia, USA.

O extrator com agitação possui um agitador do tipo MagneDrive II com sistema de refrigeração e uma janela que permite observar as duas fases em equilíbrio. Cada extrator possui uma entrada de fluidos na parte inferior e uma saída na parte superior.

A tubulação que une o módulo de entrada com os extratores possui válvulas de isolamento, permitindo a operação de cada extrator separadamente ou em série, e válvulas de segurança (safety head), com discos de ruptura para proteger os extratores.

Nas tubulações de saída dos extratores encontram-se manômetros de 0 a 68,9 MPa fornecidos pela Autoclave Engineers e válvulas de amostragem da fase supercrítica.

iii) Seção III: Saída

O fluido proveniente do módulo de extração passa por uma válvula micrométrica, usada para regular a vazão do solvente e reduzir a pressão até aproximadamente a pressão atmosférica, ocorrendo a condensação/precipitação do material extraído no separador.

Uma fita de aquecimento em volta da válvula micrométrica e da tubulação evita a possibilidade de congelamento do CO₂ e obstrução, causada pela redução da temperatura em consequência da despressurização.

O separador de 500 ml de capacidade está projetado para resistir pressões de até 14 MPa a 505 K. No seu interior há um termopar e, ao seu redor, um aquecedor de cerâmica acoplado a um controlador da Eurotherm, Reston, Virginia, USA.

Na tubulação de saída do separador há um manômetro (ASHCROFT) de 0 a 0,11 MPa que permite controlar a pressão no separador. Nesta mesma tubulação encontram-se dois filtros, um coalescente e outro de absorção de carvão, que impedem a passagem de impurezas ao totalizador de fluxo. A vazão do solvente é medida em litros por minuto, sendo 0,5 e 5 litros/min o fluxo mínimo e máximo de operação, respectivamente. O volume total é registrado em litros no FTO turbine flowmeter, FC70A flow computer linealizer e um CA03 signal conditioner, construídos pela EG&G Instruments, Phoenix, Arizona, USA.

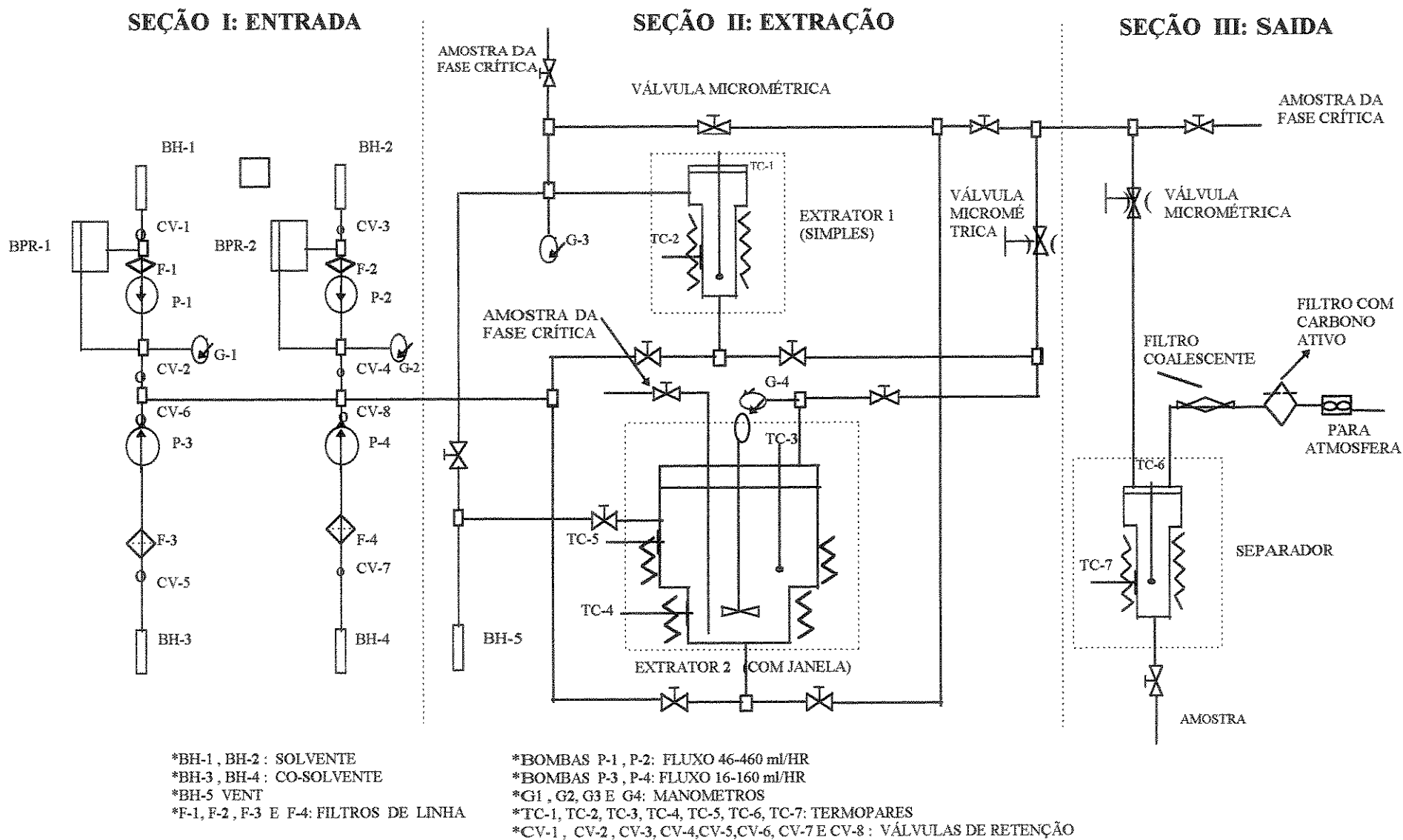


Figura 3.1. Fluxograma do Sistema de Extração Supercrítica.

3.1.2. Caracterização dos Sólidos Particulados:

Para encontrar o diâmetro médio dos grãos de café usamos a média estatística dos diâmetros das partículas e parâmetros de distribuição granulométrica. A obtenção desta última requer o uso de peneiras padronizadas da série Tyler ou Americana, em que cada peneira possui uma abertura menor que a precedente, formando uma série com razão $\sqrt{2}$ (Foust et al., 1982).

O tamanho dos grãos coletados em qualquer peneira é expresso como um comprimento médio apropriado entre as aberturas da peneira imediatamente anterior e a abertura da peneira coletora.

Para efetuar a análise granulométrica, as peneiras devem ser empilhadas, de modo que sobre uma peneira esteja outra de furos maiores. Na base da peneira do fundo é colocada uma bandeja cega. Após colocar a amostra na peneira superior, tampa-se a pilha de peneiras e se grampeia numa máquina vibratória.

O diâmetro médio da partícula sólida é calculado da fórmula do ‘Diâmetro Médio de Sauter’:

$$\bar{D}_p = \frac{1}{\sum_{i=1}^k \frac{\phi_m(D_{p_i}) \Delta D_{p_i}}{D_{p_i}}} \dots\dots\dots [3.1]$$

Em que: $i = 1, 2, 3, \dots, k$; D_{p_i} = Diâmetro médio das partículas retidas entre as peneiras ‘i’ e ‘i-1’ e $\phi_m(D_{p_i}) \Delta D_{p_i}$ = fração ponderal de massa retida na peneira ‘i’.

Nas análises granulométricas dos grãos de café inteiros, por exemplo, usaram-se as séries alternadas Tyler: -3/8+1/4, -1/4+4, -4+6 e -6, com aberturas na razão de $\sqrt{2}$. A designação -3/8+1/4 significa que os grãos menores passam pela malha 3/8, mas ficam retidos na malha 1/4.

As peneiras foram empilhadas na forma crescente de acordo com os tamanhos dos furos. Na base da primeira peneira colocou-se uma bandeja cega.

Cada análise foi realizada com 50 gramas de grãos de café, colocados na peneira superior da pilha, que em seguida foi tampada e grampeada na máquina vibratória de marca 'Produ-Test', provida de um agitador (Fisher-Wheeler) de movimento rotatório horizontal uniforme que, ao movimentar as peneiras, facilita a passagem dos grãos até a peneira de abertura menor num tempo fixo de 10 min. Após remover as peneiras, o material retido em cada uma delas foi pesado, encontrando-se a fração ponderal e finalmente o diâmetro médio dos grãos de café pela fórmula 3.1. As análises granulométricas foram feitas em quintuplicatas.

3.2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O aparelho de extração supercrítica permite realizar diferentes experimentos, operando com os extratores isolados, em série ou em paralelo, mudando a direção do fluxo através das válvulas no painel. A seguir apresenta-se uma descrição abreviada dos diversos ensaios realizados:

3.2.1 Determinação da Solubilidade da Cafeína Pura em CO₂:

Para determinação da solubilidade da cafeína pura no CO₂SC foi utilizado o método dinâmico com fluxo contínuo de 0,7 l/min, classificação apresentada por Fornari (1990). O experimento foi realizado a 313, 323 e 343 K e pressões variando de 9,7 a 19,3 MPa, utilizando-se o extrator simples, no qual se colocaram esferas de vidro de diâmetro em 4mm misturadas com 12 g de cafeína, deixando a substância pura bem distribuída ao redor das esferas de vidro, de modo a evitar que o processo de transferência de massa interferisse nas medidas.

O dióxido de carbono foi transferido da garrafa de CO₂ através de um tubo sifonado. O CO₂ deve ser resfriado pelo menos até 272 K (-1,12 °C) entre a saída da garrafa e a cabeça da bomba para prevenir sua vaporização. Uma vez resfriado e na fase líquida, é bombeado e

introduzido ao sistema. O fluido é aquecido até alcançar a temperatura desejada. Em seguida a válvula V-5 é lentamente aberta, evitando assim o arraste da cafeína.

Com o CO₂ pressurizado e aquecido até chegar às condições de trabalho, as válvulas V-2 e V-3 são abertas lentamente. Para manter o equilíbrio, abre-se lentamente a válvula micrométrica V-13. A extração é realizada quando o dióxido de carbono alcança um valor acima da pressão e temperatura crítica (acima de 7,38 MPa e 304,2 K). O CO₂ saturado com a cafeína flui no sistema até alcançar um volume de 100 litros. O material extraído é coletado por precipitação ao despressurizar a mistura de cafeína/CO₂. O dióxido de carbono gasoso continua fluindo até o medidor de vazão (flowmeter/totalizer), para em seguida sair para a atmosfera. O separador está formado por três kitassatos em série que minimizam as perdas da substância extraída, as quais poderiam permanecer na forma de vapor, saindo junto com o CO₂ (Ver Figura 3.2).

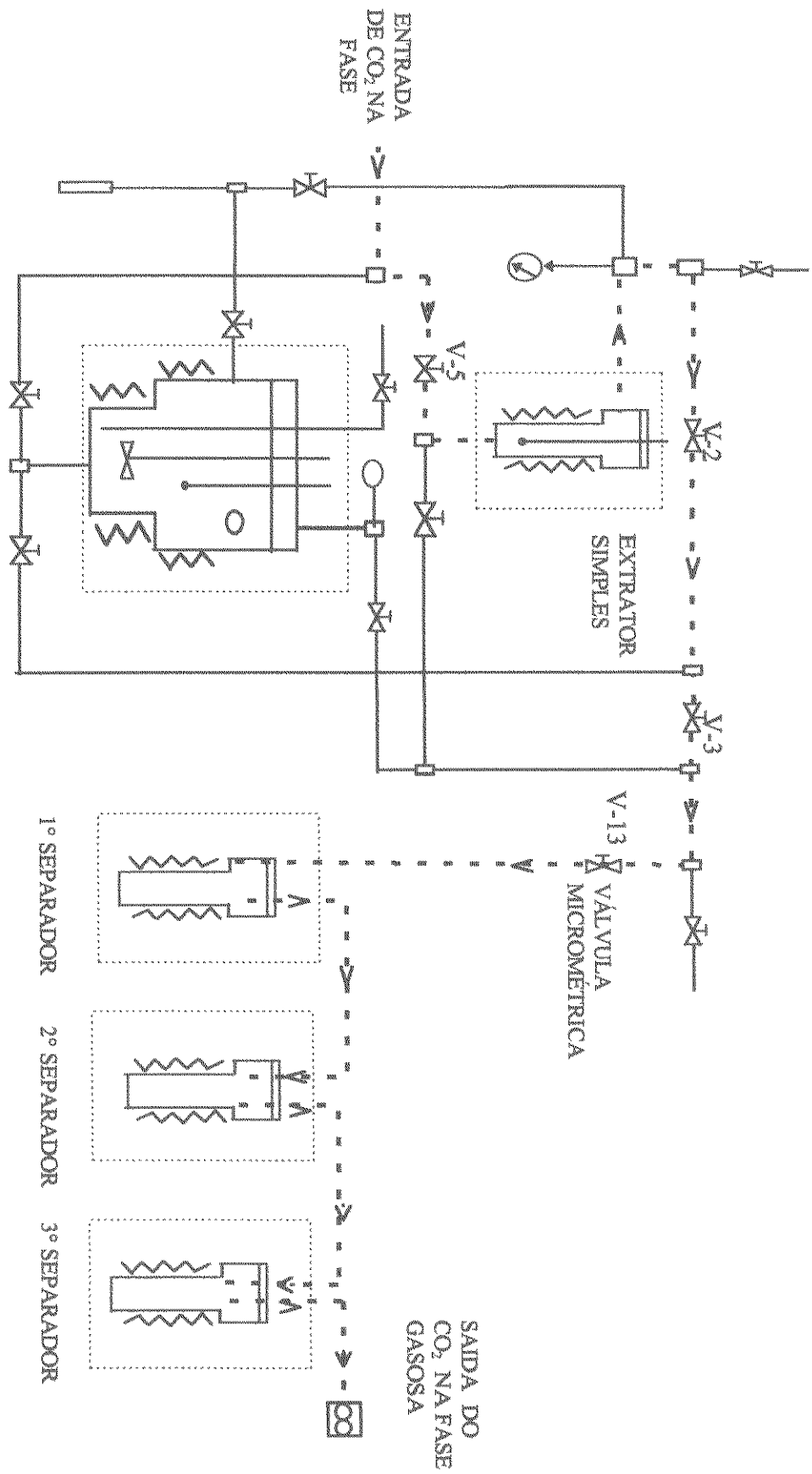


Figura 3.2. Esquema de Operação a Alta Pressão Utilizando o Extrator Simples.

3.2.2 Quantidade de Material Extraído dos Grãos de Café no CO₂ Supercrítico:

O método empregado foi o dinâmico com fluxo contínuo de 0,7 l/min. As extrações isotérmicas foram realizadas nas temperaturas de 313, 323 e 343 K e pressões variando de 10,3 a 24,1 MPa no extrator simples carregado com 80 gramas de café (20% umidade), nas formas inteira e moída. Após a extração é efetuada uma lavagem da tubulação e válvula micrométrica com água deionizada (para grãos inteiros) e hexano (nos grãos moídos), garantindo a recuperação da cafeína precipitada na válvula e na tubulação para ser quantificada posteriormente junto com o material extraído. A cafeína foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

No caso dos fracionamentos dos materiais extraíveis dos grãos de café, o sistema foi mantido a temperatura e pressão constantes, sendo coletadas as frações em forma contínua e em função de 100 litros padrão (123,06 gramas) de CO₂ passando pelo extrator. Para determinação da cafeína, trigonelina e ácido clorogênico nos extratos obtidos foram feitas análises cromatográficas em triplicata no HPLC.

No fracionamento com folhas ‘in natura’ foram utilizadas 10 g de folhas velhas de café *arabica*, com 69% de umidade, cortadas em forma de discos e colocadas no extrator simples. Para visualizar melhor o efeito de umidade foram infiltrados 3g de água nas folhas, utilizando-se uma bomba de vácuo (marca WEG e modelo E8481194). O procedimento de fracionamento foi o mesmo descrito acima.

3.2.3. Pré-tratamento dos Grãos de Café:

O pré-tratamento dos grãos de café consiste em:

i) *Separação da Casca:* Os grãos com um teor de umidade menor foram descascados usando-se a máquina beneficiadora de café de marca SUZUKI, e os grãos muito úmidos foram descascados manualmente.

ii) *Determinação da Umidade:* Para determinar a umidade usou-se o ‘Método da Estufa’, que consiste em pesar 10 gramas de café úmido, submetê-lo a uma temperatura de 105 °C numa estufa marca FANEM e modelo 315SE, e após 24 horas determinar a massa da amostra seca. As pesagens foram realizadas numa balança analítica marca OHAUS, modelo AP210S, com precisão de 0,0001g até peso constante da amostra. O teor de umidade é obtido utilizando-se a relação:

$$\%Umidade = \frac{m_{umido} - m_{seco}}{m_{umido}} * 100[3.2]$$

Os ensaios foram realizadas em duplicatas.

iii) *Aumento da Umidade:* Os grãos inteiros com 12 a 15% em peso de umidade foram colocados numa peneira, acima de um recipiente com água submetida a uma temperatura de 373 K. O vapor da água foi transferido aos grãos durante aproximadamente 75 minutos, aumentando assim sua umidade até 40-50% em peso. Terminado o pré-tratamento, colocaram-se os grãos inteiros no extrator.

3.2.4. Análise do Teor de Cafeína Inicial e nos Extratos:

As determinações da cafeína nos grãos de café foram realizadas da seguinte maneira: Após secagem em estufa de marca FANEM, modelo 315SE (80° C), o material foi moído até 0,3 mm num moinho de facas de marca TECNAL/MARCONI, modelo TE048-860835. Em tubos com tampa rosqueada foram colocadas 20-25 mg desse material moído, 150 mg de MgO e 5 ml de metanol 80%. Após extração em banho-maria por 60 minutos, com agitações ocasionais, os tubos foram centrifugados e parte do sobrenadante (0,5 ml) foi recuperado e diluído a 10% de metanol por adição de 3,5 ml de água destilada. Os extratos diluídos foram filtrados em membranas de 0,22 µm e armazenados a -20° C até análise por HPLC.

Na quantificação da cafeína por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, usou-se o sistema HPLC-Pharmacia e um cromatógrafo Shimadzu LC-10. Os solventes foram colocados a um fluxo de 1 ml/min e os compostos foram separados numa coluna C18 (4x150 mm, 5 µm) ODS-hypersil utilizando-se como solvente isocrático 20% de metanol em 0,5% de ácido acético aquoso. Os compostos eluindo da coluna foram detectados por um monitor UV operando a 280 nm. Os sinais do detetor UV foram integrados e comparados com os resultados de quantidades padrões conhecidas de cafeína pura (SIGMA). Foram realizados três cromatogramas para cada amostra.

Para as análises das frações provenientes das extrações com CO₂ supercrítico, que estiveram em água, foram realizadas filtrações em membrana 0,22 µm e analisadas diretamente em HPLC, conforme descrito acima.

3.2.5. Determinação do Teor de Trigonelina e Ácido Clorogênico Iniciais e nos Extratos:

As análises foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência, utilizando-se um cromatógrafo Shimadzu LC-10. Os solventes isocráticos foram colocados numa vazão de

0,6 ml/min para a trigonelina (NaOAc 0,5%; pH 5,0) e 1ml/min para o ácido clorogênico (metanol 20% em 0,5% de ácido acético aquoso). Os compostos foram separados numa coluna C18 (4x150 mm, 5 μ m) e detectados por um monitor ultra-violeta, operando em 270 e 313 nm para a trigonelina e ácido clorogênico, respectivamente. As áreas foram obtidas num integrador-registrador e comparadas com as de soluções puras de trigonelina e ácido clorogênico (SIGMA).

3.2.6. Determinação da Quantidade de Óleo de Café Inicial e nos Extratos:

Para determinação do óleo inicial no café, os grãos foram secos numa estufa (marca FANEM, modelo 315SE) a 105° C durante 24 horas. Uma vez secos foram moídos na granulometria de 0,3 mm, usando um moinho de facas (marca TECNAL/MARCONI, modelo TE048-860835).

A extração foi efetuada com hexano por 12 horas, utilizando-se um equipamento Soxhlet. Em seguida, o solvente foi evaporado e a quantidade de óleo no material foi obtida pela diferença das massas inicial e final.

Para as amostras coletadas nas diversas frações, o material extraído é dissolvido em hexano. Após 24 h e a 4° C, a cafeína precipita e é realizado a filtração. Foi usado um evaporador rotativo (marca FISATOM) a 35° C para secar o filtrado. Por diferença de pesos dos balões obteve-se a quantidade de óleo.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, apresentam-se os principais resultados experimentais obtidos ao longo do trabalho desenvolvido nos laboratórios de Engenharia de Processos de Produtos Naturais e de Fisiologia Vegetal.

Para facilitar a apresentação e visualização dos resultados, o capítulo está dividido em duas partes. A primeira parte trata do sistema binário cafeína e dióxido de carbono supercrítico. Na segunda parte, apresentam-se os resultados obtidos para os sistemas formados de grãos de café e CO₂ supercrítico, incluindo grãos inteiros, partidos e moídos

Muitos dos dados obtidos no decorrer do desenvolvimento deste trabalho já foram publicados (Saldaña et al., 1996; 1997a; 1997b; 1997c).

4.1. SISTEMA CAFEÍNA/CO₂

As solubilidades da cafeína pura no CO₂ supercrítico foram determinadas a 313, 323 e 343 K, e pressões variando de 9,7 a 23,4 MPa, utilizando os métodos descritos no Capítulo 3 (item 3.2.1). Os resultados são apresentados na Figura 4.1 e Tabela B.1 (Apêndice B).

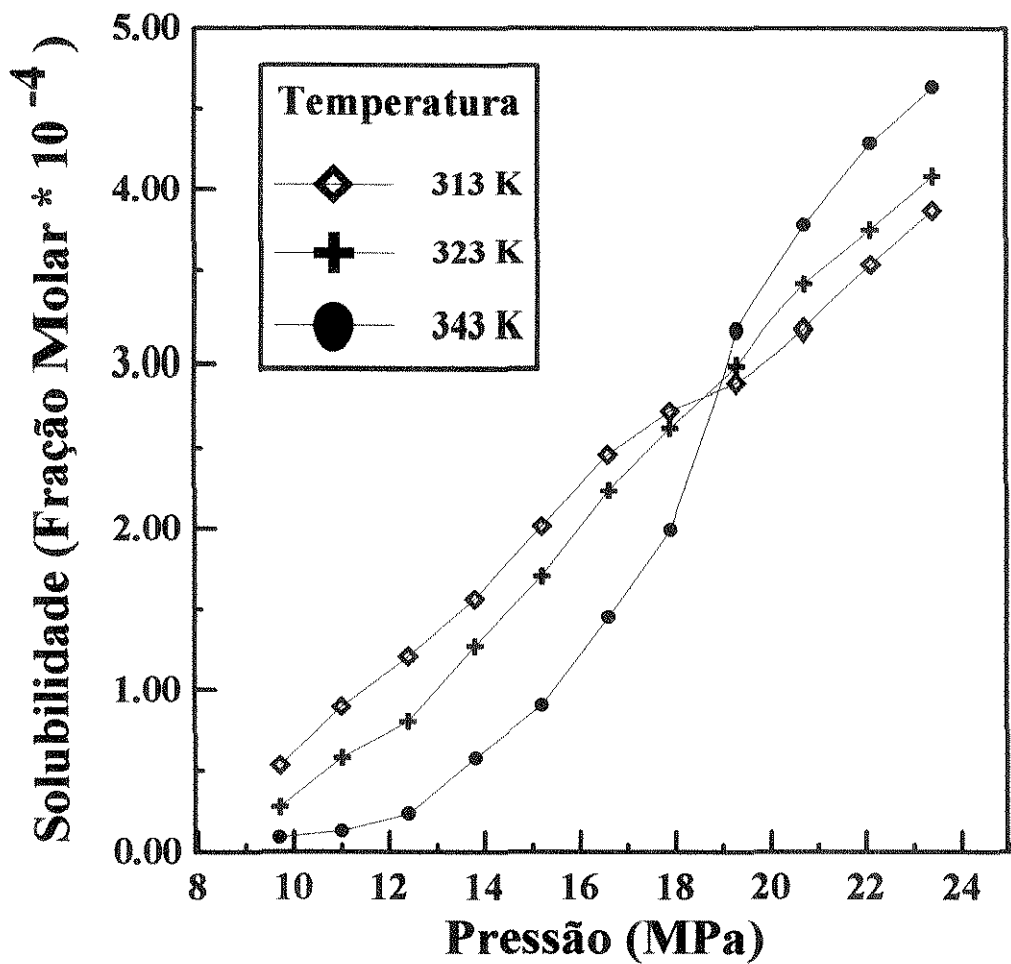


Figura 4.1. Solubilidade da Cafeína Pura no CO₂ Supercrítico.

Observa-se que a solubilidade da cafeína aumenta com a pressão em todas as temperaturas investigadas. A solubilidade apresenta ainda um comportamento retrógrado (uma diminuição na solubilidade com aumento da temperatura) nas pressões baixas. Estes resultados estão em concordância qualitativa com os resultados obtidos por Stahl & Schilz (1979) e são típicos de processos de extração supercrítica. O comportamento retrógrado é atribuído principalmente aos efeitos da pressão de vapor, que aumenta com a temperatura, e da

densidade do solvente, que diminui com a temperatura. Nessas condições (abaixo de 19 MPa) os efeitos da densidade predominam, resultando na observada diminuição da solubilidade. Nas pressões maiores que 19 MPa a solubilidade comporta-se normalmente, aumentando com a temperatura. Neste caso, o aumento da pressão de vapor é mais que suficiente para compensar a diminuição na solubilidade, devido à redução da densidade. Interações soluto-solvente são também maiores nas proximidades do ponto crítico de que a temperaturas maiores.

As solubilidades da cafeína pura a 313 K foram obtidas com o objetivo de compará-las aos dados da literatura; a comparação apresentada na Tabela 4.1 mostra uma boa concordância (desvio padrão de 2%). Os dados a 323 e 343 K representam novas contribuições para a literatura.

Tabela 4.1. Solubilidade da Cafeína Pura no CO₂ Supercrítico a 313 K.

Pressão (MPa)	Solubilidade (fração molar) * 10 ⁻⁴	
	Este Trabalho	Johannsen & Brunner (1994)
19,0	2,89	2,95
22,0	3,54	3,29
23,0	3,87	3,87

Na Figura 4.2 mostram-se as solubilidades da cafeína no CO₂ supercrítico, em função da densidade reduzida. Observa-se isothermas quase paralelas e lineares (a partir de densidades próximas a densidade crítica, $\rho_r = 1$) consistentes com tendências observadas por Li et al. (1991). Para densidades reduzidas maiores que 1.0, observam-se mudanças bem maiores nas solubilidades.

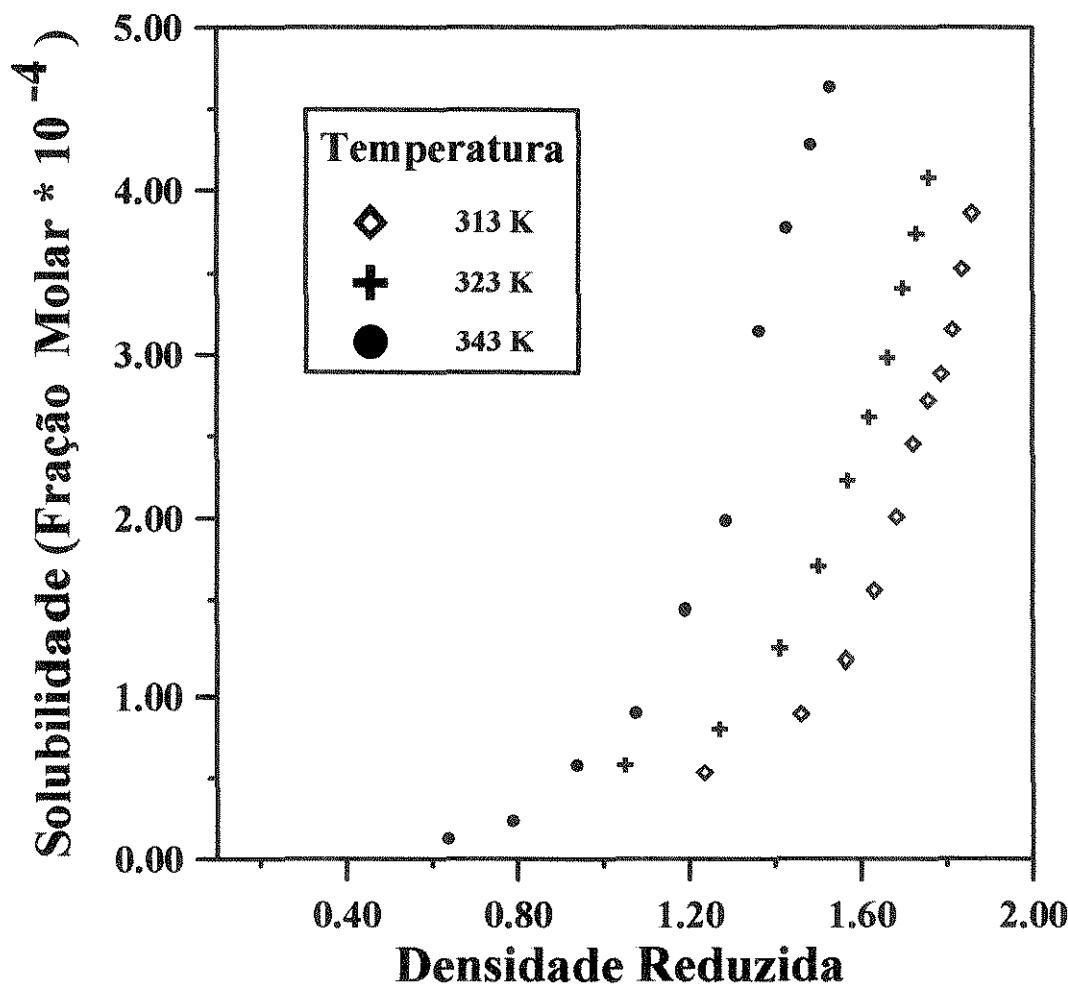


Figura 4.2. Solubilidade da Cafeína no CO₂ Supercrítico como Função da Densidade Reduzida.

**4.2. SISTEMA: MATERIAL EXTRAÍVEL DOS GRÃOS DE CAFÉ INTEIRO/
CO₂ SUPERCRÍTICO**

Antes de colocar os grãos de café inteiros no extrator foi realizada uma análise granulométrica utilizando 50 gramas de café para cada um dos cinco ensaios. O tamanho médio dos grãos em função da fração ponderada é apresentado na Figura 4.3 e Tabela A.1 (Ver Apêndice A).

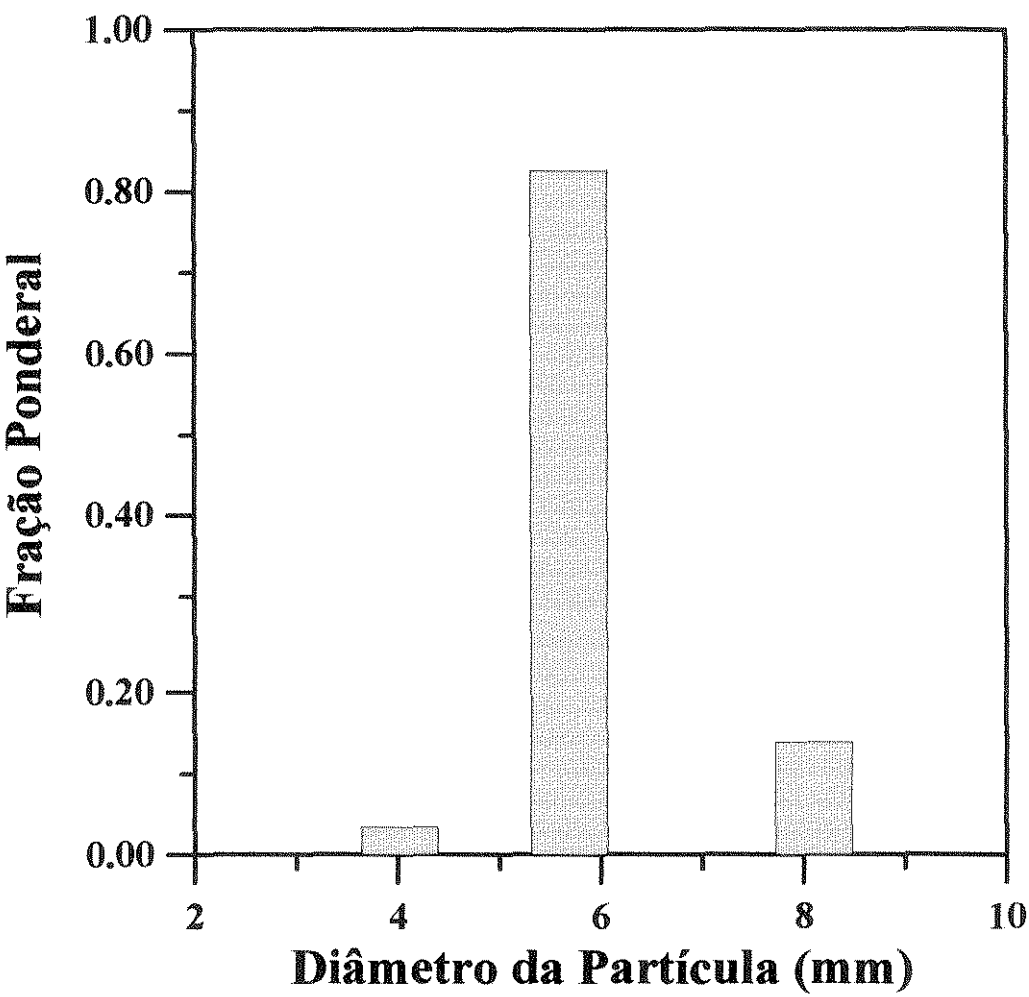


Figura 4.3. Diâmetro Médio dos Grãos de Café Inteiro vs Fração Ponderal.

Pode-se observar que as amostras dos grãos estão contidas em três faixas principais: uma quantidade pequena (3%) com diâmetro de 4 mm, outra de maior quantidade de grãos de café inteiro (83%) com diâmetro médio de 5,7 mm, e uma última (14%), com diâmetro médio de 8 mm.

A seguir são apresentados dados de quantidade de material extraível por massa de solvente obtidos do contato de 92,8 gramas de grãos de café inteiros (com 45% de umidade) com uma massa de 126,03 g de CO₂ em cada ponto da isoterma a 313, 323 e 343 K, e pressões variando de 8,5 a 28 MPa (Figura 4.4 e Tabela B.2 do Apêndice B). Após cada extração foram realizadas lavagens com 25 ml de água deionizada.

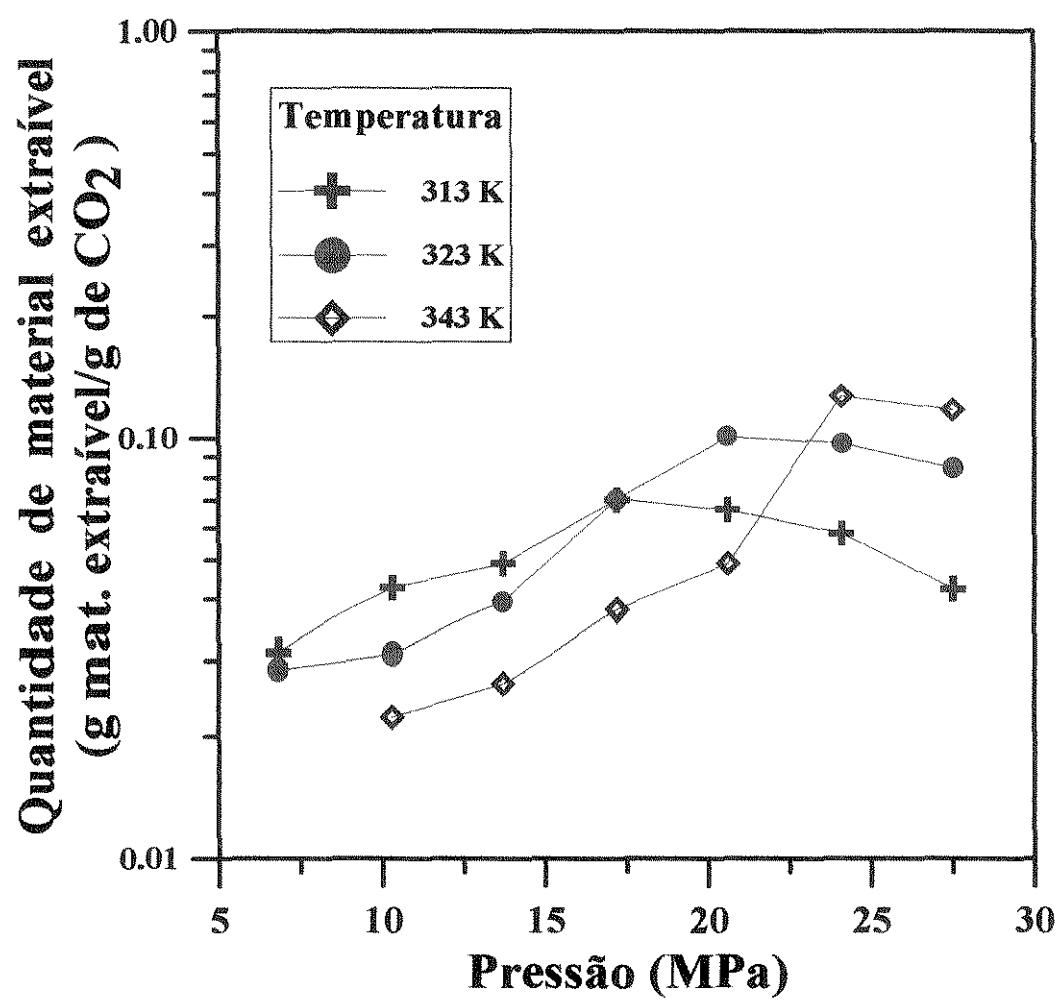


Figura 4.4. Material Extraível obtido na Extração dos Grãos Inteiros com CO₂ SC.

Observa-se, principalmente, o aumento do material extraível com o aumento na pressão e um comportamento retrógrado qualitativamente semelhante ao apresentado pela cafeína pura nas pressões baixas (Ver Figura 4.1 e 4.4). Os ensaios foram realizados em duplicatas, encontrando-se um desvio médio de $\pm 6\%$.

Comparando as duas figuras já mencionadas, obtemos quantidades de material extraível maiores usando grãos inteiros que com a cafeína pura, o que quer dizer que juntamente com a cafeína são também extraídos outras substâncias como trigonelina, ácido clorogênico, água, o que também foi indicado por Peker et al. (1992). No entanto, ao comparar com os teores de cafeína obtidos dos grãos inteiros com a cafeína pura, obteve-se no primeiro quantidades menores de cafeína. Isto pode ser devido à interferência de outros compostos, como a

formação de complexos cafeína-ácido clorogênico nos grãos (Balyaya & Clifford, 1995), bem como à estrutura do grão, que impede sua fácil remoção.

4.3. FRACIONAMENTO DO MATERIAL EXTRAÍVEL DOS GRÃOS DE CAFÉ INTEIRO

Para determinar a quantidade de cafeína, trigonelina e ácido clorogênico dos grãos de café *canephora* em função da quantidade de CO₂ e pressão da extração, realizaram-se ensaios isotérmicos de fracionamento a 313 K e pressões de 15 MPa (localizada na região retrógrada da Figura 4.4) e 22 MPa (comportamento normal, Figura 4.4).

Os fracionamentos foram realizados em forma contínua usando 80 gramas de grãos de café inteiros (20% de umidade) com massas constantes de 126,03 g de CO₂ supercrítico e uma vazão de 0,7 l/min. Esta vazão é a mesma utilizada para o sistema em equilíbrio cafeína pura/CO₂ SC, após terem sido testadas diferentes vazões e ter sido comprovada sua consistência com dados da literatura. Brunner (1984) usou uma vazão de 1 e 1,6 l/min de óxido nitroso para descafeinar grãos de café, e concluiu que para tempos de extração prolongados a vazão não influi na taxa de extração, sendo os valores obtidos baixos e similares.

4.3.1. Remoção da Cafeína:

Na Figura 4.5 apresentam-se os teores de cafeína nos extratos obtidos em função de massas de CO₂ que escoam pelo extrator, durante o fracionamento do material extraível de grãos de café *canephora* inteiros a 313 K e pressões de 15 e 22 MPa. Foram feitas duas repetições deste ensaio obtendo-se um desvio médio de $\pm 4,5\%$.

A pressão de 15 MPa observaram-se teores altos de cafeína nas frações obtidas com 0,6, 1,2 e 1,6 kg de CO₂. Um comportamento semelhante é observado com o fracionamento a

uma pressão de 22 MPa, resultando, com esta pressão, a obtenção de maiores quantidades de cafeína nas frações.

As flutuações e concentrações da cafeína no CO₂ SC obtidas neste trabalho estão em concordância com as encontradas na planta piloto de Schoeller-Bleckmann, em que se obtiveram concentrações de cafeína na faixa de 140 a 160 ppm (Lack & Seidlitz, 1993).

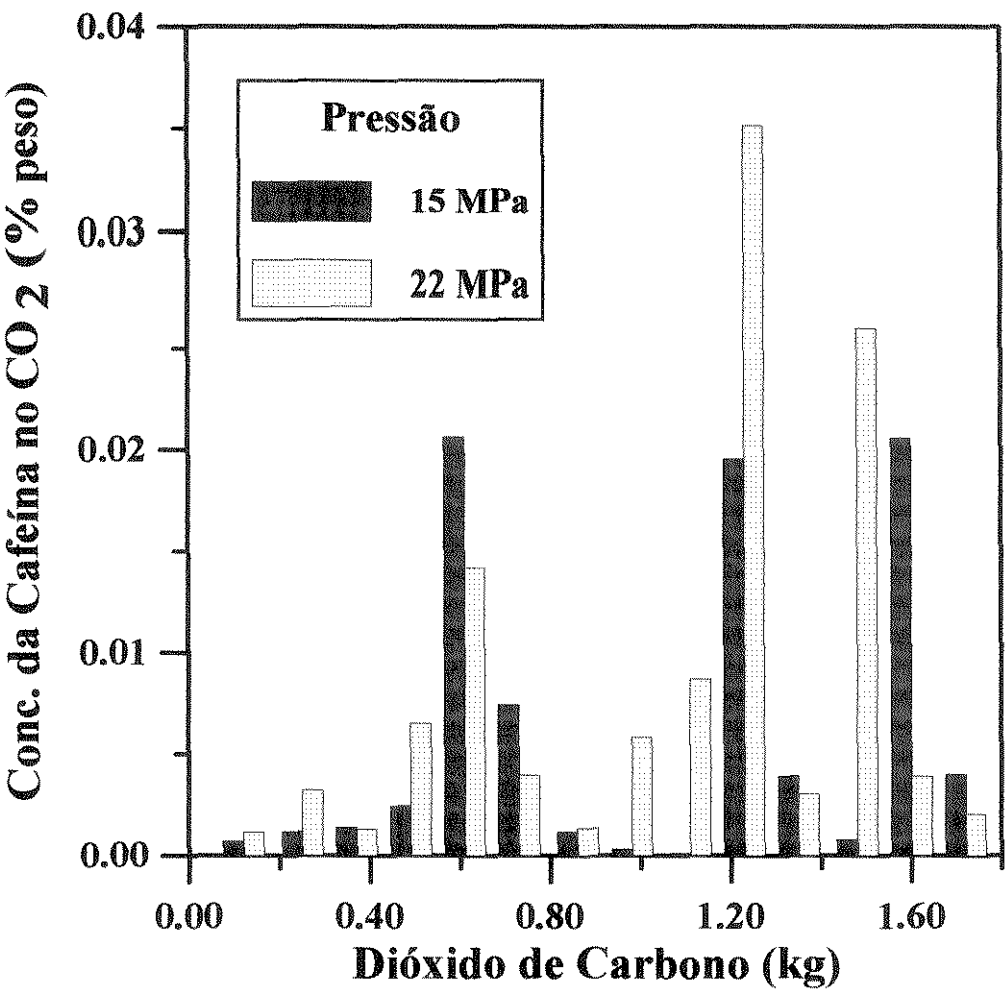


Figura 4.5. Teor de Cafeína nos Extratos obtidos durante o Fracionamento com CO₂ Supercrítico a 313 K.

Após os fracionamentos a 15 e 22 MPa encontraram-se, respectivamente, teores médios de 25,7 (2,57%) e 25,1 mg de cafeína por grama de café no café inteiro que ficou no extrator. A comparação com os teores obtidos antes da extração ($27,3 \pm 0,25$ mg/g) revela rendimentos de 5,86 e 8,06% a 15 e 22 MPa, respectivamente. Devido a essa pouca diferença, recomenda-se o uso de 15 MPa de pressão, pois este valor diminuiria custos de energia no

processo. Os baixos rendimentos são devidos à complexa estrutura física do grão, como já apontado por Stahl et al. (1980), Synder et al. (1984) e Sovová (1993) na extração de outros produtos usando diferentes sementes.

4.3.2. Remoção da Trigonelina:

Os teores do alcalóide trigonelina durante o fracionamento dos grãos inteiros de café *canephora* a 313 K e pressões de 15 e 22 MPa são apresentados na Figura 4.6. Os resultados obtidos apresentam maiores teores de trigonelina a 15 MPa, mostrando assim um comportamento oposto ao apresentado pela cafeína. Portanto, é necessário o levantamento de dados para o sistema binário trigonelina pura e CO₂SC.

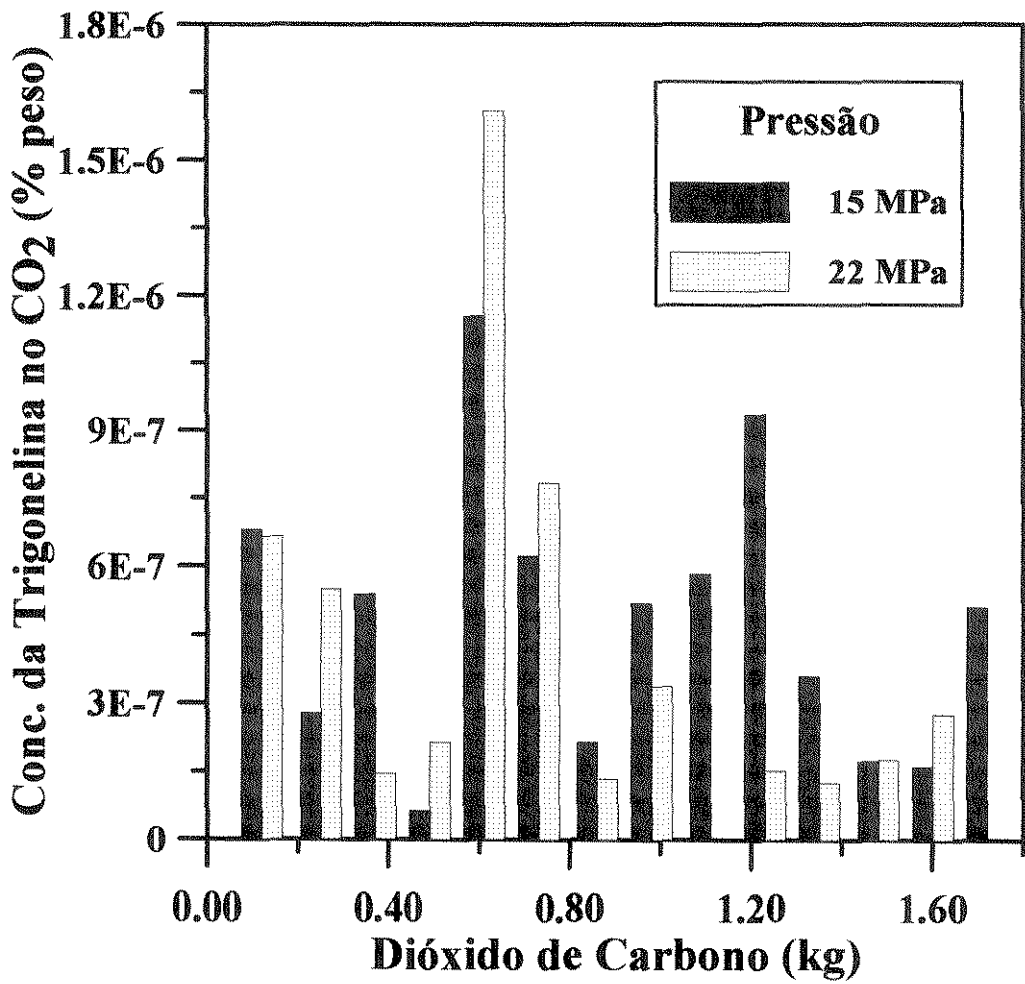


Figura 4.6. Teor da Trigonelina no Fracionamento dos Grãos de Café Inteiro a 313 K.

4.3.3. Remoção do Ácido Clorogênico:

Da mesma maneira que para a trigonelina, observam-se teores maiores de ácido clorogênico a 15 MPa em comparação com os valores obtidos a 22 MPa. Para ambas pressões, os teores de ácido clorogênico aumentam com a massa constante de dióxido de carbono supercrítico, mais significativamente a partir de 1,2 kg. Os teores de ácido clorogênico obtidos no fracionamento contínuo são mostrados na Figura 4.7.

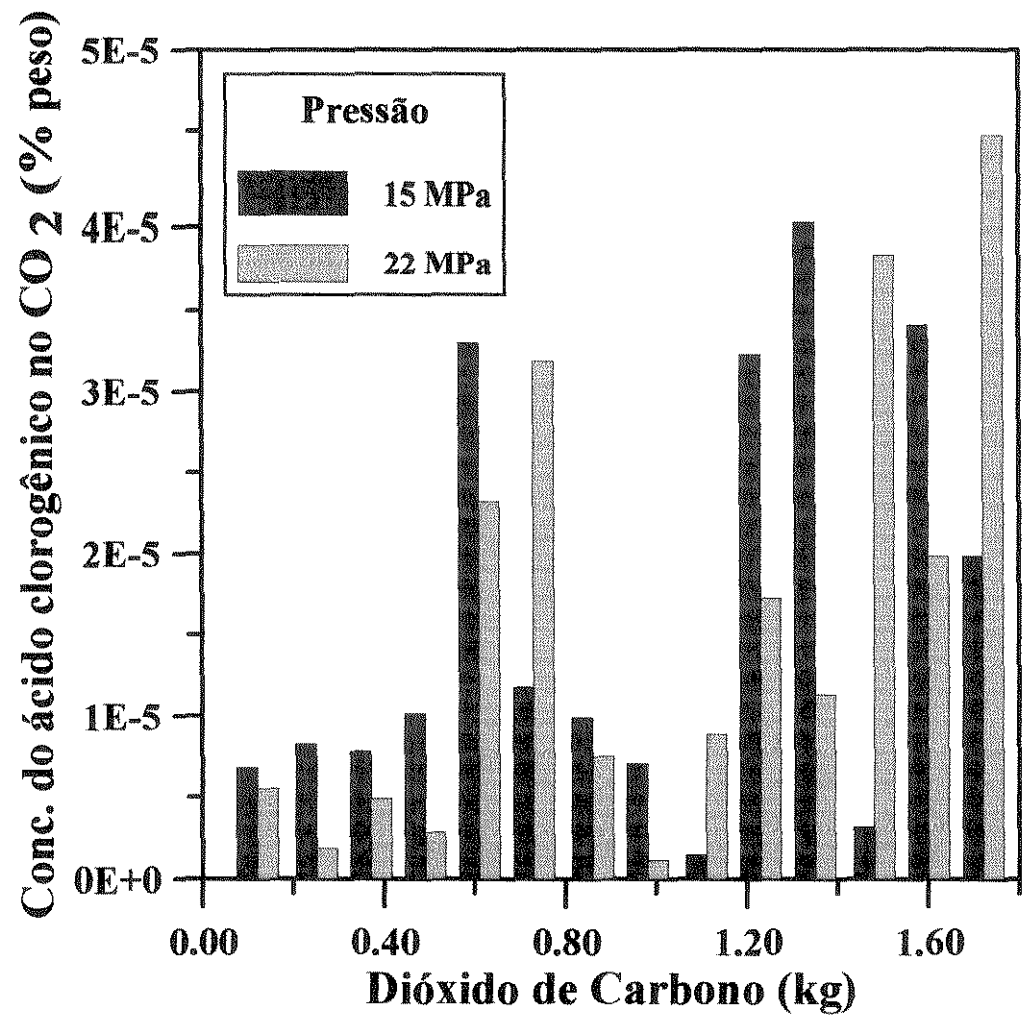


Figura 4.7. Ácido Clorogênico no Fracionamento dos Grãos de Café Inteiros a 313 K.

4.4. COMPARAÇÃO DOS FRACIONAMENTOS DO MATERIAL EXTRAÍVEL DE INTERESSE DOS GRÃOS DE CAFÉ *CANEPHORA* INTEIROS

Com a finalidade de estudar a variação da composição dos extratos de interesse no CO₂ SC em porcentagem em peso (cafeína, trigonelina e ácido clorogênico) em relação à massa de

dióxido de carbono utilizada durante o processo, optou-se pelo fracionamento a uma temperatura de 313K e 15MPa. Na Figura 4.8 observam-se as variações dos teores de cafeína, trigonelina e ácido clorogênico nas condições de pressão e temperatura acima descritas.

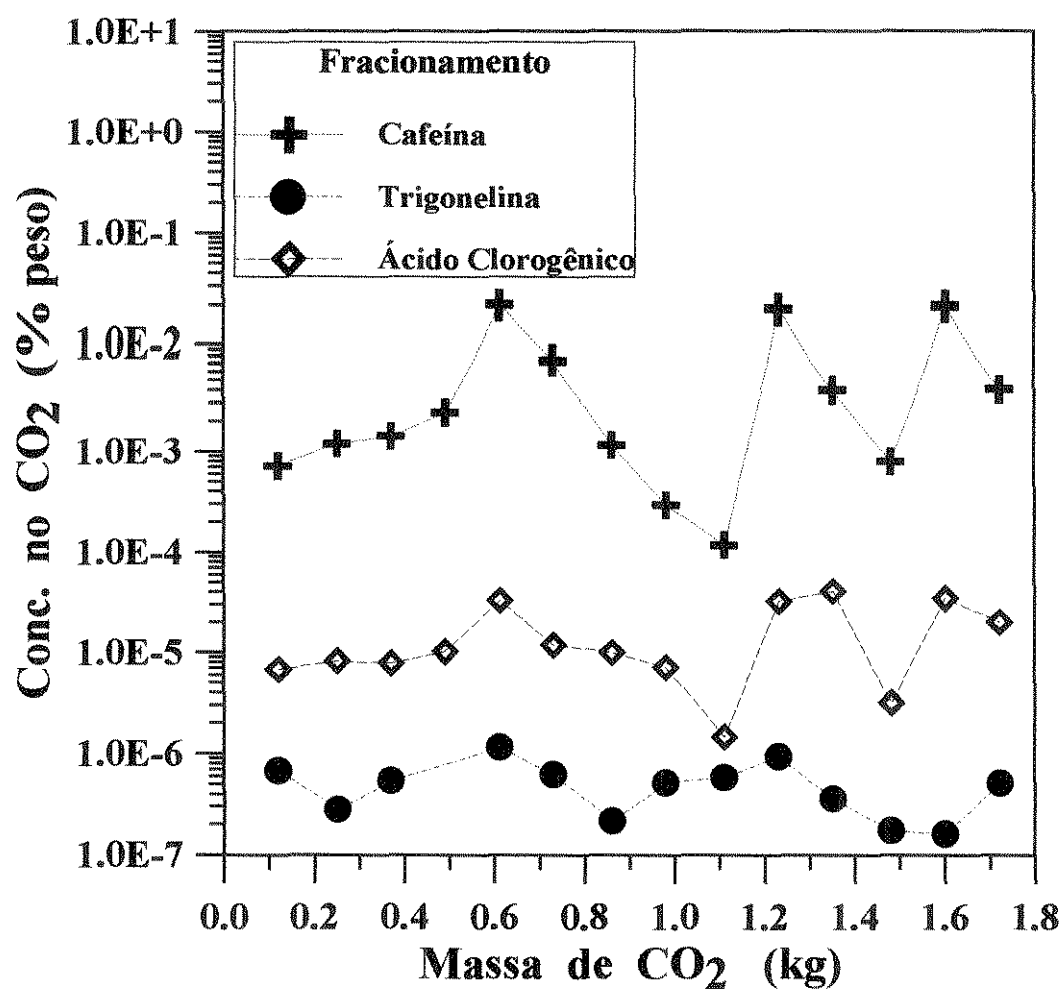


Figura 4.8. Material de Interesse obtido no Fracionamento de grãos inteiros a 313 K e 15 MPa.

Neste fracionamento do material extraível utilizaram-se 80g de grãos inteiros de café, espécie *canephora*, variedade Robusta, com 20% de umidade. Ao longo da curva observaram-se maiores quantidades de cafeína extraída quando comparadas à trigonelina e ao ácido clorogênico. Por exemplo, com 1,2 kg de CO₂ foi possível extrair 0,0196 gramas de cafeína por grama de CO₂ (%), enquanto que para a trigonelina conseguiu-se 9,4.10⁻⁷ gramas de trigonelina por grama de CO₂ (%), e concentrações de 3,2. 10⁻⁵ gramas de ácido clorogênico

por grama de CO₂ (%) foram encontradas. Portanto, o CO₂ apresenta maior seletividade pela cafeína em comparação à trigonelina e ao ácido clorogênico, em aproximadamente três a quatro ordens de magnitude. Cabe ressaltar que em processos de extração, as condições de altas seletividades são frequentemente as condições nas quais encontram-se rendimentos baixos. A seletividade do CO₂SC pela cafeína concorda com afirmações dadas por Martin (1982) e Sims (1990).

4.5. PRÉ-TRATAMENTO DOS GRÃOS DE CAFÉ

Visando aumentar a capacidade de extração durante o fracionamento dos grãos de café *canephora*, realizaram-se os seguintes pré-tratamentos: i) quebra e ii) moagem dos grãos de café.

4.5.1. Quebra dos Grãos de Café:

Os grãos de café foram quebrados num liquidificador (marca ARNO, série HLAAFEF) com copo adaptado para este trabalho. A granulometria foi analisada por peneiras vibracionais (procedimento igual ao grão inteiro), requerendo-se 50 gramas para essa análise. A Figura 4.9 e Tabela A.2 (Apêndice A) mostram o resultado da análise granulométrica de uma amostra de grãos partidos, resultando em cinco frações: na primeira encontram-se 13% dos grãos partidos, com diâmetro médio de 2 mm; na segunda 31% dos grãos apresentam diâmetro médio de 2,8 mm; na terceira 48% dos grãos partidos possuem diâmetro médio de 4mm; na quarta região estão presentes 7% dos grãos com diâmetro médio de 5,7 mm; e na última (0,5% dos grãos) possuem diâmetro médio de 8 mm.

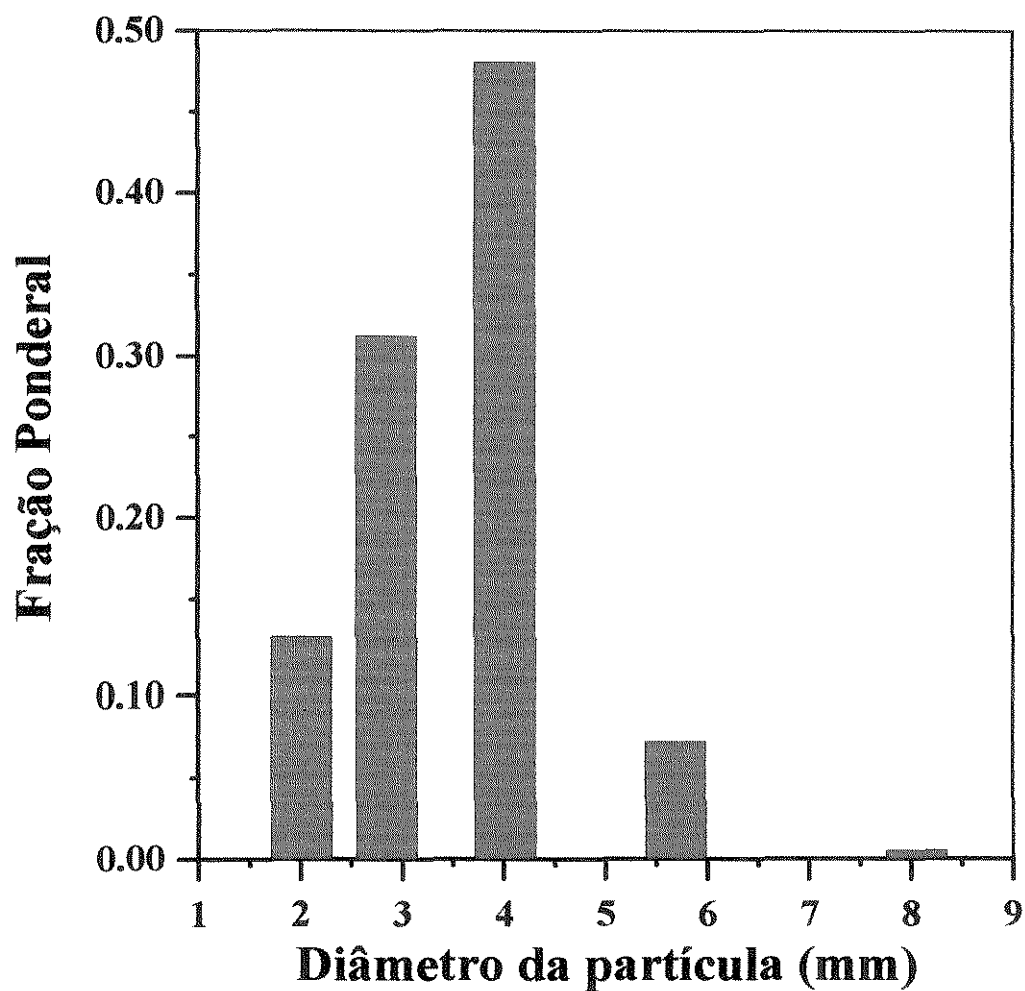


Figura 4.9. Diâmetro Médio dos Grãos de Café Partidos vs Fração Ponderal.

4.5.2. Moagem dos Grãos de Café:

Os grãos de café foram moídos num moinho de facas de marca TECNAL/MARCONI, modelo TE 048-860835. A análise granulométrica de 50 gramas de amostra foi realizada por peneiras vibracionais (procedimento igual ao anterior).

A Figura 4.10 e Tabela A.3 (Apêndice A) mostram o resultado da análise granulométrica de uma amostra de grãos moídos, apresentando mais de 40% dos grãos com diâmetro médio de 0,5 mm, 25% dos grãos com diâmetro médio de 0,4 mm e o restante com diâmetro de 0,2 mm aproximadamente.

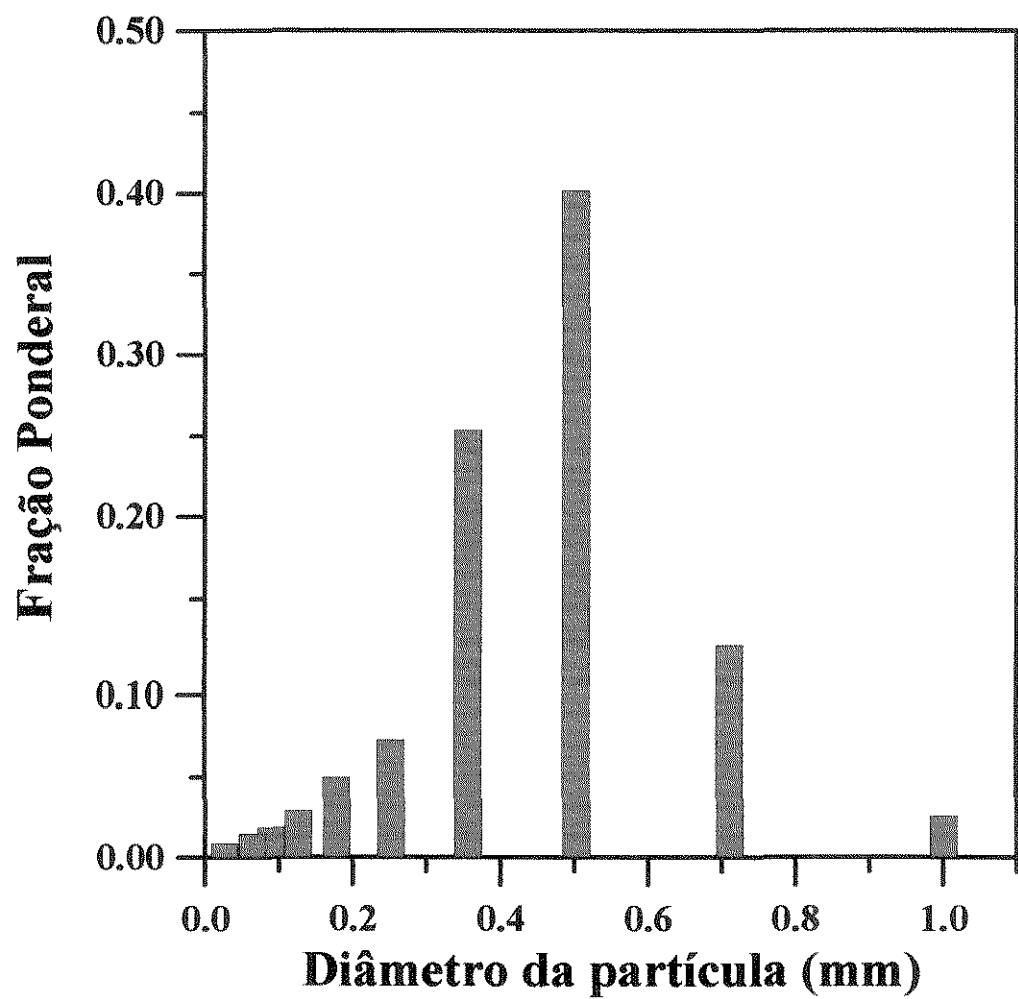


Figura 4.10. Diâmetro Médio dos Grãos de Café Moídos vs Fração Ponderal.

Na Figura 4.11 e Tabela B.3 (Apêndice B) observa-se a quantidade de material extraído obtido experimentalmente utilizando 80 gramas de grãos de café moído com 20% de umidade para pressões variando de 8,5 a 28 MPa e nas temperaturas de 313, 323 e 343 K. Cada ponto da isoterma foi calculado para massas fixas de 0,123 kg de CO₂. Após cada extração foram realizadas lavagens com 50 ml de hexano, em razão da presença de óleo de café. Para avaliar a margem de erro na medida das quantidades de material extraído, os ensaios foram realizados em duplicata, encontrando-se um desvio médio de aproximadamente 5%. O objetivo deste levantamento experimental foi demonstrar as possíveis vantagens do uso de grãos moídos, para extração de alcalóides e ácido clorogênico.

Observa-se um comportamento retrógrado qualitativamente semelhante ao apresentado para as solubilidades da cafeína pura e para a quantidade de material extraído dos grãos inteiros de café. Nas mesmas condições de temperatura e pressão, as quantidades extraídas dos grãos moídos foram maiores que dos grãos inteiros (Ver Figura 4.4 e 4.11). Acredita-se que isto aconteça pela quebra da estrutura do grão, providenciando a maior área de contato entre o soluto e o solvente, melhorando também a transferência de massa no café moído contendo cafeína.

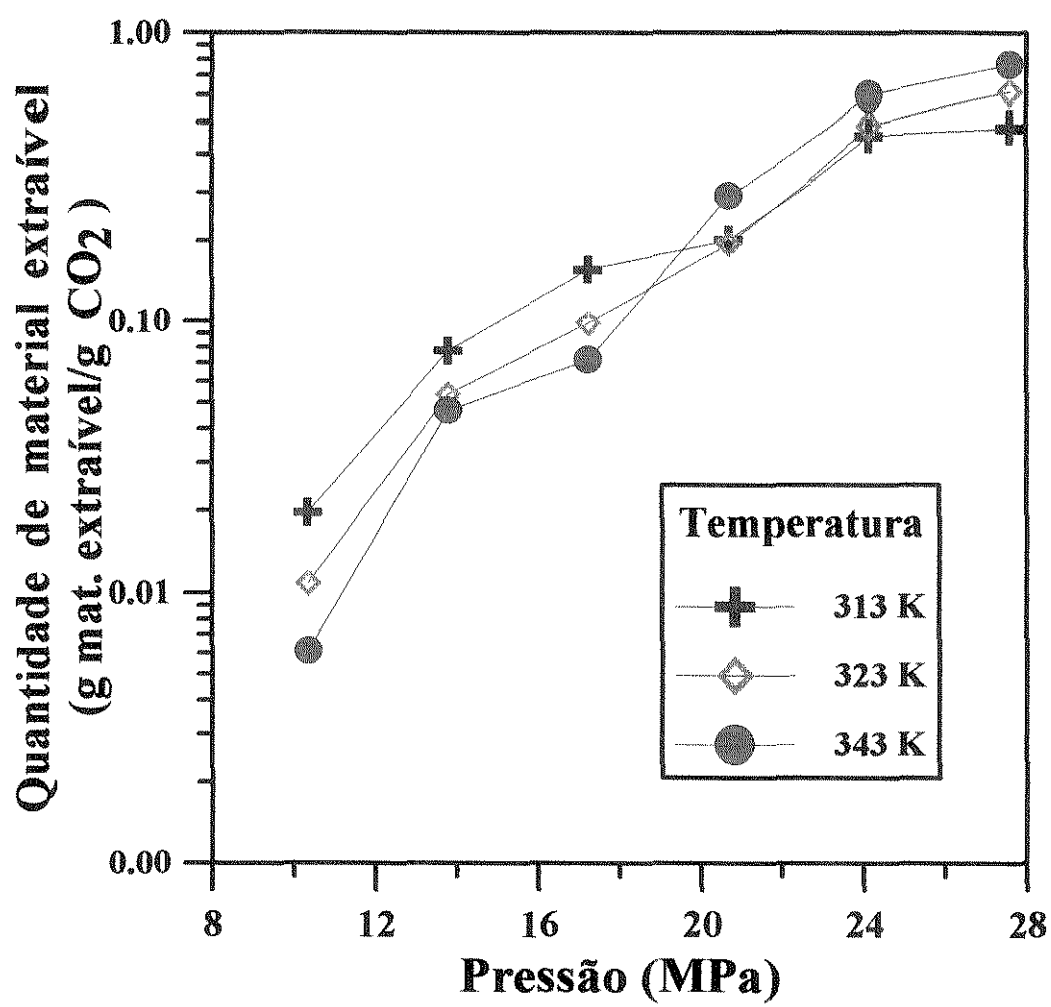


Figura 4.11. Quantidade de Material Extraível dos Grãos de Café Moído no CO₂ Supercrítico.

Os teores de cafeína obtidos dos grãos de café moído são mostrados na Figura 4.12 a temperaturas de 313, 323 e 343 K, e pressões variando de 8,5 a 28 MPa. Observa-se que para pressões de 14 a 18 MPa conseguem-se teores maiores de cafeína e, portanto, rendimentos

maiores em sua extração, diminuindo rapidamente com o aumento da pressão. Acredita-se que isto ocorra devido às quantidades apreciáveis de óleo de café e cafeína no material extraível. Cabe também ressaltar que quanto maiores as temperaturas, maior é o teor de cafeína no extrato obtido a pressões maiores a 14 MPa. No entanto, para pressões menores que 12 MPa observa-se que o aumento da temperatura causa uma diminuição na quantidade de cafeína no extrato.

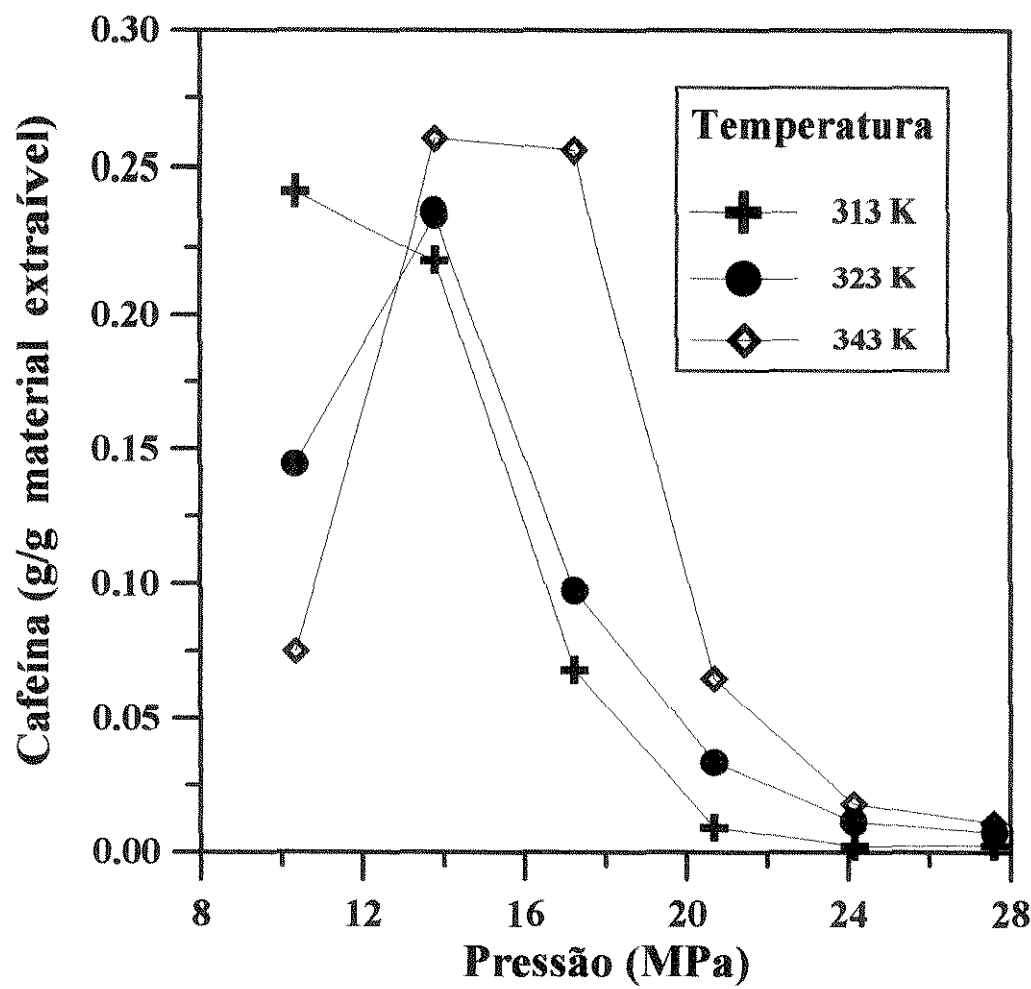


Figura 4.12. Teor de Cafeína no Material Extraível de Grãos Moídos.

4.6. EXTRAÇÃO DE ÓLEO USANDO GRÃOS DE CAFÉ *CANEPHORA* MOÍDOS

A Figura 4.13 e Tabela B.4 (Apêndice B) mostram dados de quantidade de óleo de café obtidos usando os grãos moídos a 313, 323 e 343 K, e pressões variando de 8,5 a 28 MPa,

com uma massa constante de 0,123 kg de CO₂ e uma vazão de 0,7 l/min escoando pelo extrator. As quantidades do óleo de café apresentam um comportamento retrógrado qualitativamente semelhante ao observado com cafeína pura, grãos de café inteiros e moídos. Os ensaios foram realizados em duplicatas, encontrando-se um desvio médio de $\pm 5,4\%$. Nas pressões acima de 14 MPa, as quantidades do óleo de café nos grãos moídos variam consideravelmente com o aumento da pressão e diminuem com o aumento na temperatura.

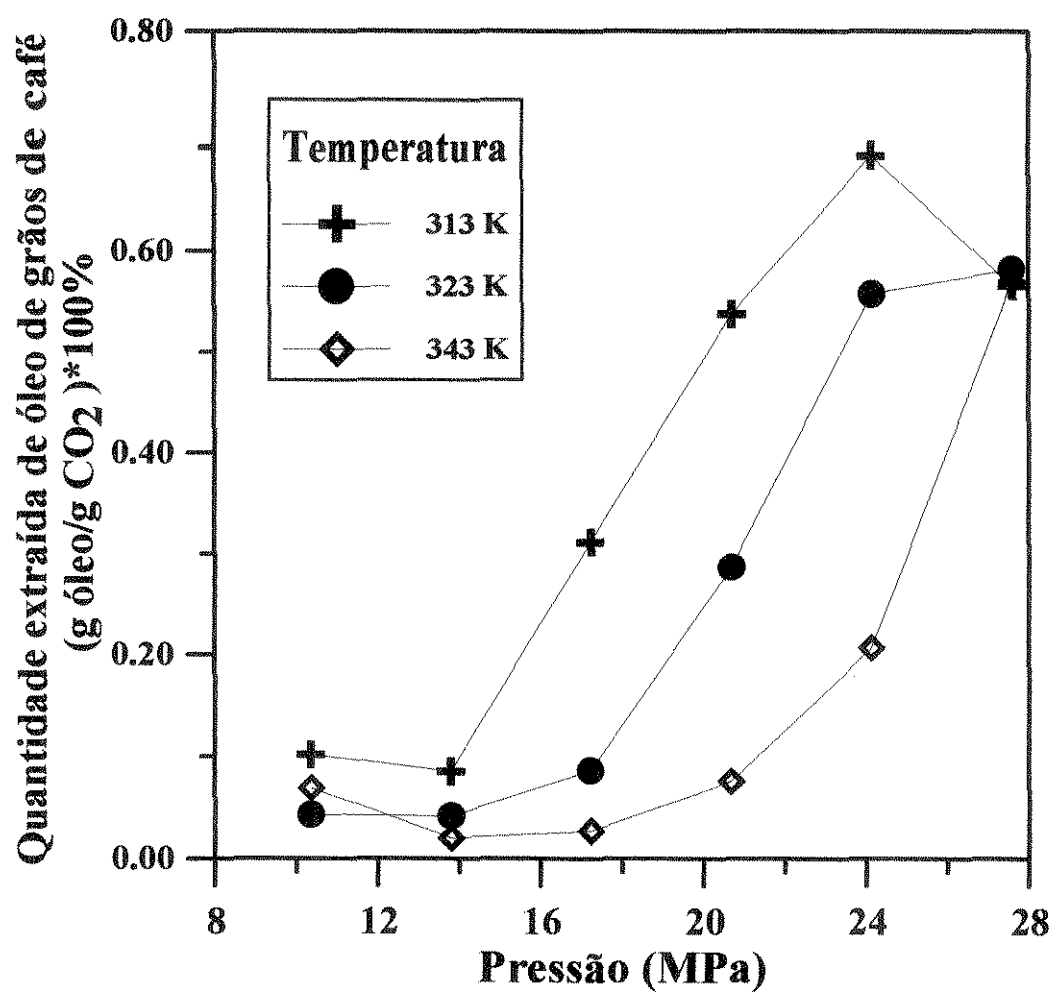


Figura 4.13. Quantidade de Óleo de Café Extraído com CO₂ Supercrítico nos Grãos Moídos.

O teor inicial de óleo nos grãos de café *canephora*, variedade robusta foi de 6,53%, o método de extração encontra-se no Capítulo 3 (item 3.2.6). Neste experimento (Figura 4.14) utilizou-se 80g de café moído (com 20% de umidade), conseguindo-se rendimentos de 67,41,

46,85 e 28,43% a 313, 323 e 343K, respectivamente. Recomenda-se para futuros trabalhos a análise da composição do óleo de café (cafestol e kawehol).

Na Figura 4.14 observam-se maiores teores de óleo de café com 20 MPa de pressão, diminuindo com o aumento da temperatura, com uma massa constante de 0,123 kg de CO₂ e uma vazão de 0,7 l/min.

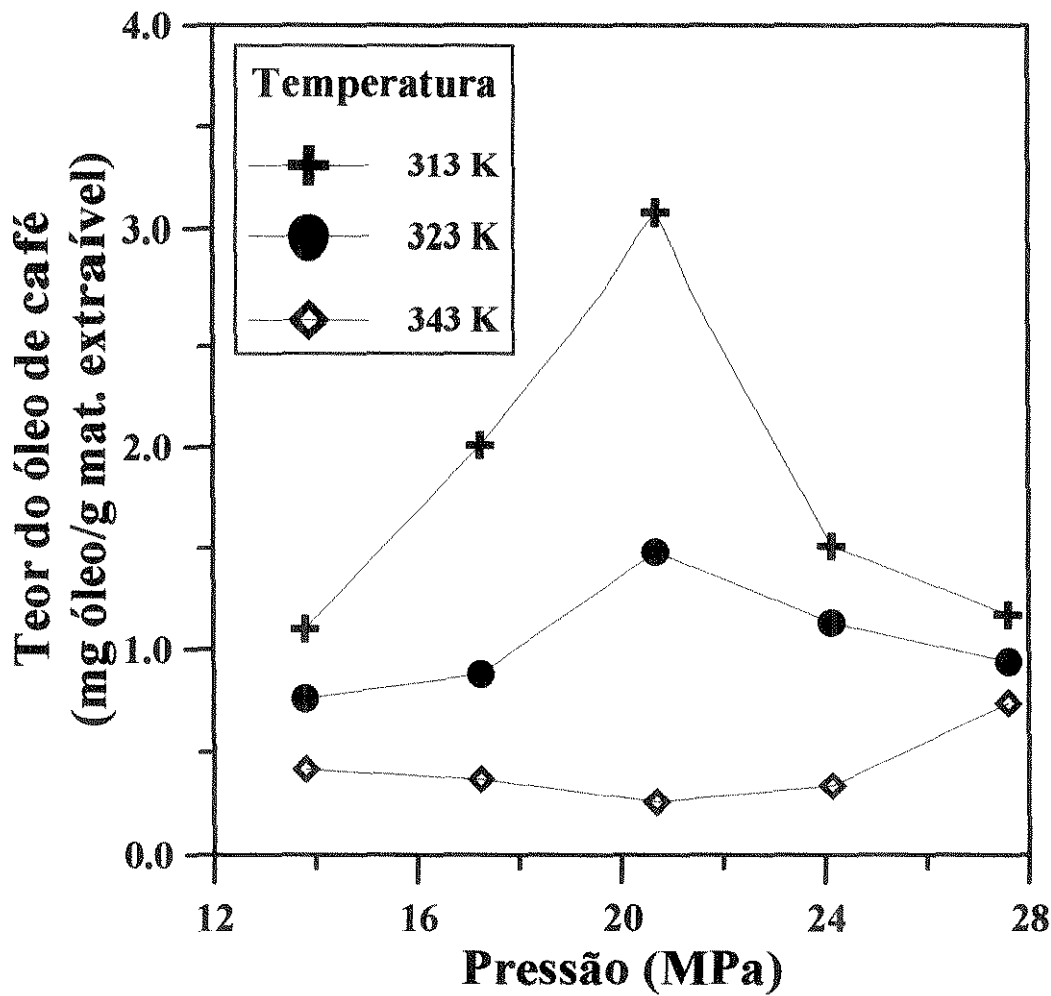


Figura 4.14. Teor do Óleo de Café no CO₂ Supercrítico.

4.7. COMPARAÇÃO DOS FRACIONAMENTOS USANDO GRÃOS INTEIROS, PARTIDOS E MOÍDOS

Com o objetivo de melhorar e comparar os rendimentos no fracionamentos do material extraível de grãos de café *canephora* inteiros, partidos e moídos usando CO₂ supercrítico, foram realizados experimentos a uma temperatura de 313 K e pressão de 15 MPa.

Foi possível extrair maiores quantidades de material extraível com a quebra da estrutura do grão. Isto acontece pelo fato de se expor o grão contendo cafeína a um maior contato com o solvente, portanto, melhorando a transferência de massa e o contato do CO₂SC com a cafeína nos grãos de café. Como afirmado por Stahl et al. (1980), ao extrair óleo das sementes de soja e girassol, a difusividade depende da estrutura física e tamanho das partículas da semente.

4.7.1. Remoção da Cafeína nos Fracionamentos dos Materiais Extraíveis de Grãos de Café:

Para efeitos de comparação, os fracionamentos foram realizadas às condições constantes de 15 MPa e 313 K. Observam-se teores de cafeína quase uniformes para os grãos partidos; no entanto, obtêm-se três teores altos nas frações 5, 10 e 13, para os grãos inteiros, e teores altos nas frações 11 e 14, para os grãos moídos (Figura 4.15). Nestes três fracionamentos obtiveram-se rendimentos maiores de cafeína com os grãos de café partidos e moídos aproximadamente 17,3% em comparação aos grãos inteiros (5,86%).

Para a remoção industrial da cafeína, recomenda-se o uso de grãos inteiros e partidos grosseiramente, o que facilitaria o posterior processo de secagem dos grãos de café, enquanto que para a remoção do óleo de café recomenda-se trabalhar com grãos moídos, com o que consegue-se melhores rendimentos para usos em encapsulamentos e como ‘aroma’ no café solúvel.

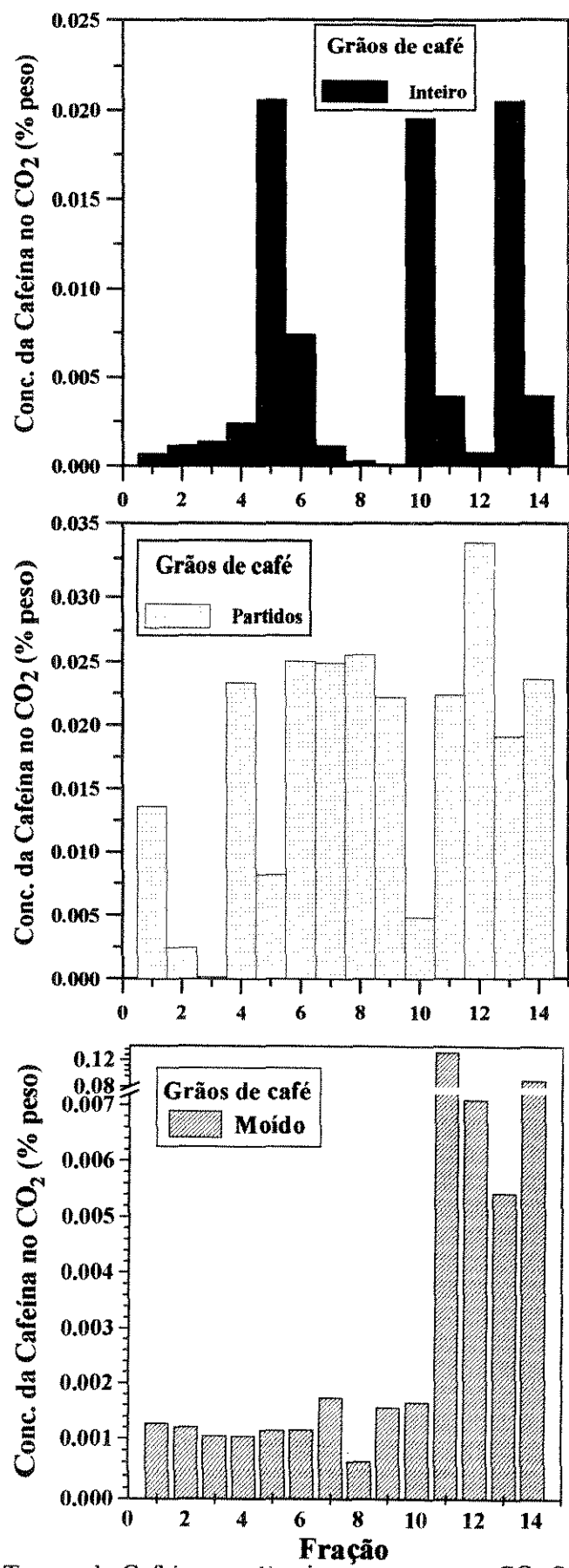


Figura 4.15. Teores de Cafeína nos Fracionamentos com CO₂ SC a 15 MPa e 313 K.

4.7.2. Remoção da Trigonelina dos Materiais Extraíveis dos Grãos de Café *Canephora*:

Na Figura 4.16 apresentam-se os teores de trigonelina nos fracionamentos dos materiais extraíveis a pressão de 15 MPa e temperatura de 313 K com grãos nas formas inteira, partida e moída.

Comparando os três fracionamentos, notam-se teores maiores com grãos de café partidos que com inteiros, e muito maiores com grãos de café moídos, nas condições de temperatura e pressão descritas.

A trigonelina só é extraída dos grãos moídos a partir da 6ª fração, e os teores maiores estão na faixa da 6ª à 10ª fração, diminuindo conforme escoa solvente supercrítico pelo extrator. Por outro lado, o fracionamento com grãos partidos resulta em maiores teores nas frações 6 e 7, enquanto para os grãos de café inteiros os maiores teores foram obtidos nas frações 5 e 10.

4.7.3. Remoção do Ácido Clorogênico nos Fracionamentos dos Materiais Extraíveis de Grãos de Café:

Teores de ácido clorogênico obtidos nos fracionamentos dos materiais extraíveis dos grãos de café inteiros, partidos e moídos, a 313 K e 15 MPa, são mostrados na Figura 4.17. Conforme escoa o CO₂ a vazão constante de 0,7 l/min, observa-se que, com grãos moídos os teores são maiores nas primeiras frações (obtidas a cada 0,126 kg de CO₂) até a 6ª fração, diminuindo com massas maiores de solvente supercrítico. Para grãos partidos os teores mantêm-se praticamente constantes e para os grãos inteiros os teores aumentam nas últimas frações a partir da 10ª fração.

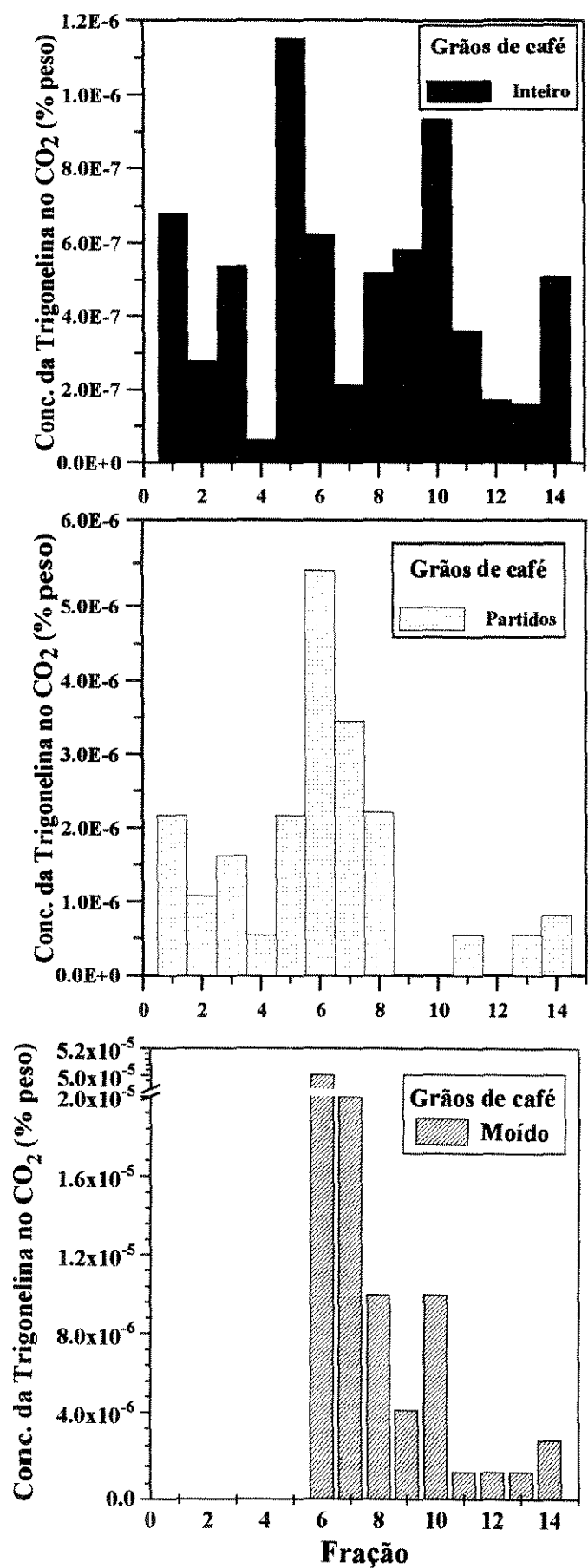


Figura 4.16. Teores da Trigonelina nos Fracionamentos com CO₂ Supercrítico a 15 MPa e 313 K.

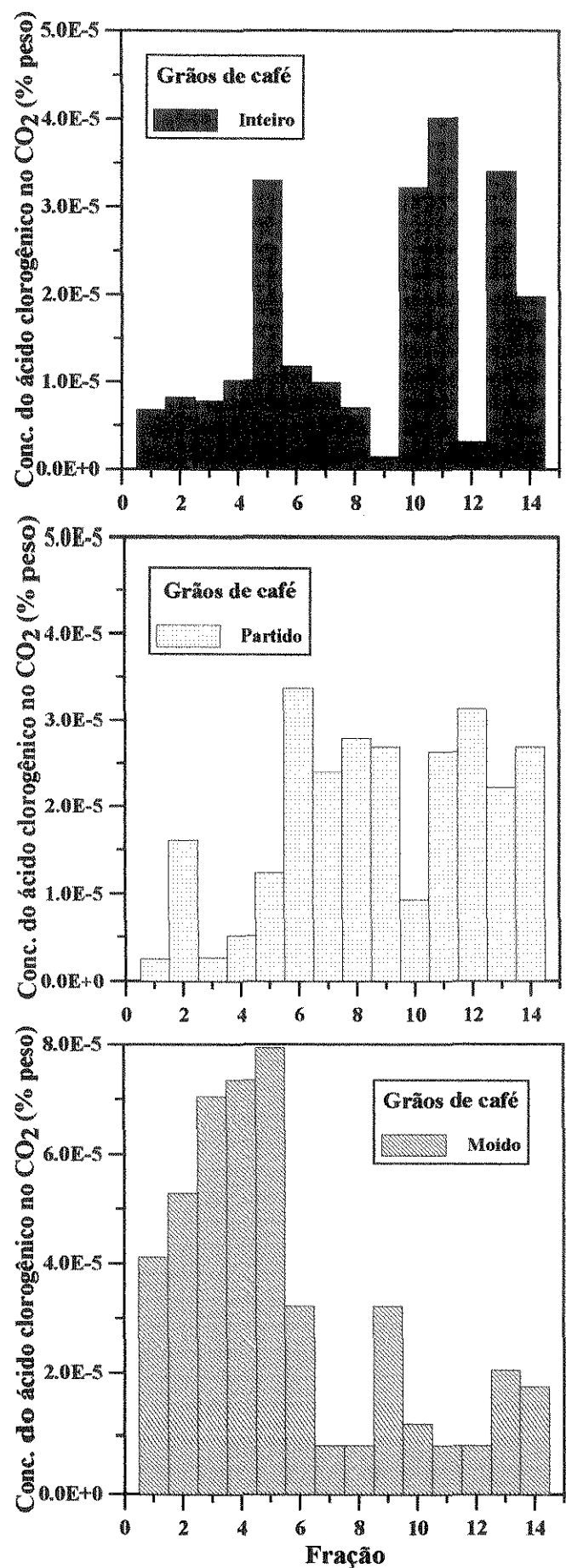


Figura 4.17. Teores de Ácido Clorogênico nos Fracionamentos com CO₂SC a 15 MPa e 313 K

Devido à alta duração dos experimentos de fracionamento, foram obtidas catorze frações com massas constantes de 0,123 kg de CO₂, partindo-se de 80g de grãos de café inteiros com 20% de umidade, para os quais encontraram-se baixos rendimentos. Visando melhorá-los, foi realizado outro fracionamento com quantidades pequenas de grãos de café (4g com 35% de umidade), obtendo-se 48 frações com massas constantes e iguais ao anterior. As condições de temperatura e pressão foram 313 K e 15 MPa, respectivamente.

Nestes experimentos observou-se que a umidade e a quantidade de café inicial influenciaram a quantidade de material extraível. Nos grãos com maiores teores de umidade, os poros se abrem mais facilmente, e a cafeína é transferida mais rapidamente dos grãos. A água pode quebrar algumas ligações da cafeína nos grãos (McHugh & Krukoniš, 1986), atuando como co-solvente (Peker et al., 1992).

Na Figura 4.18 observa-se que os teores de cafeína diminuem com o aumento da massa de CO₂ supercrítico que escoa pelo extrator. Deste fracionamento podemos inferir que para a remoção total da cafeína são necessárias grandes quantidades de dióxido de carbono; portanto, é necessária a reciclagem do solvente supercrítico no processo. Também pode ser dito que a taxa de descafeinação é controlada mais pela difusão da cafeína nos poros dos grãos de café que pelo poder de solvência do CO₂.

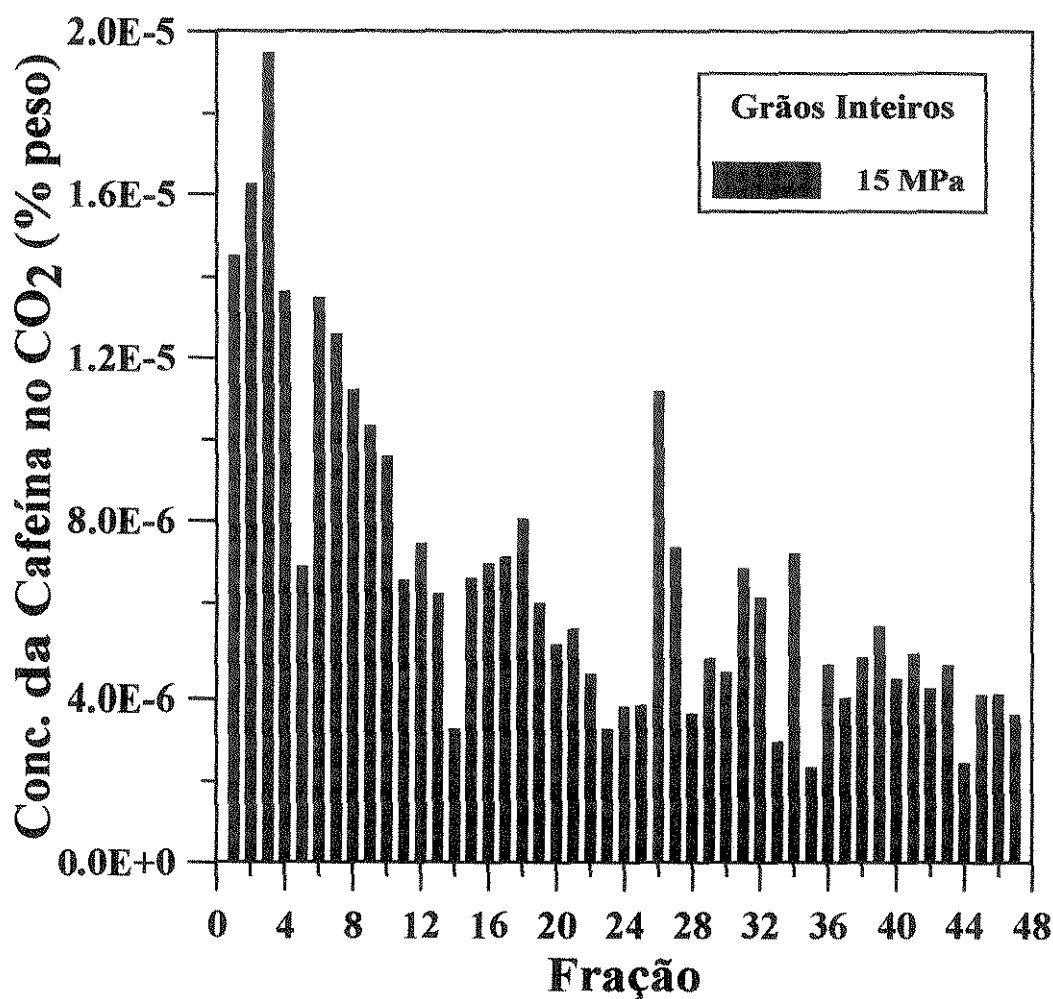


Figura 4.18. Teores de Cafeína no Fracionamento com CO₂ Supercrítico a 313 K.

O comportamento deste fracionamento (Figura 4.18) é similar ao apresentado por Brunner (1984) ao trabalhar com grãos de café úmidos usando óxido nitroso, a 20 MPa e 373 K, com fluxos de 1 l/min e 1,6 l/min.

No fracionamento de 4g de café, foram obtidos altos teores de trigonelina nas primeiras frações, enquanto nas últimas frações só conseguiram-se traços não significativos, o que indica que os teores diminuem conforme aumenta a massa de CO₂ (Ver Figura 4.19). O fracionamento, portanto, apresenta-se completamente dependente do tempo.

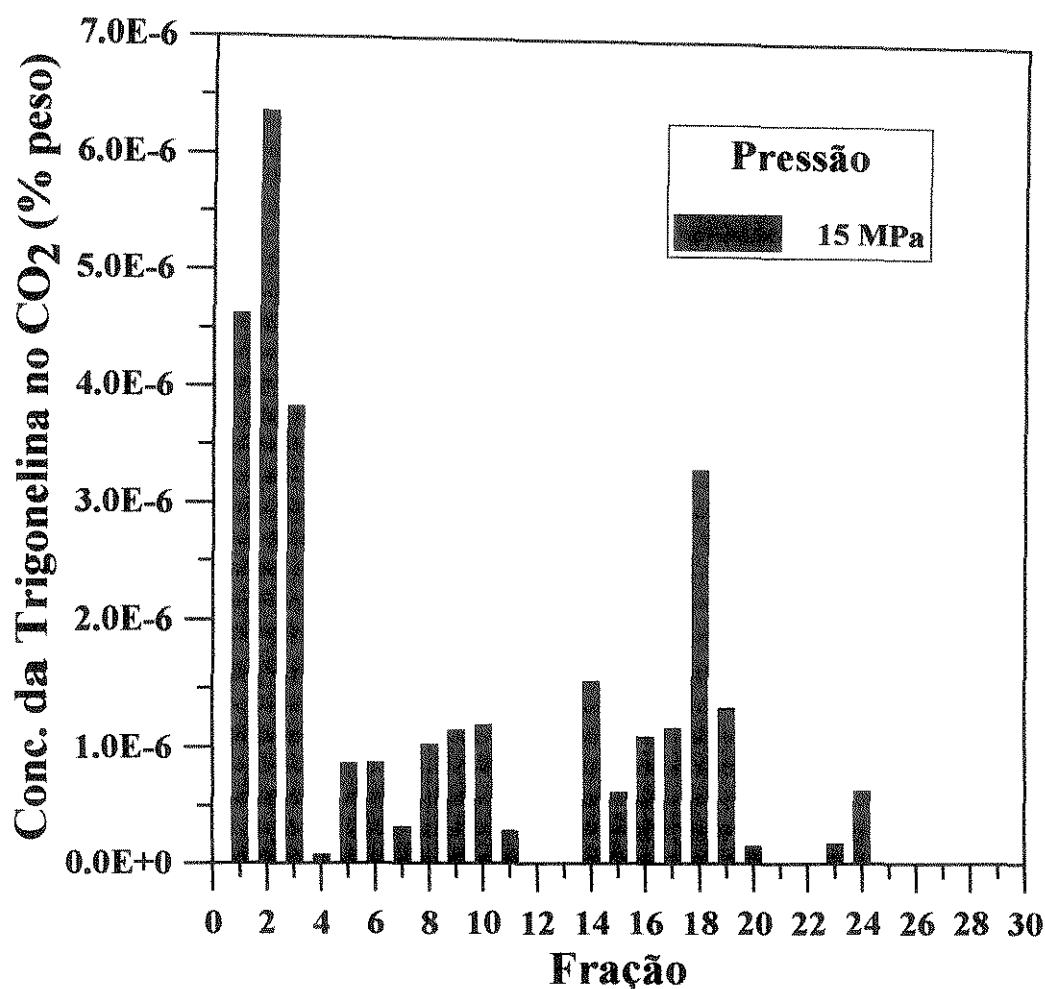


Figura 4.19. Teores da Trigonelina no Fracionamento 313 K.

Os teores de ácido clorogênico resultantes do fracionamento de grãos de café *canephora* inteiros são mostrados na Figura 4.20. Nas primeiras frações as quantidades de ácido clorogênico foram menores que nas frações obtidas a partir da 14^a fração, em que os teores aumentaram consideravelmente.

No final do fracionamento observou-se que os grãos de café permaneceram ainda inteiros, sem a quebra de sua estrutura, facilitando portanto sua posterior torrefação e evidenciando que o efeito da pressão não é significativo nesse aspecto.

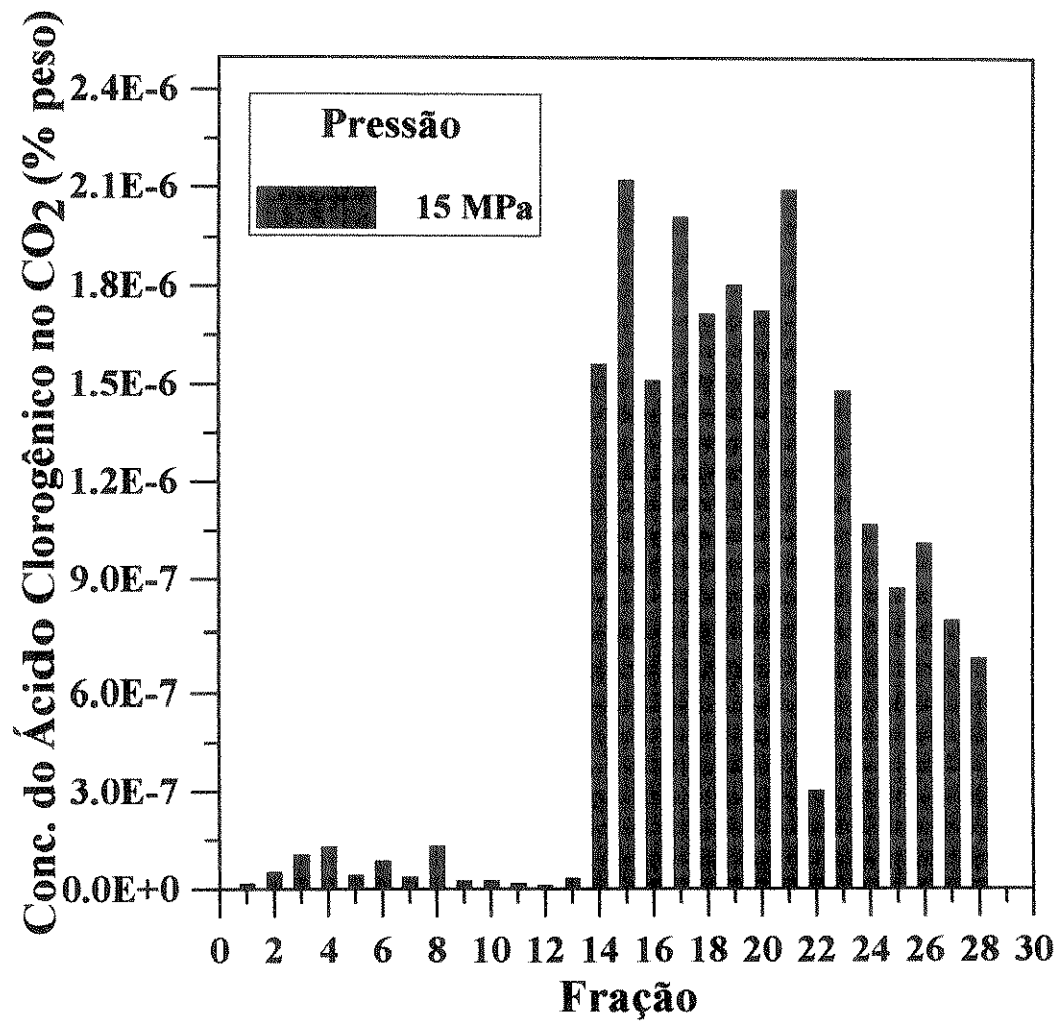


Figura 4.20. Teores de Ácido Clorogênico no Fracionamento a 313 K.

4.8. EXTRAÇÃO DE CAFEÍNA DAS FOLHAS DE CAFÉ COM CO₂ SUPERCRÍTICO

Nesta parte apresentam-se os resultados experimentais obtidos usando folhas velhas de café *arabica*. Os ensaios realizados compreendem o uso de folhas ‘in natura’ e folhas infiltradas com água, para visualizar melhor o efeito da umidade.

Os fracionamentos foram realizados utilizando 10 gramas de folhas velhas de café, a temperatura e pressão constante (313 K e 22 MPa). As quantidades de materiais extraíveis foram recolhidas a cada 0,123 kg de CO₂.

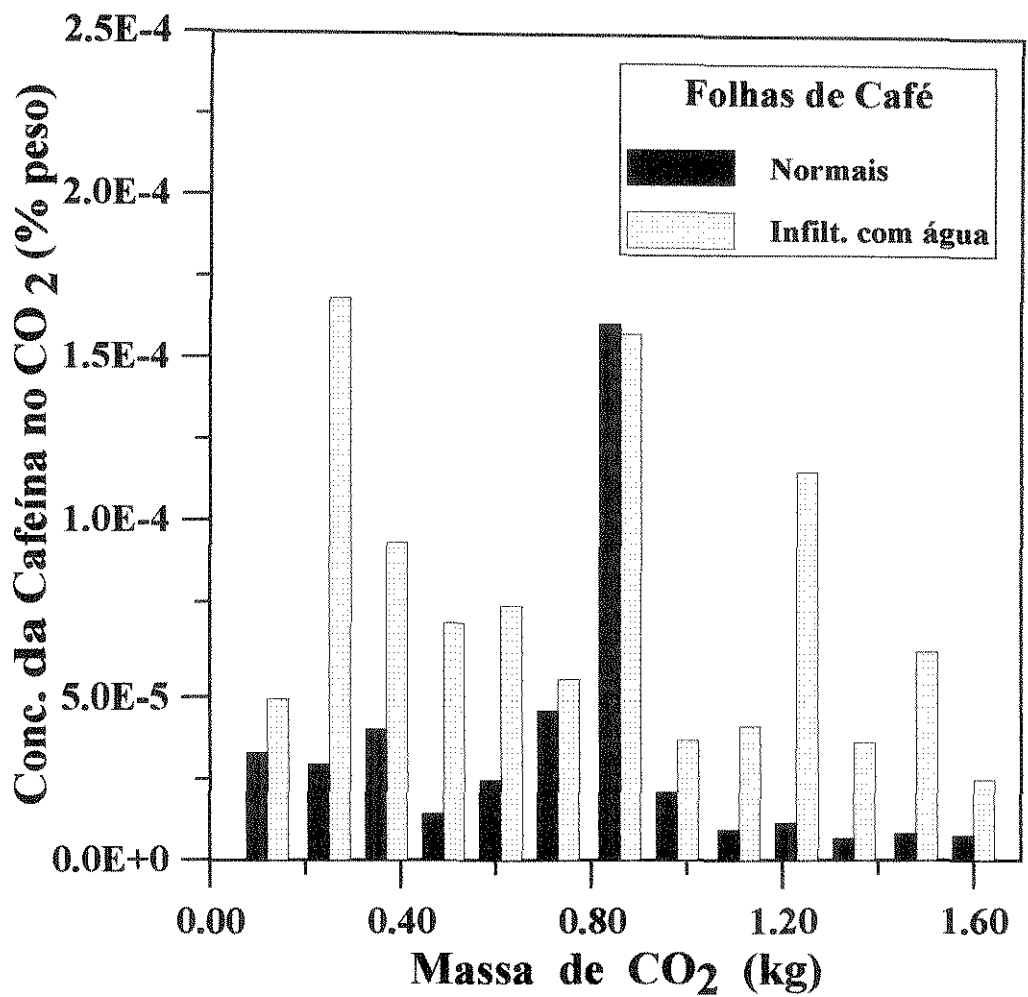


Figura 4.21. Teores de Cafeína obtidos durante o Fracionamento Utilizando Folhas de Café *arabica* a 313 K e 22 MPa.

Observa-se na Figura 4.21 que as concentrações de cafeína aumentaram em todas as frações com o uso de folhas infiltradas com água, pois esta atua como co-solvente, facilitando e aumentando o poder de extração do solvente supercrítico, como já mencionado anteriormente. Peker et al. (1992) demonstraram este efeito ao utilizar sete grãos de café com diferentes tempos de umidificação, na faixa de 1/2 a 12 horas.

Das análises com HPLC, as folhas ‘in natura’ antes da extração apresentaram 0,5% de cafeína em peso, resultando numa redução de até um valor de 0,08% (valor encontrado nas análises das folhas que ficaram no extrator após o fracionamento).

Por outro lado, as folhas infiltradas com água apresentaram 5,78 mg de cafeína por grama de tecido, ficando no extrator 0,7 mg de cafeína/g de tecido.

Estes resultados indicam que a extração depende da estrutura da matriz sólida. Assim, de folhas, que têm estrutura de penetração mais fácil, foi possível remover maiores teores de cafeína que dos grãos de café. O comportamento dos teores de cafeína são similares aos apresentados pelos grãos de café, apresentando picos de concentração com 0,3; 0,8 e 1,5 kg de CO₂ SC.

CAPÍTULO 5

MODELAGEM TERMODINÂMICA

A modelagem termodinâmica é importante no projeto de processos uma vez que fornece informações não alcançáveis experimentalmente devido a diversas limitações. Como se sabe, experimentos são caros e demandam ensaios prolongados; mediante a modelagem termodinâmica podem-se realizar predições, interpolações e extrapolações de dados. No caso específico, é possível estimar a solubilidade bem como determinar sua variação com a mudança da pressão e/ou a temperatura do sistema.

Neste capítulo descreve-se uma modelagem termodinâmica para o sistema binário Cafeína/CO₂ Supercrítico que considera a fase fluida como um gás comprimido. Para o desenvolvimento do modelo utiliza-se a equação de Peng-Robinson, devido a sua validade a altas pressões, combinada com diferentes regras de misturas, como a de van der Waals, Panagiotopoulos & Reid, e Mohamed & Holder. Para a utilização desta equação é necessário conhecer as propriedades críticas do solvente e do soluto. Por não serem disponíveis na literatura, as propriedades do soluto foram determinadas por vários métodos de contribuição de grupos: Two, Joback, Somayajulu e Constantinou & Gani. Além disso determinou-se o fator acêntrico de Pitzer e estimou-se a pressão de sublimação da cafeína pela relação de Bothe & Camenga.

5.1. EQUILÍBRIO DE FASES

O equilíbrio de fases parte da igualdade dos potenciais (térmicos, mecânicos e químicos) nas duas fases. No caso do sistema bifásico: sólido/fluido têm-se (Walas, 1985; Modell & Reid, 1983; Sandler, 1989; Prausnitz et al., 1986):

$T_1 = T_2$ [5.1]

$P_1 = P_2$ [5.2]

$\mu_1 = \mu_2$ [5.3]

O cálculo dos potenciais químicos possui algumas dificuldades, como a divergência a menos infinito quando a pressão do sistema ou a composição de um componente de uma mistura se aproximam a zero (Modell & Reid, 1983). A propriedade termodinâmica chamada fugacidade apresenta-se com uma função melhor comportada. A fugacidade de um componente é relacionada ao potencial químico por:

$d\mu_i = RTd \ln f_i$ [5.4]

A igualdade dos potenciais pode ser, portanto, representada pela igualdade das fugacidades nas duas fases em equilíbrio (fluido supercrítico e a fase do componente sólido ‘i’), expressa por:

$f_i^{SCF} = f_i^{OS}$ [5.5]

A fase fluida pode ser considerada como um gás comprimido [5.6], requerendo portanto equações volumétricas de estado para quantificar seu desvio do comportamento do gás ideal.

$f_i^v(T,P,y_i) = f_i^s(T,P,x_i)$ [5.6]

A fugacidade do componente ‘i’ na fase fluida pode ser escrita como:

$f_i^v(T,P,y_i) = y_i \cdot \phi_i^v \cdot P$ [5.7]

Para: i = 1, 2, 3,..., m

na qual T é a temperatura do sistema, P é a pressão do sistema, ϕ_i^v é o coeficiente de fugacidade na fase SCF (medida da não idealidade da mistura), f_i^{SCF} é a fugacidade do soluto sólido na fase fluida e y_i é a composição (solubilidade) do soluto no solvente supercrítico.

O coeficiente de fugacidade pode ser calculada por:

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_v^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq n_i} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \dots \dots \dots [5.8]$$

na qual R é a constante dos gases, V é o volume total do sistema, n_i e n_j são número de moles dos componentes 'i' e 'j' e, Z é o fator de compressibilidade.

Para efetuar esse cálculo é necessária uma equação de estado que descreva o comportamento PVT da mistura.

Na fase sólida (OS), pode-se calcular a fugacidade dos componentes pela seguinte relação (Johnston & Peck, 1989):

$$f_i^{OS} = P_i^{sub}(T) \cdot \phi_i^{sub}(T, P_i^{sub}) \cdot \exp \left[\int \left(\frac{v_i^{OS}}{RT} \right) dP \right] \dots \dots \dots [5.9]$$

Fator de Poynting (FP)

na qual $P_i^{sub}(T)$ é a pressão de sublimação do sólido puro numa temperatura, v_i^{OS} é o volume molar do sólido puro, $\phi_i^{sub}(T, P_i^{sub})$ é o coeficiente de fugacidade a T e P_i^{sub} , FP é a correção da fugacidade do sólido puro (mede o efeito da pressão na fugacidade do sólido).

Igualando as fugacidades nas duas fases, e substituindo [5.7] e [5.9] em [5.6], a solubilidade do sólido pesado e não volátil numa fase de fluido supercrítico-solvente resulta:

$$y_i = \frac{P_i^{sub}(T) \cdot \phi_i^{sub}(T, P_i^{sub}) \exp \left[\int \left(\frac{v_i^{OS}}{RT} \right) dP \right]}{\phi_i^{SCF} \cdot P} \dots \dots \dots [5.10]$$

Devido a que a pressão de sublimação é muito pequena, assume-se que o $\phi_i^{sub} \approx 1$ e a integral é calculada de zero à pressão P. O volume do sólido é também aproximadamente constante com a pressão, possibilitando então integrar e rescrever a equação [5.10] como:

$$y_i = \frac{P_i^{sub}(T) \cdot \exp\left(\frac{P \cdot v_i^{OS}}{RT}\right)}{\phi_i^{SCF} \cdot P} \dots\dots\dots [5.11]$$

Se as propriedades da fase sólida (densidade e pressão de sublimação) são conhecidas, a solubilidade do soluto no solvente supercrítico a qualquer pressão e temperatura pode ser calculada.

5.1.1. A Equação Cúbica: Utilizou-se a equação cúbica de Peng-Robinson (Peng & Robinson, 1976).

$$P = \left(\frac{RT}{V - b}\right) - \left[\frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)}\right] \dots\dots\dots [5.12]$$

Em que V é o volume molar, ‘a’ é o parâmetro atrativo que leva em consideração as interações entre as espécies numa mistura e ‘b’ é o parâmetro de correção do volume (volume excluído) em cujo cálculo devem ser levadas em consideração as diferenças no tamanho entre as espécies na mistura.

i) Para Componentes Puros. são dadas as expressões abaixo (McHugh & Krukonis, 1986):

$$b = 0,07780 \cdot \left(\frac{RT_c}{P_c}\right) \dots\dots\dots [5.13]$$

$$a(\omega, T_r) = a(T_c) \alpha(T_r, \omega) \dots\dots\dots [5.14]$$

$$a(T_c) = 0,45724 \cdot \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c}\right) \dots\dots\dots [5.15]$$

Na equação de Peng-Robinson, ‘ α ’ expressa a dependência da temperatura do termo atrativo. Peng-Robinson (1976) usou dados de pressão de vapor do ponto de ebulição ao ponto crítico para determinar:

$$\alpha^{1/2}(\omega, T_r) = 1 + m(1 - T_r^{1/2}) \dots\dots\dots [5.16]$$

na qual T_r é a temperatura reduzida, e ‘ m ’ é a constante característica de cada substância. O valor de ‘ m ’ foi correlacionado com o fator acêntrico ‘ ω ’, e modificado para prever melhor os comportamentos dos componentes mais pesados (Robinson & Peng, 1978):

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \dots\dots\dots [5.17]$$

Em que $T_r = T/T_c$, e, ω = fator acêntrico para o componente ‘ i ’.

ii) Para Misturas: Os parâmetros são calculados em função de sua composição. Para isso, é comum a utilização da regra de misturas de van der Waals:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \dots\dots\dots [5.18]$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i \cdot a_j} \dots\dots\dots [5.19]$$

na qual ‘ a ’ e ‘ b ’ são parâmetros da equação de estado, x_i é a fração molar, e k_{ij} é o parâmetro de interação binária que descreve o desvio da média geométrica dos componentes puros ‘ i ’ e ‘ j ’. O valor de k_{ij} pode ser estimado com uma regressão não linear de dados de equilíbrio experimental (especificamente para interações binárias entre componentes ‘ i ’ e ‘ j ’ numa mistura).

$$b = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j b_{ij} \dots\dots\dots [5.20]$$

$$b_{ij} = (1 - \eta_{ij}) \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) \dots\dots\dots [5.21]$$

na qual η_{ij} representa o parâmetro de ajuste do tamanho (obtida de dados de equilíbrio experimental); k_{ij} e η_{ij} apresentam valores absolutos menores que um; k_{ij} pode ser negativo, o que indicaria a presença de interações químicas específicas na mistura, como a ligação hidrogênio; η_{ij} pode ser positivo ou negativo (McHugh & Krukonis, 1986).

Uma equação cúbica leva em conta as forças de dispersão entre os componentes da mistura, e não as forças químicas.

Peng-Robinson (1976) assume $\eta_{ij} = 0$, o que reduz a equação [5.21] a:

$$b = \sum_i^N x_i b_i \dots\dots\dots [5.22]$$

k_{ij} e η_{ij} usam-se quando os componentes na mistura binária diferem consideravelmente em estrutura, tamanho e polaridade, situação especificamente encontrada na modelagem de processos de extração com fluidos supercríticos.

Utilizando a equação cúbica de Peng-Robinson para o cálculo do coeficiente de fugacidade dos componentes (Equação [5.8]) e usando as regras de mistura das equações [5.18] e [5.22], obtém-se a seguinte expressão:

$$\ln \phi_i = \frac{(bN)^i}{b} [Z - 1] - \ln [Z - B] - \left[\frac{A}{2,828 \cdot B} \left[\left(2 \sum x_j \frac{a_{ij}}{a} \right) - \frac{(bN)^i}{b} \right] \ln \left(\frac{Z + B(1 - \sqrt{2})}{Z + B(1 + \sqrt{2})} \right) \right] \dots\dots\dots [5.23]$$

Usada para encontrar o coeficiente de fugacidade para componentes na fase fluida:

$$A = \frac{a \cdot P}{(RT)^2} \dots\dots\dots [5.23a]$$

$$B = \frac{b \cdot P}{RT} \dots\dots\dots [5.23b]$$

$$Z = \frac{P \cdot v}{RT} \dots\dots\dots [5.23c]$$

e

$$(bN)' = 2 \sum_k^N x_k b_{kk} - \sum_j^N x_j^2 b_{jj} - 2 \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{i=j+1}^N x_i x_{i-j} b_{ij} \dots\dots\dots [5.23d]$$

O fator de compressibilidade (Z) pode ser calculado resolvendo-se a equação de terceiro grau:

$$Z^3 + (B - 1)Z^2 + (-3B^2 - 2B + A)Z + B^3 + B^2 - AB = 0 \dots\dots\dots [5.24]$$

5.1.2. Regras de Mistura:

No presente trabalho três regras de misturas foram testadas: o primeiro modelo utiliza a regra de van der Waals, no qual os parâmetros, ‘a_m’ e ‘b_m’, são dados nas equações [5.18] e [5.22]. O segundo modelo usa a equação de Panagiotopoulos & Reid (1986), que é uma modificação de Peng-Robinson e inclui um coeficiente de interação k_{ij}. A regra baseia-se nas interações entre as moléculas ‘i’ e ‘j’, resultando em duas situações: uma em que as moléculas ‘i’ estão rodeadas por moléculas tipo ‘j’ (diluição infinita do componente ‘i’) e outra situação de interação diferente, na qual a molécula ‘j’ é completamente cercada por moléculas ‘i’. A interação i-j na condição termodinâmica intermediária de acordo de Panagiotopoulos & Reid é dada pela seguinte regra de mistura:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot [1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji})x_i] \dots\dots\dots [5.25]$$

Se k_{ij} = k_{ji}, a regra se reduz a sua forma original. Nas regras de mistura de Panagiotopoulos k_{ij} e k_{ji} são parâmetros de interação binária entre os componentes ‘i’ e ‘j’, e são determinados por minimização do erro entre os valores da pressão experimental e calculada.

A aplicação desta regra resulta numa expressão cúbica para o segundo coeficiente virial em função da fração molar, e o coeficiente de fugacidade é dado por:

$$\ln \phi_k = \ln \frac{f_k}{x_k \cdot P} = \frac{b_k}{b_m} \left(\frac{PV}{RT} - 1 \right) - \ln \frac{P \cdot (V - b_m)}{RT} +$$
$$\left[\frac{\sum_i x_i (a_{ik} + a_{ki}) - \sum_i \sum_j x_i^2 x_j (k_{ij} - k_{ji}) \sqrt{a_i a_j} + x_k \sum_i x_i (k_{ki} - k_{ik} \sqrt{a_k a_i})}{a_m} - \frac{b_k}{b_m} \right]$$
$$- \frac{a_m}{\sqrt{8} \cdot b_m \cdot RT} \ln \frac{2V + b_m (2 - \sqrt{8})}{2V + b_m (2 + \sqrt{8})} \dots\dots\dots [5.26]$$

O terceiro modelo considera a dependência da densidade nas regras de mistura, proposta por Mohamed & Holder (1987). Esta regra foi inspirada pela sugestão intuitiva em relação a dependência das interações moleculares em função da distância entre as moléculas, a qual pode ser representada em função da densidade da mistura. O termo binário foi considerado como dependente da densidade pela relação:

$$k_{ij} = \alpha_{ij} + \beta_{ij} \cdot \rho \dots\dots\dots [5.27]$$

e portanto, tem-se: $a = a^1 - c - d/v$, e,

$$a^1 = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i \cdot a_j} \dots\dots\dots [5.28]$$

$$c = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot \alpha_{ij} \dots\dots\dots [5.29]$$

$$d = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot \beta_{ij} \dots\dots\dots [5.30]$$

Com a dependência da densidade a equação chega a ser de quarta ordem em volume:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a^1 - c - \frac{d}{v}}{v(v + b) + b(v - b)} \dots\dots\dots [5.31]$$

Esta equação pode ser escrita em termos da compressibilidade como:

$$Z^4 + (B - 1)Z^3 + (A + 2D - 3B^2 - 2B)Z^2 + (B^3 + B^2 - AB - 3DB)Z + DB^2 = 0 \dots [5.32]$$

na qual $Z = \frac{P \cdot v}{RT}$, $A = \frac{a^1 - c - 2 \cdot d / b}{R^2 T^2} \cdot P$, $B = \frac{b \cdot P}{R \cdot T}$, $D = \frac{d \cdot P}{R^2 \cdot T^2 \cdot b}$, resultando num coeficiente de fugacidade para o componente ‘i’ na mistura de:

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) + \frac{A}{2\sqrt{2} \cdot B} \left[\frac{2 \sum_k x_k \sqrt{a_i \cdot a_k} (1 - \alpha_{ik} - \beta_{ik} / b)}{a^1 - c - 2 \cdot d / b} - \frac{b_i}{b} \right] \cdot \ln \frac{Z + (1 - \sqrt{2}) \cdot B}{Z + (1 + \sqrt{2}) \cdot B} \\ + \frac{1}{RTb^2} \left[\sum_k x_k \sqrt{a_i \cdot a_k} \cdot \beta_{ik} + \frac{d}{2} - \frac{b_i}{b} \cdot d \right] \cdot \ln \frac{Z^2}{Z^2 + 2 \cdot Z \cdot B - B^2} - \frac{d}{2\sqrt{2} \cdot b^2 \cdot RT} \ln \frac{Z + (1 - \sqrt{2}) \cdot B}{Z + (1 + \sqrt{2}) \cdot B} \dots [5.33]$$

A equação pode ser reduzida à equação original de Peng-Robinson quando $\beta_{ij} = d = e = 0$, e para componentes puros quando α_{ij} e β_{ij} desaparecem.

O erro foi determinado pela expressão seguinte:

$$\text{Erro} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i^{\text{teorico}} - y_i^{\text{experimental}}}{y_i^{\text{experimental}}} \right)^2 \dots [5.34]$$

na qual N é o número de pontos experimentais.

5.1.3. Algoritmo do Equilíbrio Sólido/SCF:

Para a implementação do modelo matemático, utilizou-se o seguinte algoritmo:

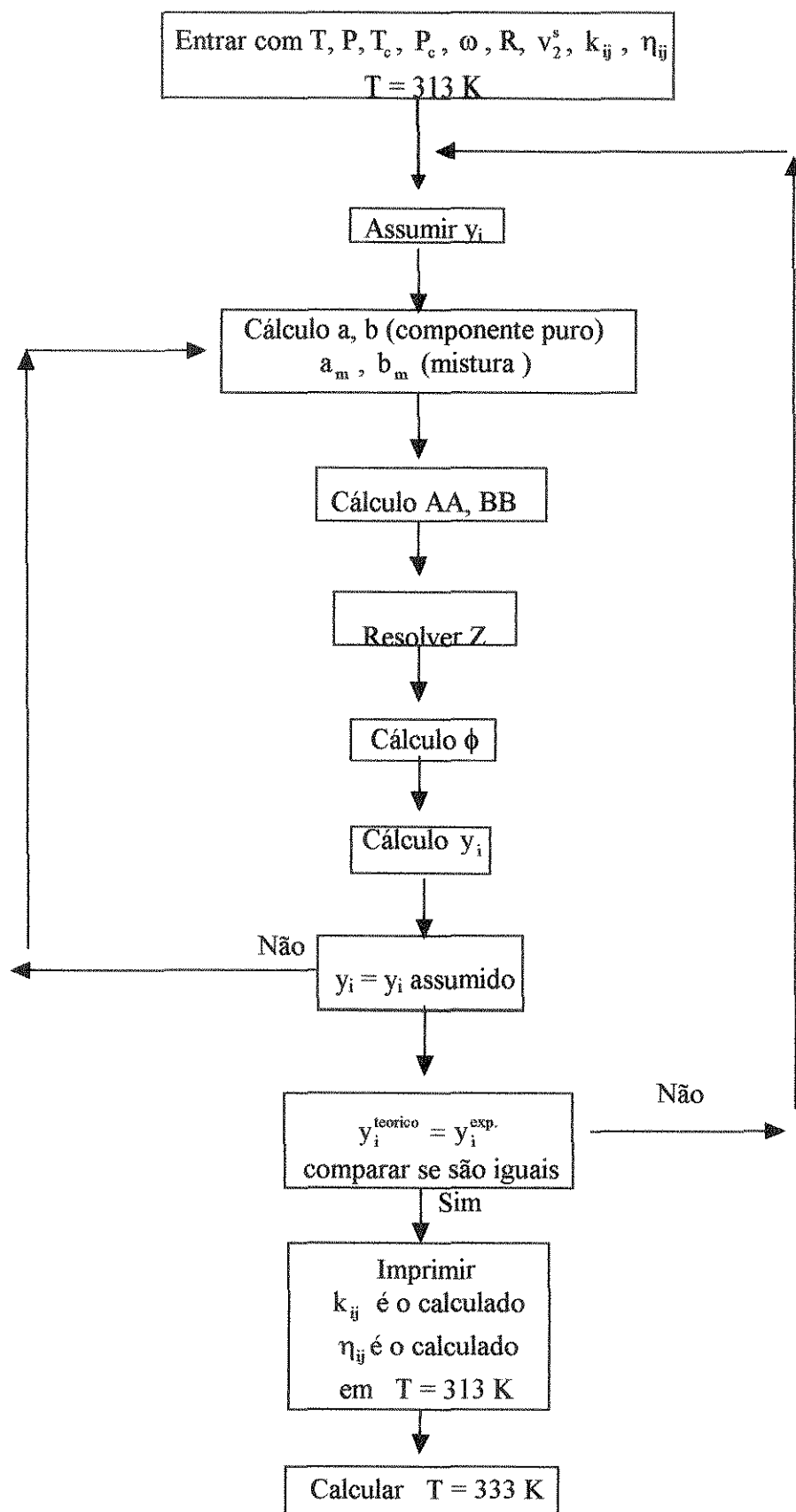


Figura 5.1. Algoritmo para o Cálculo do Equilíbrio Sólido/SCF.

5.2. CÁLCULO DE ALGUMAS PROPRIEDADES PARA A MODELAGEM DO SISTEMA SÓLIDO/SCF

5.2.1. Cálculo da Pressão de Sublimação da Cafeína: As pressões de sublimação da cafeína a 313, 323 e 343 K foram calculadas (Tabela 5.1) pela equação apresentada por Bothe & Cammenga (1979). Os autores realizaram experimentos para determinar a pressão de vapor da cafeína sólida e líquida na faixa de 77 a 251° C.

$\text{Log}P^{\text{sub}}(\text{Pa}) = -(A/T) + B \dots\dots\dots [5.35]$

Conhecendo-se: A=5781 K e B=15,031

Tabela 5.1. Pressão de Sublimação da Cafeína.

Temperatura (K)	Pressão de Sublimação (bar)
313	$3,717 \times 10^{-9}$
323	$1,385 \times 10^{-8}$
343	$1,528 \times 10^{-7}$

5.2.2. Determinação das Propriedades Críticas da Cafeína:

Para estimar as propriedades críticas utilizaram-se quatro correlações disponíveis na literatura: a correlação de Twu (1984), o método de contribuição de grupos de Joback (Reid et al., 1988), o procedimento de estimativa de constantes críticas de Somayajulu (1989) e o método de Constantinou & Gani (1994). Os parâmetros ‘a’ e ‘b’ da Equação de Estado de Peng-Robinson foram subsequentemente obtidas.

No método de Joback, Constantinou & Gani e no procedimento de Somayajulu, é preciso conhecer a estrutura da molécula do composto (que é dividida em grupos), assim como o seu ponto de ebulição. As propriedades críticas são encontradas pela soma das ‘temperaturas críticas, pressões críticas ou outras propriedades dos grupos’ (mostrados na Figura 5.2). Por outro lado, a relação de Twu precisa da temperatura de ebulição.

A cafeína, 1,3,7 trimetil-xantina, cuja fórmula molecular é $C_8H_{10}N_4O_2$.

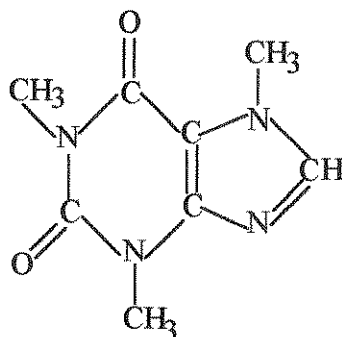


Figura 5.2. Molécula de Cafeína

i) Primeira Correlação de Twu: Para o cálculo das propriedades críticas utiliza-se as seguintes expressões:

* Para a Temperatura Crítica: (T_c)

$$T^{\circ}c = T_b (0,533272 + 0,191017 * 10^{-3} * T_b + 0,779681 * 10^{-7} * T_b^2 - 0,284376 * 10^{-10} T_b^3 + 0,959468 * 10^{28} / T_b^{13})^{-1}$$

* Para o Volume Crítico: (V_c)

$$V^{\circ}c = [1 - (0,419869 - 0,505839 * \& - 1,56436 * \&^3 - 9481,70 * \&^{14})]^{-8}$$

* Para a Pressão Crítica: (P_c)

$$P^{\circ}c = (3,83354 + 1,19629 * \&^{1/2} + 34,8888 * \& + 36,1952 * \&^2 + 104,193 * \&^4)^2$$

ii) Segunda Correlação de Twu: Esta correlação tenta melhorar a precisão considerando parâmetros de ajuste.

$$T_c = T_c^{\circ} [(1 + 2f_T) / (1 - 2f_T)]^2$$

$$V_c = V_c^{\circ} [(1 + 2f_V) / (1 - 2f_V)]^2$$

$$P_c = P_c^{\circ} (T_c / T_c^{\circ}) (V_0^{\circ} / V_c) [(1 + 2f_p) / (1 - 2f_p)]^2$$

O desenvolvimento da primeira e segunda correlação de Twu é apresentado no Apêndice C.1.

iii) Modificação de Joback:

Para estimar as propriedades críticas, com o método de contribuição de grupos de Joback é necessário conhecer primeiro o número de átomos envolvidos no composto, em seguida saber a separação adequada dos grupos para a quantificação e soma de suas propriedades individuais que resultaram no total da propriedade requerida, como mostrado na Tabela 5.2. Para o caso específico da cafeína foram encontrados seis grupos. A molécula de cafeína é formada por 24 átomos.

$n_A = 8 + 10 + 4 + 2 = 24$

Tabela 5.2. Determinação das Propriedades Críticas da Cafeína pelo Método de Joback.

GRUPOS	Nº	Tc	Pc	Vc	Tb	Tf
-CH ₃ (não anel)	3	0,0141	-0,0012	65	23,58	-5,10
-N- (anel)	3	0,013	0,0114	29	52,82	101,51
>C=O (anel)	2	0,0284	0,0028	55	94,97	75,97
>C= (anel)	2	0,0143	0,0008	32	31,01	37,02
=CH-(anel)	1	0,0082	0,0011	41	26,73	8,13
-N= (anel)	1	0,0085	0,0076	34	57,55	68,40
Total		0,1834	0,0465	531	565,44	591,74

Nota. -N- (anel) foi usado como >N- (anel)

Este método prediz também outras propriedades como a temperatura de ebulição, temperatura de fusão, entalpia e outros. A temperatura crítica, pressão crítica e volume crítico são expressas por:

* *Temperatura Crítica: (Tc)*

$T_c = T_b[0,584 + 0,965 \cdot \sum \Delta T - (\sum \Delta T)^2]^{-1}$

* Pressão Crítica:(P_c)

$$P_c = (0,113+0,0032.n_A- \sum \Delta P)^{-2}$$

* Volume Crítico:(V_c)

$$V_c = 17,5 + \sum \Delta V$$

O desenvolvimento deste método de contribuição de grupos é apresentado no Apêndice C.2.

iv) Método de Raam Somayajulu (1989)

Este método, ao igual que o método de contribuição de grupos de Joback, apresenta uma extensa tabela de grupos funcionais predizendo melhor as propriedades críticas de diversas funções. Na Tabela 5.3 apresentamos os grupos presentes na cafeína e seus respectivos valores.

Tabela 5.3. Estimativa das Propriedades Críticas da Cafeína pelo método de Somayajulu.

Grupos	Nº	n _t	n _p	n _v
-CH ₃	3	1,000	1,000	1,000
>CO (anel)	2	3,300	1,540	1,100
>C= (anel)	2	0,542	0,681	0,653
>N- (anel)	3	0,050	0,260	0,580
-N= (geral)	1	0,542	0,355	0,580
=CH- (anel)	1	0,542	0,681	0,672
Total		11,918	9,258	9,498

Usando as fórmulas apresentadas a seguir:

$$G_t = T_b / (T_c - T_b) = a_t + b_t \cdot N_t \dots \dots \dots (a)$$

em que as constantes a_t e b_t são 1,242 e 0,138 respectivamente

Para a Pressão Crítica:

$$G_p = (M/P_c)^{1/2} = a_p + b_p \cdot N_p \dots \dots \dots (b)$$

em que: $a_p = 0,339$ e $b_p = 0,226$

O desenvolvimento deste método encontra-se no Apêndice C.3.

v) Método de Constantinou & Gani (1994)

Este método preditivo é muito usado para estimar propriedades críticas (T_c , P_c , V_c), sendo considerado de maior precisão devido à separação dos parâmetros em dois grupos, fornecendo mais informações sobre a estrutura molecular da substância.

Tabela 5.4. Propriedades Críticas Encontradas pelo Método de Contribuição de Grupos de Constantinou & Gani (1994)

Grupos de 1º Ordem	Nº	T _c	P _c	V _c	T _b
• C=C	1	11,3764	0,002044	0,07618	1,8881
• CHNH	1	7,2121	-0,000462	0,09165	1,5780
• CH ₃ N	1	7,6924	0,015874	0,12598	2,1647
• CON(CH ₃) ₂	2	36,1403	0,040149	0,25031	7,6904
-CH ₃	2	1,6781	0,019904	0,07504	0,8894
Grupos de 2º Ordem	Nº	T _c	P _c	V _c	T _b
• 5 membros	1	-0,6785	0,000424	-0,00866	0,1919
• 6 membros	1	0,8479	0,002257	0,01636	0,1957
• C=O	2	2,9571	0,003818	-0,01966	0,5580
• CH _{cic.=0} NH _o CH _{cic.=1}	1	2,1345	-0,005947	-0,01380	0,2499

As expressões são:

$$f(x) = \sum_i N_i C_i + W \sum_j M_j D_j \dots\dots\dots [A]$$

Na função, o primeiro termo é de primeira ordem e o outro de segunda ordem.

* *Temperatura Crítica:*

$$\exp\left(\frac{T_c}{t_{co}}\right) = \sum_i N_i t_{ci} + \sum_j M_j t_{cj} \dots\dots\dots (a)$$

* *Pressão Crítica:*

$$(P_c - p_{c1})^{-0,5} - p_{c2} = \sum_i N_i p_{ci} + \sum_j M_j p_{cj} \dots\dots\dots (b)$$

* *Volume Crítico:*

$$V_c - v_{co} = \sum_i N_i v_{ci} + \sum_j M_j v_{cj} \dots\dots\dots (c)$$

* *Ponto de Ebulição Normal:*

$$\exp\left(\frac{T_b}{t_{bo}}\right) = \sum_i N_i t_{bi} + \sum_j M_j t_{bj} \dots\dots\dots (d)$$

No Apêndice C.4 encontra-se o desenvolvimento deste método.

Os quatro métodos apresentam diferenças. Para a temperatura crítica, observa-se que a correlação de Joback, o método de Somayajulu e o método de Constantinou & Gani apresentam valores mais próximos. Para a pressão crítica o método de Somayajulu, a 2ª correlação de Twu e o método de Constantinou & Gani apresentam menor diferença como pode ser observada na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Propriedades Críticas Encontradas pelo Uso de Diferentes Correlações.

Propriedade Crítica	1º Correlação de Twu	2º Correlação de Twu	Correlação de Joback	Método de Somayajulu	Método de Constantinou & Gani
• Tc (K)	777,63	912,63	863,69	845,82	840
• Pc (bar)	10,699	28,29	48,698	32,85	39,22

5.2.3. Cálculo do fator acêntrico: O fator acêntrico (ω) representa a acentricidade ou não esfericidade de uma molécula. Para o cálculo do fator acêntrico são necessárias a pressão de vapor à temperatura reduzida de 0,7; sua expressão é dada por (Pitzer et al., 1977).

$\omega = -\text{Log } P_r^{\text{vp}} (T_r=0,7) - 1,000 \dots\dots\dots [5.36]$

5.3. SISTEMA CAFEÍNA PURA/CO₂ SUPERCRÍTICO:

A Figura 5.3 mostra a correlação dos dados do sistema cafeína pura/CO₂ supercrítico utilizando a equação cúbica de Peng-Robinson e a regra de mistura de van der Waals. Para este sistema usou-se uma regressão que minimiza a diferença entre valores calculados e experimentais de solubilidade. Foram usadas as propriedades críticas encontradas pelo método proposto por Somayajulu. O parâmetro de interação binária (k_{ij}) foi -0,18 para 313 K. O erro médio calculado pela equação [5.34] foi de 9,5%.

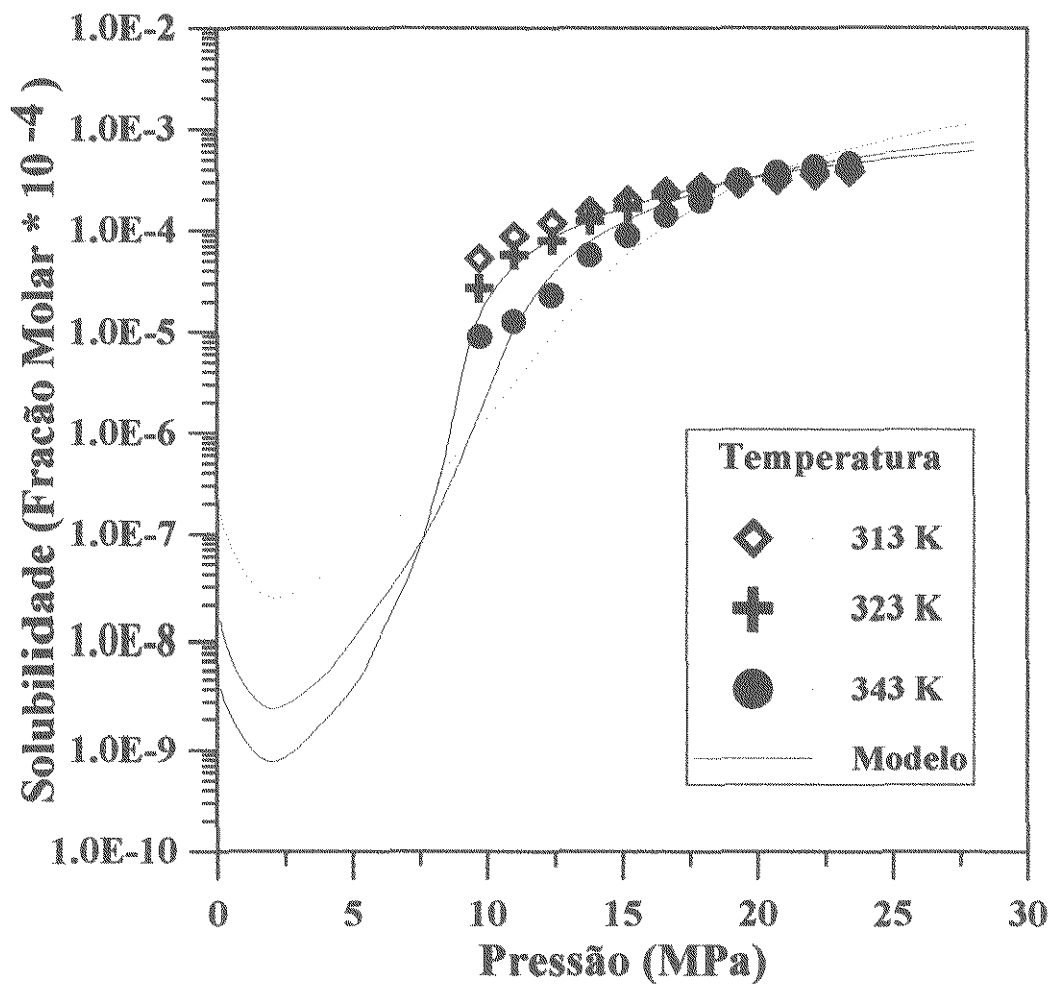


Figura 5.3. Ajuste dos Dados Experimentais do Sistema Cafeína Pura/CO₂ Supercrítico com a Regra de Mistura de van der Waals.

Subseqüentemente, foi utilizada a mesma equação cúbica de Peng-Robinson com a regra de mistura de Panagiotopoulos & Reid e as propriedades críticas foram também as de Somayajulu. O erro médio foi de 9,1% para 313 K e o parâmetro de interação binária (k_{ij}) foi de -0,18 e o parâmetro (k_{ji}) foi 0,38.

Podemos observar que os pontos experimentais melhoraram muito pouco em comparação à regra de mistura de van der Waals, tendo a seguinte representação (Figura 5.4):

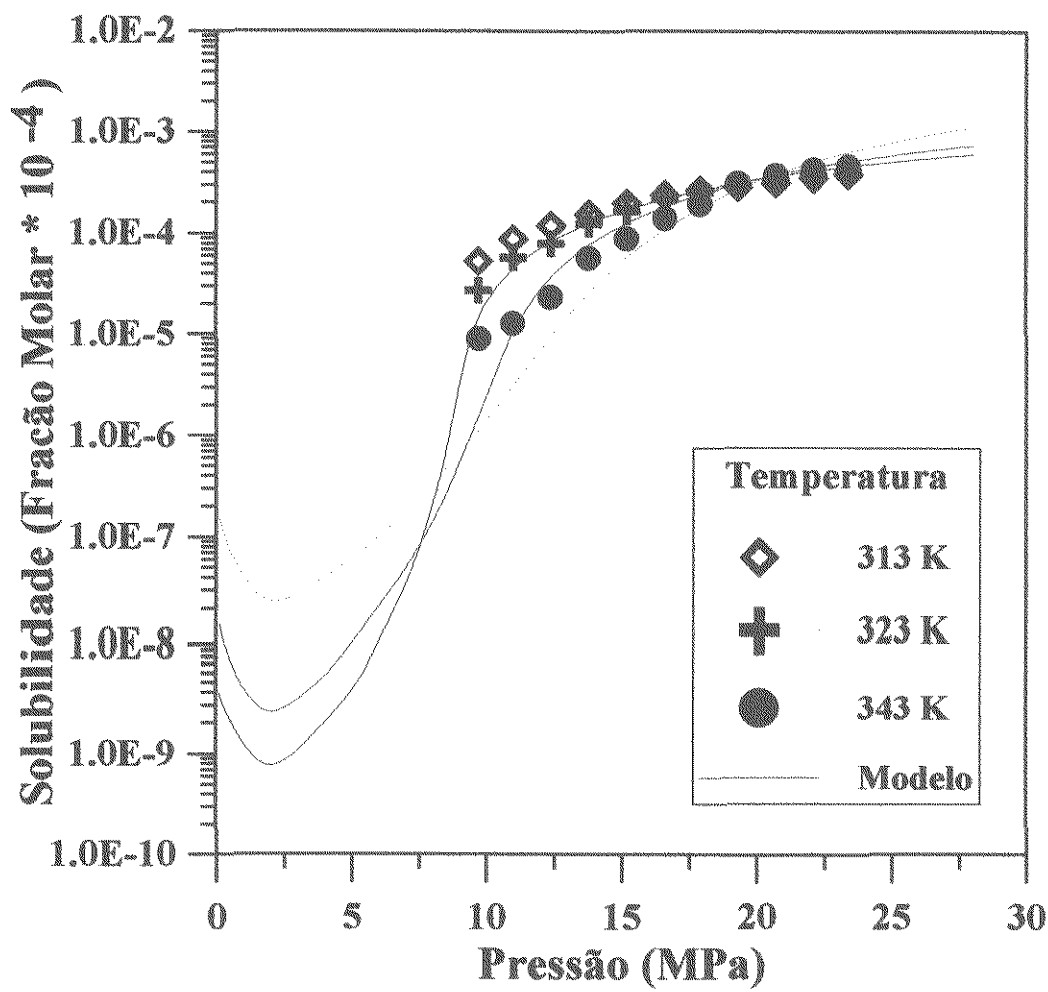


Figura 5.4. Ajuste dos Dados Experimentais do Sistema Binário: Cafeína Pura/CO₂ SCF com a Regra de Mistura de Panagiotopoulos & Reid.

Como pode-se observar nas três isotermas da Figura 5.5, a curva ajustada tem melhor concordância a pressões altas. Para pressões baixas, o ajuste apresenta uma apreciável diferença com os dados experimentais. Os dados correlacionados pelo modelo apresentam um erro quadrático de 1,5%. Cabe destacar que essa diferença é maior a temperaturas altas de 323 e 343 K (Ver anexo D). O parâmetro de interação binária foi para k_{ij} -0,37 e para η_{ij} obtivemos 21,92 a 313 K, utilizando-se as propriedades críticas encontradas pelo método de Somayajulu.

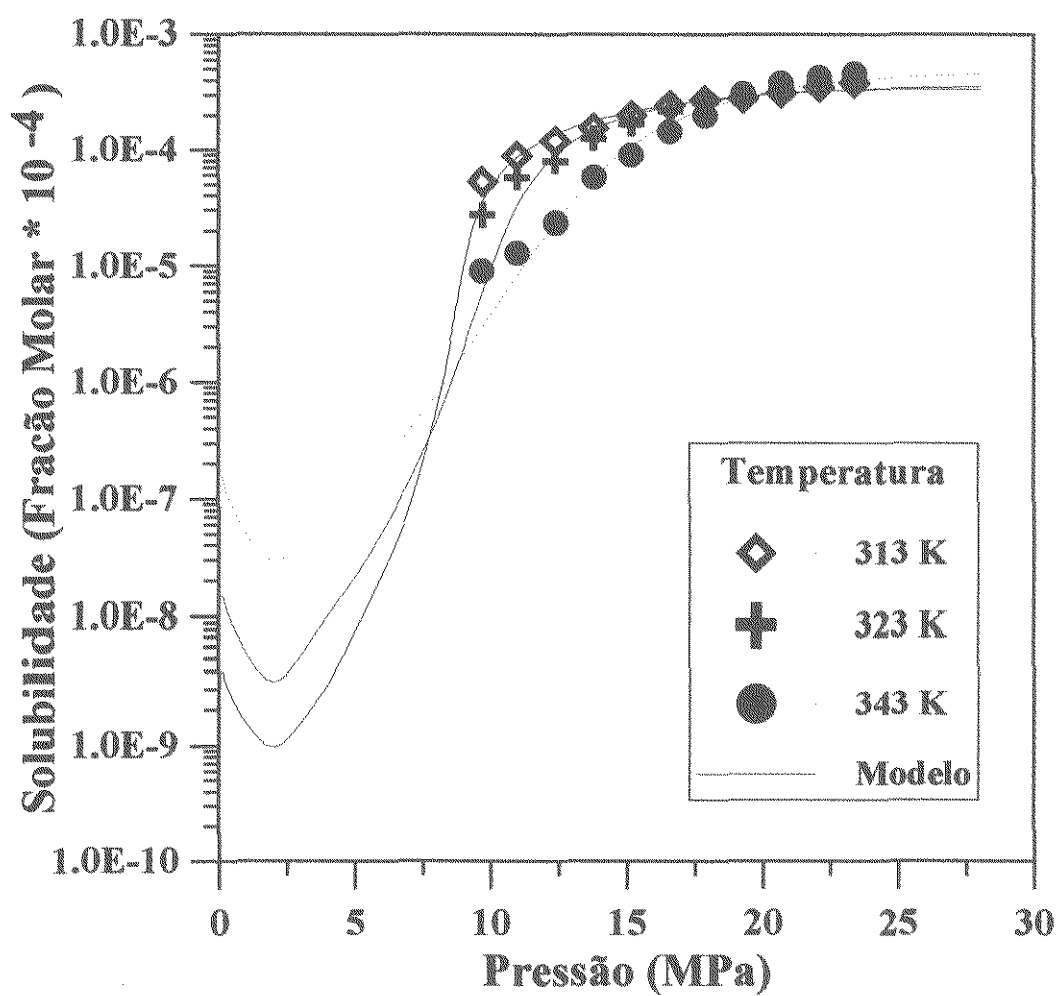


Figura 5.5. Correlação das Solubilidades no Sistema Binário Utilizando as Regras de Mistura de Mohamed & Holder.

As porcentagens de erro quadrático obtidos com o uso de equações cúbicas e regras de misturas de van der Waals (1976) e Panagiotopoulos & Reid (1987) são comparados com as equações de quarta ordem usando as regras de misturas de Mohamed & Holder (1987), mostrados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Sistema Cafeína Pura/CO₂ Supercrítico a 313 K.

Equação	Regras de Mistura	Erro Quadrático (%)
• Peng-Robinson Cúbica	van der Waals (Peng-Robinson, 1976)	9,5
• Peng-Robinson Cúbica	Panagiotopoulos & Reid. (1987)	9,1
• Peng-Robinson de Quarta Ordem	Mohamed & Holder (1987)	1,5

Nestas equações o fluido supercrítico foi considerado como um gás comprimido, correlacionando o sistema binário (caféina pura/ CO_2 supercrítico) e utilizando parâmetros de interação binária. Da Tabela 5.6 observa-se que o modelo de Peng-Robinson de quarta ordem apresenta erros muito menores aos outros, sendo para este sistema totalmente satisfatório. Este modelo também correlacionou com êxito os dados de solubilidade do colesterol puro e a mistura de CO_2 /etano supercrítico (Saldaña et al., 1997c).

O uso de diferentes regras de misturas e as diversas propriedades críticas para o sistema modelo Caféina Pura/ CO_2SC , encontram-se nos Apêndices D, E e F.

O modelo desenvolvido serve de referência e pode ser usado para o sistema binário caféina pura/ CO_2SC ; no entanto, para o sistema complexo grão de café/ CO_2SC deve-se utilizar modelos mais complexos, como sistemas ternários ou quaternários.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

6.1. CONCLUSÕES

□ Neste trabalho foram mostrados os aspectos experimentais e teóricos que envolvem o estudo do equilíbrio de fases sólido-fluido supercrítico para o sistema binário cafeína pura e dióxido de carbono, assim como os resultados experimentais das quantidades extraíveis dos grãos de café *canephora*, variedade robusta, no CO₂ supercrítico.

□ Verificou-se que a solubilidade da cafeína pura no CO₂ supercrítico aumenta com a pressão. No entanto com o aumento da temperatura observou-se a existência de um comportamento retrógrado, principal característica dos processos de extração com fluidos supercríticos, para pressões menores que 19 MPa.

□ O material extraível dos grãos de café, tanto inteiros quanto moídos, com CO₂ supercrítico, mostra também um comportamento retrógrado similar ao apresentado pela cafeína pura.

□ No fracionamento, a quantidade extraível de cafeína foi maior a pressões maiores, enquanto que para a trigonelina e ácido clorogênico ocorreu o contrário,

conseguindo-se maiores quantidades a pressões menores nas mesmas condições de temperatura (313 K).

□ O CO₂ mostra uma alta seletividade pela cafeína em comparação à trigonelina e ácido clorogênico na extração supercrítica dos grãos de café *canephora*.

□ No caso dos pré-tratamentos realizados com os grãos de café, observaram-se teores maiores de cafeína, trigonelina e ácido clorogênico com os grãos partidos grosseiramente e moídos, quando comparados aos inteiros, mostrando a influência do tamanho e estrutura dos grãos de café no processo de extração.

□ Com o uso de grãos de café moído foi possível remover quantidades apreciáveis de óleo de café, com rendimentos de 67,4; 46,85 e 28,43% do óleo no café antes da extração a 313, 323 e 343 K, respectivamente.

□ No caso das folhas de café, as concentrações de cafeína nos extratos aumentaram em todas as frações analisadas quando infiltradas com água, comprovando sua atuação como co-solvente e aumentando o poder de solvência do CO₂ SC.

□ Com respeito às propriedades críticas da cafeína, das cinco correlações utilizadas as que ofereceram melhores resultados foram a correlação de Somayajulu e o método de Constantinou & Gani.

□ O modelo termodinâmico que utiliza a regra de mistura dependente da densidade (Mohamed & Holder) para descrever o comportamento da solubilidade da cafeína pura no CO₂ supercrítico mostrou melhor desempenho na correlação das solubilidades no solvente supercrítico quando comparada às regras de van der Waals e Panagiotopoulos & Reid.

6.2. RECOMENDAÇÕES

□ Para que as análises sejam mais rápidas, contínuas e precisas, instalar no equipamento supercrítico um cromatografo líquido ON LINE.

□ Realizar estudos de sistemas binários: trigonelina pura / CO₂ supercrítico, ácido clorogênico puro / CO₂ supercrítico.

□ No caso dos sistemas binários cafeína, trigonelina e ácido clorogênico puro/CO₂SC, analisar a formação do clustering na região próxima ao ponto crítico, para permitir melhor entendimento do processo de extração.

□ Realizar análises sensoriais dos grãos obtidos após a extração supercrítica, muito importantes na determinação da qualidade e no preço do café.

□ Realizar estudos para caracterização do óleo de café e triglicerídeos, pois esta pode ter diversas aplicações comerciais e industriais.

☐ Estudar o uso de co-solventes no processo de remoção da cafeína dos grãos de café para melhorar a eficiência de extração. Realizar também experiências utilizando duas temperaturas diferentes nos dois extratores visando remover uma das substâncias de interesse.

☐ Modelar sistemas ternários e quaternários, como por exemplo, cafeína / ácido clorogênico / trigonelina / CO_2 .

☐ Formular um modelo matemático na extração de cafeína, trigonelina e ácido clorogênico dos grãos de café, levando em consideração aspectos de transferência de massa, estudos dos efeitos dos parâmetros cinéticos (vazão do solvente) e estrutura dos grãos de café.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AARON, J. AND GAYE, M. D.; 'Momentos Dipolares Teóricos e Experimentais Purinas No Seu Estado Normal e Excitado'; Journal of Molecular Structure; v. 156; 1987; p. 119-135.
- ALLINGER, L. N.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L.; 'Química Orgânica'; 2º edição; Editora Guanabara Koogan S. A.; 1978.
- ANGELUCCI, E.; ARIMA, H. K.; MANTOVANI, D. M. D. E FIGUEIREDO, I. B.; 'Análise Química do Café'; Campinas; Instituto de Tecnologia de Alimentos; 1982; p. 85. Citado por Mazzafera, P. & Carvalho, A.; 'A Cafeína do Café'; Instituto Agrônômico de Campinas; 1991.
- ANKLAM, E. AND MULLER, A.; 'Extraction of Caffeine and Vanillin from Drugs by Supercritical Carbon Dioxide'; Pharmazie; v. 50; 1995.
- BALYAYA, K. J. & CLIFFORD, M. N.; 'Individual Chlorogenic Acids and Caffeine Contents in Commercial Grades of Wet and Dry Processed Indian Green Robusta Coffee'; J. Food Sci. Technol.; v. 32; n. 2; 1995; p. 104 -108.
- BASTA, N.; 'Supercritical Fluids'; High Technology; 1984; p. 75.
- BENMEKKI, E. H.; KWAK, T. Y. AND MANSOORI, G. A.; 'van der Waals Mixing Rules for Cubic Equations of State'; Supercritical Fluids; American Chemical Society; Washington; 1987; p. 101-114.

- BENTLEY, K. W.; 'The Chemistry of Natural Products'; A Series of Texts on the Constitution of Natural Products; v. I-II; 'The Alkaloids'; 2nd Edition; United States of America; June 1966.
- BERRY, U. E. AND WALTERS, R. H.; 'Process of Decaffeinating Coffee'; U.S. Patent n. 2.309.092; 1943.
- BHASIN, D. P. S.; Private Communication; Air Products and Chemicals; Allentown; 1986; In: Dziezak, Judie D.; 'Innovative Separation Process Finding its Way into the Food Industry'; Food Technology; 1986; p. 66-69.
- BOTHE, H. AND CAMMENG, H. K.; 'Phase Transition and Thermodynamic Properties of Anhydrous Caffeine'; Journal of Thermal Analysis; v. 16; 1979; p. 267-275.
- BOTHE, H. AND CAMMENG, H. K.; 'Physical Properties and Behaviour of Caffeine and its Aqueous Solutions'; Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Braunschweig Hans - Sommer - Str. 10, D - 3300 Braunschweig, F. R. G.; ASIC, 9^o Colloque; Londres; 1980; p. 135-144.
- BRENNECKE, J. F.; ECKERT, C. A.; 'Fluorescence Spectroscopy Studies of Intermolecular Interactions in Supercritical Fluids'; Am. Chem. Soc. Symp. Ser.; n. 406; 1989.
- BRESSANI, R.; ESTRADA, E. AND JARQUÍN, R.; 'Pulpa y Pergamino de Café'; I Composición Química y Contenido de Aminoácidos de la Proteína de la Pulpa; Turrialba; Costa Rica; v. 22; n. 3; 1972; p. 229-304.
- BRUNNER, G.; 'Mass Transfer from Solid Material in Gas Extraction'; Ber. Bunsenges. Phys. Chem.; v. 88; 1984; p. 887-891.
- BRUNETTI, M.L.; DAGHETTA, A.; ZANDERIGHI, A.; 'Tecnologie di Estrazione con Fluidi Supercritici'; Industrie Alimentari; luglio-Agosto; 1985; p. 593-603.

- BUCHNER, E. H.; 'Liquid Carbon Dioxide as a Solvent'; Zeitschr. Phys. Chem.; v. 54; 1906; p. 665.
- BURG, A.W.; 'Effects of Caffeine on the Human System'; Tea and Coffee Trade Journal; New York; v. 147; n. 1; 1975; p. 40-41, 88.
- CARBONELL, A. J. AND VILANOVA, M.; 'Beneficiado Rápido y Eficiente del Café Mediante el Uso de Soda Caustica'; 1974; In: Cleves, R.; 'Justificación de un Proyecto para Investigar la Obtención de Pectina a partir del Mucilago del Café'; Departamento de Estudios Técnicos y Diversificación'; Proyecto I; Oficina de café; Costa Rica.
- CARNAHAN, N. F. AND STARLING, K. E.; 'Intermolecular Repulsions and the Equation of State for Fluids'; AIChE Journal; v. 18; n. 6; 1972; p. 1184.
- CARVALHO, A.; SONDAHL, M. R. AND SLOMAN, C.; 'Teor de Cafeína em Seleções de Café'; In: 10º Congresso Brasileiro de Pesquisas Cafeeiras; Poços de Caldas-MG; 1983; p. 111-113.
- CASON, J.; 'Essential Principles of Organic Chemistry'; Prentice Hall, Inc.; Englewood Cliffs, N.J.; 1956; p. 417-430.
- CHIMOWITZ, E. H. AND PENNISI, K. J.; 'Process Synthesis Concepts for Supercritical Gas Extraction in the Crossover Region'; AIChE Journal; v. 32; n. 10; 1986; p.1665-1676.
- CLARKE, R. J. AND MACRAE, R.; 'Coffee'; v. 1: Chemistry; Elsevier applied Science Publishers; London; New York; 1985.
- CLIFFORD, M. N.; 'Chlorogenic Acids'; 1985a; In: Coffee 1: Chemistry; ed. R. J. Clarke & Macrae; Elsevier Applied Science Publishers; London; p. 153-202.
- CLIFFORD, M. N.; 'Chemical and Physical Aspects of Green Coffee and Coffee Products'; 1985b; In: Coffee 1: Botany, Biochemistry and Production of Beans and Beverage; ed. M. N. Clifford & Willson; Croom Helm Ltd.; London; p. 305-374.

- CLIFFORD, M. N. AND KELLARD, B.; 'Characterisation of Caffeoylferuloylquinic Acids by Simultaneous Isomeration and Transesterification with Tetramethylammonium Hydroxide'; Food Chemistry, v. 34; 1989; p. 81-88.
- CLIFFORD, M. N. AND KAZI, T.; 'The Influence of Coffee Bean Maturity on the Content of Chlorogenic Acids, Caffeine and Trigonelline'; Food Chem.; v. 26; 1987; p. 56-59.
- CLIFFORD, M. N.; Proc. Biochemistry; n. 19; May 1975; p. 13-16.
- CLIFFORD, M. N. AND OHIOKPEHAI, O.; 'Coffee Astringency'; Analytical Proceedings; v. 29; 1983; p. 83-86.
- COFFEE BENEFACTION; Nature; London; 321 (6072):721; 1986; Citado por Mazzafera, P. & Carvalho, A.; 'A Cafeína do Café'; Instituto Agrônômico de Campinas; 1991.
- COLOCANDO O PONTO NOS IS: 'A Questão Café x Saúde'; Revista do Comércio de Café; Rio de Janeiro; v. 67 (730); 1987; p. 8-10; Citado por Mazzafera, P. & Carvalho, A.; 'A Cafeína do Café'; Instituto Agrônômico de Campinas; 1991.
- CONSTANTINO, L. AND GANI, R.; 'New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds'; AIChE Journal; v. 40; n. 10; 1994; p. 1697-1710.
- CORDELL, G. A.; 'Introduction to Alkaloids'; A Biogenetic Approach; University of Illinois; A Wiley-Interscience Publication; New York; 1981; p. 1-962.
- COSTA, A. F.; 'Farmacognosia'; Capítulo 4; 3^{ra} Edição; Lisboa; 1975; p. 371-437.
- CROSS, R. F.; EZZELL, J. L. AND RICHTER, B. E.; Journal of Chromatography Science; v. 31; 1993; p. 162-169; In: Chester, T.L.; Pinkston, J.D. and Raynie, D.E.; 'Supercritical Fluid Chromatography and Extraction'; Analytical Chemistry; v. 66; n. 12; 1994; p. 106R-130R.

- CZOK, G; 'Der Kaffee und Seine Physiologische Wirkungen'; In: Colloque International Sur La Chimie Des Cafés Verts, Torréfiés Et Leurs Dérivés; 3; Trieste; 1967; Paris; Association Scientifique Internationale du Café; 1967a; p. 269-276.
- CZOK, G.; 'Unterschiede in Resorption und Stoffwechsler von C-coffein bei Ratten Nach Oraler Gabe von Kaffee und Tee'; In: Colloque International Sur La Chimie Des Cafés Verts, Torréfiés Et Leurs Dérivés; 3; Trieste; 1967; Paris; Association Scientifique Internationale du Café; 1967b; p. 292-298.
- DEBENEDETTI, P. G.; 'Clustering in Dilute, Binary Supercritical Mixtures: a Fluctuation Analysis'; Chem. Eng. Sci.; 1987.
- DEBENEDETTI, P. G. AND MOHAMED, R. S.; 'Attractive, Weakly attractive, and Repulsive Near-Critical Systems'; J. Chem. Phys.; v. 90; n. 8; 1989; p. 4528-4536.
- DEBENEDETTI, P. G. AND KUMAR, S. K.; 'The Molecular Basis of Temperature Effects in Supercritical Extraction'; 1987; p. 1-35.
- DEGERING, E. F.; 'Organic Chemistry'; 6th ed.; New York; 1953; 420p.
- DOHRN, R. AND BRUNNER, G.; 'High Pressure Fluid Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1988-1993)'; Fluid Phase Equilibria; v. 106; 1995; p. 213-282.
- EBELING, H. AND FRANCK, E.U.; 'Spectroscopic Determination of Caffeine Solubility in Supercritical Carbon Dioxide'; Ber. Bunsenges; Phys. Chem.; v. 88; 1984; p. 862-865.
- ECKERT, C. A., ZIGER, D. H., JOHNSTON, K. P. AND ELLISON, T. K.; 'The Use of Partial Molal Volume Data to Evaluate Equations of State for Supercritical Fluid Mixtures'; Fluid Phase Equilibria; v. 14; 1983; p. 167-175.
- ECKERT, C.A., ZIGER, D.H., JOHNSTON, K.P. AND KIM, S.; 'Solute Partial Molal Volumes in Supercritical Fluids'; Journal of Phys. Chem.; v. 86; 1986; p. 2738.

- ELÍAS, L. G.; 'Chemical Composition of Coffee-Berry By Products'; In: Braham, J.E.; Bressani, R.; 'Coffee Pulp: composition, technology and utilization'; Ottawa, Ont.; 1979; p. 11-16.
- ERKEY, C., AKGERMAN, A.; 'Chromatography Theory: Application to Supercritical Fluid Extraction'; *AIChE Journal*; v. 36; n. 11; 1990; p. 1715-1721.
- 'European Coffee Report'; 1988; 1989; 1990; In: King and Bott; 'Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents'; School of Chemical Engineering; University of Birmingham; Great Britain; 1993; p. 101-140.
- F. O.; 'Licht's International Coffee Report'; October 1990; In: King and Bott; 'Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents'; School of Chemical Engineering; University of Birmingham; Great Britain; 1993; p. 101-140
- FIESER, L.; FIESER, M.; 'Química Orgânica Fundamental'; Editorial Reverté S.A.; 1967; p. 2-10.
- FINAR, I. L.; 'Química Orgânica II: Estereoquímica e Química de los Productos Naturales'; v. III; Editorial Alhambra, S.A.; Madrid; 1970; p. 689-818.
- FOBÉ, L. A.; 'Cafeína'; *Tecnología de Alimentos e Bebidas*; N° 8/66; 1966.
- FOLSTAR, P., VAR DER PLAS, H.C., PILNK, W. AND DE HENS, J.G. ; *J. Agric. Fd. Chem.*; 25; 1977; p. 283-285.
- FORNARI, R., ALESSI, P. AND KIKIC, I.; 'High Pressure Fluid Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1978-1987)'; *Fluid Phase Equilibria*; v. 57; 1990; p. 1-33.
- FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; BRYCE ANDERSEN, L.; *Princípios das Operações Unitárias*; Ed. Guanabara Dois; Rio de Janeiro; 1982.

- GALAZI, J.; 'Perspectivas de uma Indústria'; Revista do Comércio de Café; Rio de Janeiro; v. 56 (615); 1976; p. 2-4; Citado por Mazzafera, P. & Carvalho, A.; 'A Cafeína do Café'; Instituto Agrônômico de Campinas; 1991.
- GARHRS, H. J.; 'Applications of Atmospheric Gases in High Pressure Extraction'; Ber. Bunsenges; Phy. Chem.; v. 88; 1984; p. 894-897.
- GILMAN, A. G.; As Bases Farmacológicas da Terapêutica; 8^{va} edição; Guanabara Koogan Copyright S.A.; Rio Janeiro; 1991; p. 409.
- GUBBINS, K. E.; 'Equations of State'; New Theories; Fluid Phase Equilibria; v. 13; 1983; p. 35.
- HANNAY, J. B. AND HOGARTH, J.; 'On the Solubility of Solids in Gases'; Proc. Roy. Soc.; v. 29; London; 1879; p. 324.
- HESSE, M.; 'Alkaloid Chemistry'; Institute of Organic Chemistry; University of Zurich; A Wiley-Interscience Publication; New York; 1978; p. 10.
- HUBERT, P. AND VITZTHUM, O. G.; 'Fluid Extraction of Hops, Spices, and Tobacco with Supercritical Gases'; Angew. Chem. Int. Ed. Engl.; v. 17; 1978; p. 710-715.
- HUGHES, E. B. AND SMITH, R. F.; J. Soc. Chemical Industry; v. 65; 1946; p. 284-286.
- ISHII, T.; KANZAKI, Y. AND ISHII, K.; YAKUZAIGAKU; v. 26; 1966; p. 63; Citado por Bothe, H. and Cammenga, H.K.; 'Phase Transition and Thermodynamic Properties of Anhydrous Caffeine'; Journal of Thermal Analysis; v. 16; 1979; p. 267-275.
- IUPAC; Biochem. Journal; v. 153; 1976; p. 23-31.
- JAFFÉ, R. AND ORTIZ, D. S.; 'Notas sobre el Valor Alimenticio de la Pulpa de Café'; AGRO; 23; Venezuela; 1952; p. 31-37.

- JOHANNSEN, M. AND BRUNNER, G.; 'Solubility of the Xanthines Caffeine, Theophylline and Theobromine in Supercritical Carbon Dioxide'; *Fluid Phase Equilibria*; v. 95; 1994; p. 215-226.
- JOHNSTON, K. P. AND PECK, D. G.; 'Modeling Supercritical Mixtures: How Predictive Is It?'; *Ind. Eng. Chem. Res.*; v. 28; n. 8; 1989; p. 1115-1125.
- JOHNSTON, K. P.; KIM, S. AND COMBES, J.; 'Spectroscopic Determination of Solvent Strength and Structure in Supercritical Fluid Mixtures: A Review'; *Supercritical Fluid Science and Technology*; American Chemical Society; 1989; p. 52-69.
- KARRER, P.; 'Organic Chemistry'; 2nd English Edition; Elsevier Publishing Company, Inc.; New York; 1946; p. 804-820.
- KATZ, S.N.; 'Decaffeination of Coffee'; In: *Colloque International Sur La Chimie Des Cafés Verts, Torréfiés Et Leurs Dérivés*; 9; London; Paris; Association Scientifique Internationale du Café; 1980; p. 295-302.
- KATZ, S.N.; 'Decaffeination of Coffee'; Chapter 3; In: *Coffee*; v. 2; Technology; Eds. R.J. Clarke and R. Macrae, Elsevier; London; 1987.
- KIM, S. AND JOHNSTON, K. P.; 'Effects of Supercritical Solvents on the Rates of Homogeneous Chemical Reactions'; *Supercritical Fluids*; T. G. Squires and M. E. Paulaitis (Eds.); 42; ACS Symposium Series n. 329; 1987.
- KING, C. J.; 'The Utility of Chemical Engineering Principles in Coffee Processing Technology'; In: *Colloque International Sur La Chimie Des Cafés Verts, Torréfiés Et Leurs Dérivés*; 9; London; Paris; Association Scientifique Internationale du Café; 1980; p. 237-250.
- KREMAN, R. AND JANETZKY, E; *MONATSH. CHEM.*; v. 44; 1923; p. 49-63; Citado por Bothe, H. and Cammenga, H.K.; 'Physical Properties and Behaviour of Caffeine

and its Aqueous Solutions'; Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Braunschweig Hans - Sommer - Str. 10, D - 3300 Braunschweig, F. R. G.; ASIC; 9^o Colloque; Londres; 1980; p. 135-144.

KUMAR, S. K.; SUTER, U. W.; REID, R. C.; 'Fractionation of Polymers with Supercritical Fluids'; Fluid Phase Equilibria; v. 29; 1986; p. 373.

KUMAR, S. K.; SUTER, U. W.; REID, R. C.; 'A Statistical Mechanics Based Lattice Model Equation of State'; Ind. Eng. Chem. Res.; v. 26; 1987; p. 2532.

KURNIK, R. T., HOLLA, S. J. AND REID, R. C.; 'Supercritical Fluid Extraction'; Presented at the 73rd Annual Meeting of the Am. Inst. of Chemical Engineers; Chicago; Illinois; November 16-20; 1980.

KURNIK, R. T., HOLLA, S. J. AND REID, R. C.; 'Solubility of Solids in Supercritical Carbon Dioxide and Ethylene'; J. Chem. Eng. Data; v. 26; n. 1; 1981; p. 47-51.

KURNIK, R. T. AND REID, R. C.; 'Solubility of Solids Mixtures in Supercritical Fluids'; Fluid Phase Equilibria; v. 8 ; 1982; p. 93.

LACK, E. AND SEIDLITZ, H.; 'Descafeinado a Escala Comercial de Café e Chá usando CO₂ Supercrítico'; In: M.B. King and T.R. Bott; 'Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents'; School of Chemical Engineering, University of Birmingham, Great Britain, Bodmin; 1993; p. 101-140.

LEBLOND, E.; Étude physiologique et thérapeutique de la caféine; Paris; O. Doin; 1883; 173 p.; Citado por Mazzafera, P. & Carvalho, A.; 'A Cafeína do Café'; Instituto Agrônômico de Campinas; 1991.

LEE, S.; 'The Role of Caffeine in Modern Beverages'; Tea and Coffee Trade Journal; New York; 141 (4):11; p. 23-25; 1971; Citado por Mazzafera, P. & Carvalho, A.; 'A Cafeína do Café'; Instituto Agrônômico de Campinas; 1991.

- LENTZ, H., GEHRIG, M., AND SCHULMEYER, J.; 'Dynamic Solubility Measurements of Caffeine in Carbon Dioxide and in Carbon Dioxide Saturated with Water'; Phys. B; 139/140; 1986; p. 70-72.
- LI, SHUFEN AND HARTLAND STANLEY; 'Influence of Co-Solvents on Solubility and Selectivity in Extraction of Xanthines and Cocoa Butter from Cocoa Beans with Supercritical Carbon CO₂'; J. Supercritical Fluids; v. 5; 1992; p. 7-12.
- LI, SHUFEN; VARADARAJAN, G.S. AND HARTLAND STANLEY; 'Solubilities of Theobromine and Caffeine in Supercritical Carbon Dioxide: Correlation with Density-based Models'; Fluid Phase Equilibria; v. 68; 1991; p. 263-280.
- LIEDTKE, U. AND LENTZ, H.; 'The Solubility of Caffeine in Ammonia'; Ber. Bunsenges; Phys. Chem.; v. 88; 1984; p. 921.
- LINNIG, D.A.; LEYERS, W.E. AND NOVAK, R.A.; 'Descafeinação com CO₂ Supercrítico'; ASIC 14^o Colloque; San Francisco; 1991; p. 357-364.
- MACRAE, R. ; 'Nitrogenous Components'; In: Clarke, R. J. & Macrae, R.; 'Coffee'; v. 1; Chemistry; London; Elsevier; 1985; p. 115-152.
- MADDOCKS, R. R.; GIBSON, J. AND WILLIAMS, D. F.; 'Supercritical Extraction of Coal'; Chem. Eng. Prog.; v. 75; 1979.
- MANSOORI, G. A. AND ELY, J. F.; 'Density Expansion Mixing Rules'; Journal of Chemical Physics, v. 82; n. 1; 1985.
- MARTIN, H.; 'Extração Seletiva de Cafeína dos Grãos Verdes de Café e Aplicação de Processos Similares Sobre Outros Produtos Naturais'; Max-Planck Institut Fur Kohlenforschung Studiengesellschaft Kohle m. b. H. Mulheim/Ruhr; West Germany; ASIC 10^o Colloque; Salvador; 1982; p. 21-28.

- MARTIN, A.; PARUTA, A. N. AND ADJEI, A.; 'Extendend Hildebrand Solubility Approach: Methylxantines in Mixed Solvents'; *Journal of Pharmaceutical Sciences*; v. 70; n. 10; 1981; p. 1115-1120.
- MATHIAS, P.M. AND KLOTZ, H.C.; 'Take a Closer Look at Thermodynamic Property Models'; *Chem. Eng. Progress*; June 1994; p. 67-75.
- MAZZAFERA, P. & MAGALHÃES, A. C.; 'Cafeína em Folhas e Sementes de Espécies de *Coffea* e *Paracoffea*'; *Revta Brasil Bot.*; v. 14; 1991; p. 157-160.
- MAZZAFERA, P.; 'Caffeine, Theobromine and Theophylline Distribution in *Llex Paraguaryensis*'; *R. Bras. Fisiol. Veg.*; v. 6; n. 2; 1994; p. 149-151.
- MAZZAFERA, P.; 'Trigonelline in Coffee'; *Phytochemistry*; v. 30; n. 7; Great Britain; 1991; p. 2309-2310.
- MAZZAFERA, P. & CARVALHO, A.; 'A Cafeína do Café'; *Documentos IAC*, Instituto Agrônômico; Agosto; 1991.
- McHUGH, M. A.; MALLETT, M. W. AND KOHN, J. P.; 'High-Pressure Fluid Phase Equilibria of Alcohol-Water-Supercritical Solvent Mixtures'; *AIChE Ann. Meet.*; New Orleans; 1981.
- McHUGH, M. A.; MALLETT, M. W. AND KOHN, J. P.; 'High-Pressure Fluid Phase Equilibria of Alcohol-Water-Supercritical Solvent Mixtures'; In: Paulatis, M.E.; Penninger, J.M.L.; Gray, R.D.; Davidson, P.; 'Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions'; Ann Arbor; MI; 1983; p.113.
- McHUGH, M.A. AND KRUKONIS, V. J.; 'Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice'; Butterworths Publishers; Boston MA; 1986; p. 69-78.
- McKILLOP, A.; 'An Introduction to the Chemistry of the Alkaloids'; Butterworths; London; 1970; p. 1-41.

- MESSMORE, H. E.; 'Asphaltic Materials'; U. S. Patent 2, 42; May 6; 1947.
- MINGÓIA, Q; 'Excitantes do Sistema Nervoso Central: Excitantes Psicomotores'; In: Química Farmacêutica; São Paulo; Melhoramentos; 1967; p. 222-227.
- MODELL, M. AND REID, R.; 'Thermodynamics and Its Applications'; 2nd edition; Modar Inc.; Natick; Massachusetts; Prentice-Hall Inc.; 1983.
- MODELL, M.; ROBEY, R.; KRUKONIS, V.; FILIPPI, R. AND OESTREICH, D.; 'Supercritical Fluid Regeneration of Activated Carbon'; AIChE; 87th Nat. Meet.; Boston; 1979.
- MOHAMED, R. S.; ENICK, R. M.; BENDALE, P. G. AND HOLDER, G. D.; 'Empirical Two-Parameter Mixing Rules for a Cubic Equation of State'; Chem. Eng. Comm.; v. 59; 1987; p. 259-275.
- MOHAMED, R. S. AND HOLDER, G. D.; 'High Pressure Phase Behavior in Systems Containing CO₂ and Heavier Compounds with Similar Vapor Pressures'; Fluid Phase Equilibria; v. 32; 1987; 295.
- MOHAMED, R. S.; DEBENEDETTI, P. G.; PRUD'HOMME, R. K.; 'Effects of Process Conditions on Crystals Obtained from Supercritical Mixtures'; AIChE Journal; v. 35; n. 2; 1989a; p. 325-328.
- MOHAMED, R. S.; HALVERSON, D. S.; DEBENEDETTI, P. G.; PRUD'HOMME, R. K.; 'Solid Formation After the Expansion of Supercritical Mixtures'; American Chemical Society; Chapter 23; 1989b; p. 355-378.
- MOLINA, M. R., DE LA FUENTE, G., BATTEN, M. A. AND BRESSANI, R.; 'Decaffeination: A Process to Detoxify Coffee Pulp'; Journal of Agriculture and Food Chemistry; USA; v. 22; 1974; p. 1055-1059.

MORRISON, R. E BOYD, R.; 'Química Orgânica'; 2nd edition; Lisboa; 1961.

NAGAHAMA, K.; SUZUKI, J.; SUSUKI, T.; 'High Pressure Vapor-Liquid Equilibria for the Supercritical CO₂ + Ethanol + Water System'; Proc. Int. Symp. Supercritical Fluids; 1988; 143.

NDIOMU, D. P. AND SIMPSON, C. F.; 'Some Applications of Supercritical Fluid Extraction'; Analytica Chimica Acta; v. 213; 1988; p. 237-243.

NEHMI, V. A.; 'Química Orgânica'; 2^o edição; v. 2; 1965; p. 248-251.

NEVES, B. M.; 'Solubilidade do Colesterol e do Óleo de Manteiga em Dióxido de Carbono Supercrítico'; Tese de Mestrado; Engenharia Química; Unicamp; 1996.

NOVÁK, M. AND PICK; 'Liquid-Liquid Equilibria'; Elsevier Science Publishing Company; 1987.

NUTTING, L. AND CHONG, G. S.; 'Continuous Process for Producing Decaffeinated Beverage Extract'; U.S. Patent n. 3.361.571; 1968.

OECHLER, F.; Phar. Zentralhalle Dtschl; v. 85; 1944; p. 1-4; Citado por Bothe, H. and Cammenga, H.K.; 'Physical Properties and Behaviour of Caffeine and its Aqueous Solutions'; Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Braunschweig Hans - Sommer - Str. 10, D - 3300 Braunschweig, F. R. G.; ASIC, 9^o Colloque; Londres; 1980; p. 135-144.

OHIOKPEHAI, O., BRUMEN, G. AND CLIFFORD, M. W.; Proc. 10th Coll. ASIC; 1982; p. 177-186.

PANAGIOTOPOULOS, A. Z. AND REID, R. C.; 'New Mixing Rules for Cubic Equations of State for Highly Polar Asymmetric Systems'; American Chemical Society, 1986; p. 571-582.

- PANAGIOTOPOULOS, A. Z. AND REID, R. C.; 'High Pressure Phase Equilibria in Ternary Fluid Mixtures with a Supercritical Component'; Am. Chem. Soc.; Symp. Ser.; 1987; n. 329; 115.
- PATEL, J. M. AND WOLFSON, A. B.; 'Processo de Descafeinação em Contracorrente Semi-contínuo'; Patente U.S. 3.671.263; 1972.
- PAULATIS, M. E.; KRUKONIS, V. J.; KURNIK, R. T.; REID, R.C.; 'Supercritical Fluid Extraction'; Rev. Chem. Eng.; 1983; v. 1; 181.
- PEKER, H.; SRINIVASAN, M. P.; SMITH, J. M. AND MCCOY, J. B.; 'Caffeine Extraction Rates from Coffee Beans with Supercritical Carbon Dioxide'; AIChE Journal; v. 38; n. 5; May 1992; p. 761-770.
- PENG, D. Y. AND ROBINSON, D. B.; 'A New Two-Constant Equation of State'; Ind. Eng. Chem. Fundam.; v. 15; n. 1; 1976; p. 59-64.
- PENNINGER, J. M. L.; RADOSZ, M.; McHUGH, M. A. AND KRUKONIS, V. J.; 'Process Technology Proceedings'; Supercritical Fluid Technology; Elsevier, Amsterdam-Oxford; New York; Tokyo; 1985.
- PETER, S.; German Patent Application; n. 2737793; 1979.
- PÓVOA, H.; 'Estudos Médicos Sobre o Café'; Rio de Janeiro; Departamento Nacional do Café; 1944; p. 328.
- PRAUSNITZ, J.; LICHTENTHALER, R. AND GOMES DE AZEVEDO, E.; 'Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria'; 2nd edition; Prentice Hall Inc; 1986.
- REVISTA 'Saúde'; Rio de Janeiro; Editora Azul; 1997; Maio; p. 22-23.
- REDLICH, O. AND KWONG, J. N. S.; 'On the Thermodynamics Solutions'; Chem. Rev.; v. 44; 1948; p. 233-244.

- REED, J. N. AND V. A. SNIECKUS; 'Alkaloids'; London 7; v. 301; 1977.
- REID, R. C.; PRAUZNITZ, J. M.; POLING, B. E.; 'The Properties of Gases and Liquids'; forth edition; McGraw-Hill Book Co.; Singapore; 1988.
- RIZVI, S. S. H.; BENADO, A. L.; ZOLLWEG, J. A. AND DANIELS, J. A.; 'Supercritical Fluid Estraction: Fundamental Principles and Modeling Methods'; Food Technology; June 1986; p. 55-65.
- ROBERT, W. S.; 'Plantas útiles al Hombre'; Botánica Económica; Salvat Editores S.A.; Barcelona-Madrid; 1^{ra} edición; 1956; p. 375.
- ROBINSON, D. B. AND PENG, D. Y.; 'The Characterization of the Heptanes and Heavier Fractions for the Peng Robinson Programs'; GPA; Research Report 28; 1978.
- ROBINSON, T.; 'Metabolism and Function of Alkaloids in Plants'; Science; v. 184; p. 430 - 435; 1974.
- ROSELIUS, R.; VITZHUM, O. AND HUBERT; 'Nicotine Recovery from Tabacco'; German Patent 2,043,537; May 31; 1972a.
- ROSELIUS, R.; VITZHUM, O. AND HUBERT; 'Recovery of Oil Containing Aroma Ingredients from Roasted Coffee'; German Patent; 1972b.
- ROSELIUS, L.; KURZHALS, H. A. AND HUBERT, P.; Patente USA; n. 4,255,458; 1981.
- SALDAÑA, M. D. A.; MAZZAFERA, P. AND MOHAMED, R. S.; 'Extração da Cafeína e Trigonelina dos Grãos de Café Usando Fluidos Supercriticos'; Anais do XXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP); 21-24 de Outubro; Uberlândia-MG; Brasil; v. II; 1996; p. 747-752.
- SALDAÑA, M. D. A.; MAZZAFERA, P. AND MOHAMED, R. S.; 'Extraction of Caffeine, Trigonelline and Chlorogenic Acid from Brazilian Coffee Beans with Supercritical

Fluids', The 4th International Symposium on Supercritical Fluids; May 11-14; Sendai; Japan; 1997a; p. 219-222.

SALDAÑA, M. D. A.; MAZZAFERA, P. AND MOHAMED, R. S.; 'Extração dos Alcalóides: Cafeína e Trigonelina dos Grãos de Café com CO₂ Supercrítico'; Anais do II Encontro sobre Extração Supercrítica de Produtos Naturais (EESPN'97); 4 - 5 de Agosto; Campinas-SP; Brasil; 1997b.

SALDAÑA, M. D. A.; HOMEM, E. M. AND MOHAMED, R. S.; 'Extração do Colesterol com Misturas de Dióxido de Carbono e Etano Supercrítico'; Anais do II Encontro sobre Extração Supercrítica de Produtos Naturais (EESPN'97); 4 - 5 de Agosto; Campinas-SP; Brasil; 1997c.

SANCHEZ, J. A.; 'Investigaciones Analíticas de Química Funcional Orgánica'; Buenos Aires; Córdoba; Tomo I; 1937.

SANDLER, S.; Chemical and Engineering Thermodynamics; 2nd edition; 1989.

SCHMITT, W. J. AND REID, R. C.; 'Solubility of Monofunctional Organic Solids in Chemically Diverse Supercritical Fluids'; J. Chem. Eng. Data; v. 31; n. 2; 1986; p. 204-212.

SCHRECK, J. O.; 'Organic Chemistry Concepts and Applications'; The C.V. Mosby Company copyright; 1975; p. 259-327.

SHIBATA, S. K. AND SANDLER, S. I.; 'Critical Evaluation of State Mixing Rules for the Prediction of High Phase Equilibria'; Ind. Eng. Chem. Res.; v. 28; 1989; p. 1893-1898.

SHING, K. S. AND CHUNG, S. T.; 'Computer Simulation Methods for the Calculation of Solubility in Supercritical Extraction Systems'; J. Phys. Chem.; v. 91; 1987; p. 1674.

SIMS, M.; 'Descafeinação com CO₂'; Tea and Coffee Trade Journal; v. 162; n. 9; 1990; p. 8-10.

- SMITH, A. W.; 'Introduction'; In: Clarke, R.J. and Macrae, R.; Eds. Coffee; v. 1; Chemistry; London; Elsevier; 1985; p. 1-41.
- SMITH, R. D.; UDSETH, H. R. AND WRIGHT, B. W.; 'Micro-Scale Methods for Characterization of Supercritical Fluid Extraction and Fractionation Processes'; Supercritical Fluid Technology; 1985; p. 191-223.
- SIVETZ, M.; 'Coffee and its Influence on Consumers: Physiological Effects of Coffee and Caffeine'; In: Sivetz, M. and Desrosier, N.W.; Eds. Coffee Technology; Westport; AVI Publishing; 1979; p. 575-621.
- SOAVE, G.; 'Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State'; Chem. Eng. Sci.; v. 27; 1972; p. 1197-1203.
- SOCANTAYPE, F. H.; 'Remoção do Colesterol e Fracionamento do Óleo de Manteiga com Etano Supercrítico'; Tese de Mestrado; Engenharia Química; Unicamp; 1996.
- SOMAYAJULU, G. R.; 'Estimation Procedures for Critical Constants'; J. Chem. Eng. Data; v. 34; 1989; p. 106-120.
- SOVOVÁ, H. ; 'Rate of the Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO₂-I Modeling of Extraction Curves'; Chem. Eng. Sci.; v. 49; 1994; p. 409-414.
- STAHL, E.; SCHUTZ, E. AND MANGOLD, H. K.; 'Extraction of Seed Oils with Liquid and Supercritical Carbon Dioxide'; J. Agric. Food Chem.; v. 28; n. 6; 1980; p. 1153-1157.
- STAHL, E.; QUIRIN, K.W. AND GERARD, D.; 'Verdichtete Gase Zur Extraktion und Raffination'; Springer-Verlag; Berlin; 1987; p. 37-43.
- STAHL, E. AND SCHILZ, W.; 'Mikroanalytische Untersuchungen zur Löslichkeit in Überkritischem Kohlendioxid'; Talanta; v. 26; 1979; p. 675-679.

- STAHL, E. UND WILLING, E.; 'Extraktion von Naturstoffen mit Überkritischen und Verflüssigten Gasen'; *Mikrochimica Acta*; 1980 II; 465-474.
- STERN, J.H. AND BEENINGA, L.R.; *J. Phys. Chem.*; v. 79; 1975; p. 582; In: Bothe, H. and Cammenga, H.K.; 'Phase Transition and Thermodynamic Properties of Anhydrous Caffeine'; *Journal of Thermal Analysis*; v. 16; 1979; p. 267-275.
- SUPPAN, P.; *Chem. Phys. Lett.*; v. 94; 1983; p. 91; In: Aaron, J. and Gaye, M. D.; 'Momentos Dipololares Teóricos e Experimentais de Purinas No Seu Estado Normal e Excitado'; *Journal of Molecular Structure*; v. 156; 1987; p. 119-135.
- SNYDER, J. M.; FRIEDRICH, J. P. AND CHRISTIANSON, D. D.; 'Effect of Moisture and Particle Size on the Extractability of Oils from Seeds with Supercritical CO₂'; *JAOCS*; v. 61; n. 12; 1984; p. 1851-1856.
- TREBBLE, M. A. AND SIGMUND, P. M.; 'A Generalized Correlation for the Prediction of Phase Behaviour in Supercritical Systems'; *Canadian Journal of Chemical Engineering*; v. 68; December; 1990; p. 1033-1039.
- TWU, C. R.; 'An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-IAR Liquids'; *Fluid Phase Equilibria*; v. 16; 1984; p. 137-150.
- VIANI, R. AND HORMAN, I.; *Journal Food Sci.*; v. 39; 1974; p. 1216; Citado por Mazzafera, Paulo; 'Trigonelline in Coffee'; *Phytochemistry*; v. 30; n. 7; 1991; p. 2309-2310.
- VIDAL, J.; 'Equations of State-reworking the Old Forms'; *Fluid Phase Equilibria*; v. 13; n. 15; 1983.
- VIDAL, J.; 'Phase Equilibria and Density Calculations for Mixtures in the Critical Range with Simple Equations of State'; *Ber.Bunsenges; Phys. Chem.*; v. 88; n. 9; p. 784; 1984.

- VITZTHUM, O. AND HUBERT, P.; 'Recovery Fats and Oil from Plants Seeds'; German Patent 2.127.596; December 21; 1972.
- VITZTHUM, O. AND HUBERT, P.; 'Extraction of Caffeine from Coffee'; German Patent 2.212.281; 1975; September 27; 1973.
- VITZTHUM, O. AND HUBERT, P.; 'Spice Extracts'; Canadian Patent 989,662; May 25; 1976.
- VITZTHUM, O. G. AND HUBERT, P.; 'Fluid Extraction of Hops, Spices, and Tobacco with Supercritical Gases'; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17; 1978; p. 710-715.
- VITZTHUM, O.; HUBERT, P. AND SIRTIL, W.; 'Descaffeination of Crude Coffee'; German Patent 2.357.590; May 28; 1975.
- VITZTHUM, O.; HUBERT, P. AND SIRTIL, W.; 'Hop Extracts'; Canadian Patent 987,250; April 13; 1976.
- VOLLBRECHT, R.; 'Extraction of Hops with Supercritical CO₂'; Chemistry and Industry; June 1982; p. 397-399.
- WALAS, S. M.; 'Phase Equilibria in Chemical Engineering'; Butterworth Publishers; Boston; 1985.
- WEAST, R. C.; 'Handbook of Chemistry and Physics'; 51st edition; The Chemical Rubber Co.; Cleveland; OH; 1970; Citado por Aaron, J. and Gaye, M. D.; 'Momentos Dipolares Teóricos e Experimentais Purinas No Seu Estado Normal e Excitado'; Journal of Molecular Structure, v. 156; 1987; p. 119-135.
- WEEKS, J. D.; CHANDLER, D.; ANDERSON, H. C.; 'Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids'; J. Chem. Phys.; v. 54; n. 12; 1971; p. 5237-5247.

- WHITMORE, F. C.; 'Organic Chemistry'; 2nd edition; v. II; part IV; Dover Publication Inc.; New York; 1951; p. 809-850.
- WILLBAUX, R.; 'Les caféiers au Congo Belge Technologie du Café Arabica et Robusta'; Pub. de la Direction de L'Agriculture des Forêts et de l'élevage Bruxelles; 1956.
- WINGROVE, A. S. AND CARET, R. L.; Química Orgánica; Editorial Harla; 2^{da}. Edição; Cap. 26.; 1992; p. 1306.
- YERANSIAN, J. A.; KADIN, H. AND BORKER, E.; J. Assoc. offic. Anal Chem.; v. 46; 1963; p. 315-319.
- YONKER, C. R. AND SMITH, R. D.; 'Solubilities of Caffeine and Theophylline in Supercritical Ammonia'; Fluid Phase Equilibria; v. 22; p. 175-183.
- YOUNG, J. C. AND GAMES, D. E; Journal Agriculture Food Chemistry; v. 41; 1993; p. 577-581; In: Chester, T. L.; Pinkston, J. D. and Raynie, D. E.; 'Supercritical Fluid Chromatography and Extraction'; Analytical Chemistry; v. 66, n. 12; 1994; p. 106R-130R.
- ZOSEL, K.; 'Descaffeinating Coffee'; French Patent 2.079.261; December 17; 1971.
- ZOSEL, K.; 'Caffeine from Crude Coffee'; German Patent 2.221.560; November 30; 1972.
- ZOSEL, K.; 'Deodorization of Plants Oils'; German Patent 2.332.038; January 24; 1974.
- ZOSEL, K.; 'Simultaneous Hydrogenation and Deodorization of Fats and/or Oils'; German Patent 2.441.152; March 6; 1975.

APÊNDICES

- *APÊNDICE A: Análise Granulométrica dos Grãos de Café*
- *APÊNDICE B: Tabelas*
- *APÊNDICE C: Cálculo das Propriedades Críticas*
- *APÊNDICE D: Uso de Diferentes Regras de Mistura no Sistema Modelo Cafeína Pura/CO₂ Supercrítico*
- *APÊNDICE E: Solubilidade do Sistema Modelo Binário Utilizando as Diferentes Propriedades Críticas Estimadas*
- *APÊNDICE F: Uso de Diferentes Propriedades Críticas Estimadas e Regras de Misturas no Sistema Cafeína Pura/CO₂ SC*

APÊNDICE A

ANÁLISE GRANULOMETRICA DOS GRÃOS DE CAFÉ

A.1. Grãos Inteiros:

Tabela A.1. Diâmetro Médio das Amostras dos Grãos de Café Inteiro (Médias de Cinco Repetições).

Tamanho da Malha (Peneira Taylor)	Int.Stand. = $\sqrt{2}$ in	Abertura mm	Diâmetro Médio da Partícula $\bar{X}$ (mm)	Peso (W)	Fração Ponderal Retida (W%)
-3/8 + 1/4	0,371	9,423	8,1	6,97 $\pm$ 0,07	13,94
-1/4 + 4	0,263	6,68	5,7	41,31 $\pm$ 0,002	82,62
-4 + 6	0,185	4,699	4,0	1,72 $\pm$ 0,11	3,44

Observa-se que os grãos não são uniformes, sendo o diâmetro médio de 5,9 mm para os grãos inteiros.

A.2. Grãos Partidos:

Na media dos ensaios obteve-se um diâmetro médio dos grãos de café de 3,3 mm.

Tabela A.2. Análise Granulométrica de uma Amostra de Grãos Partidos.

Tamanho da Malha (Peneira Taylor)	Int.Stand. = $\sqrt{2}$ in	Abertura mm	Diâmetro Médio da Partícula $\bar{X}$ (mm)	Peso (W)	Fração Ponderal Retida (W%)
-3/8 + 1/4	0,371	9,423	8,1	0,25	0,5
-1/4 + 4	0,263	6,68	5,7	3,62	7,24
-4 + 6	0,185	4,699	4,0	24,03	48,06
-6+8	0,131	3,327	2,8	15,62	31,24
-8+10	0,093	2,362	2,0	6,48	12,96

A.3. Grãos Moídos:

Tabela A.3. Análise Granulométrica das Amostras dos Grãos Moídos.

Tamanho da Malha (Peneira Taylor)	Int.Stand. $=\sqrt{2}$ in	Abertura mm	Diâmetro Médio da Partícula $\bar{X}$ (mm)	Peso (W)	Fração Ponderal Retida (W%)
-14 + 20	0,046	1,168	1,00	1,28	2,56
-20 + 28	0,0328	0,833	0,71	6,26	12,52
-28 + 35	0,0232	0,589	0,50	20,09	40,18
-35+48	0,0164	0,417	0,36	12,67	25,34
-48+65	0,0116	0,295	0,25	3,65	7,30
-65+100	0,0082	0,208	0,18	2,48	4,96
-100+150	0,0058	0,147	0,13	1,45	2,90
-150+200	0,0041	0,104	0,09	0,93	1,86
-200+270	0,0029	0,074	0,06	0,74	1,48
-270+400	0,0021	0,053	0,05	0,45	0,90

O diâmetro médio obtido foi de 0,3 mm.

APÊNDICE B

TABELAS

Tabela B.1. Solubilidade da Cafeína Pura no CO₂ Supercrítico (Fração Molar*10⁻⁴).

Pressão (MPa)	313 K	323 K	343 K
8,3	0,348	0,176	0,116
9,7	0,533	0,275	0,091
11	0,895	0,579	0,129
12,4	1,208	0,804	0,235
13,8	1,562	1,269	0,576
15,2	2,012	1,706	0,903
16,6	2,457	2,233	1,449
17,9	2,725	2,621	1,987
19,3	2,893	2,988	3,152
20,7	3,163	3,418	3,783
22,1	3,537	3,752	4,288
23,4	3,871	4,085	4,637

Tabela B.2. Quantidade de Material Extraível obtido na Extração dos Grãos Inteiros (g mat. extraível/g CO₂)

Pressão (MPa)	313 K	323 K	343 K
10,3	0,043	0,031	0,022
13,7	0,049	0,039	0,027
17,2	0,070	0,071	0,038
20,6	0,067	0,101	0,049
24,1	0,058	0,097	0,127
27,5	0,043	0,085	0,118

Tabela B.3. Material Extraível Obtido na Extração dos Grãos Moídos (g material extraível/g CO₂ SC).

Pressão (MPa)	313 K	323 K	343 K
10,3	0,020	0,011	0,006
13,7	0,077	0,053	0,046
17,2	0,155	0,098	0,071
20,6	0,200	0,193	0,290
24,1	0,458	0,493	0,601
27,5	0,484	0,615	0,769

Tabela B.4. Óleo de café extraído pelo CO₂SC (g óleo/g CO₂)*100%

Pressão (MPa)	313 K	323 K	343 K
10,3	0,102	0,042	0,069
13,7	0,085	0,041	0,020
17,2	0,311	0,086	0,027
20,6	0,536	0,286	0,075
24,1	0,692	0,556	0,206
27,5	0,564	0,580	0,569

APÊNDICE C

CÁLCULO DAS PROPRIEDADES CRÍTICAS

C.1. Correlações de T_{wu} :i) Primeira Correlação de T_{wu} :

** Cálculo da Temperatura Crítica: (T_c)*

$$T^{\circ}c = T_b (0,533272 + 0,191017 * 10^{-3} * T_b + 0,779681 * 10^{-7} * T_b^2 - 0,284376 * 10^{-10} T_b^3 + 0,959468 * 10^{28} / T_b^{13})^{-1}$$

Usando a temperatura de ebulição encontrada na literatura $T^b = 628,2$ K ou 1130,76 R.

$$T^{\circ}c = 1130,76 (0,533272 + 0,191017 * 10^{-3} * 1130,76 + 0,779681 * 10^{-7} * 1130,76^2 - 0,284376 * 10^{-10} * 1130,76^3 + 0,959468 * 10^{28} / 1130,76^{13})^{-1} = 1399,73 \text{ R}$$

$$T^{\circ}c = (5/9) R = 5 / 9 (1399,73) = 777,63 \text{ K.}$$

** Cálculo do Volume Crítico:*

$$V^{\circ}c = [1 - (0,419869 - 0,505839 * \phi - 1,56436 * \phi^3 - 9481,70 * \phi^{14})]^{-8}$$

$$\phi = 1 - T_b / T^{\circ}c = 1 - 628,2 / 777,63 \text{ R} = 0,1922$$

$$V^{\circ}c = 19,81 \text{ ft}^3/\text{lbmol} = 1236,70 \text{ cc/mol}$$

** Cálculo da Pressão Crítica:*

$$P^{\circ c} = (3,83354 + 1,19629 \&^{1/2} + 34,8888 \& + 36,1952 \&^2 + 104,193 \&^4)^2$$

$$\& = 0,1922$$

$$P^{\circ c} = 157,27 \text{ psi } (1 \text{ bar}/14,7 \text{ lb/pulog}^2) = 10,699 \text{ bar}$$

ii) Segunda Correlação de Twu:

Cálculo da gravidade específica:

$$SG^{\circ} = 0,843593 - 0,128624 \& - 3,36159 \&^3 - 13749,5 \&^{12} = 0,79499$$

$$\text{Do Merck Index temos: } \rho^{25^{\circ}\text{C}} = 1,321 \text{ g/cm}^3$$

$$\Delta SG_T = \exp[(SG^{\circ} - SG)] - 1 = \exp[5(0,79499 - 1,321)] - 1 = -0,9279$$

$$f_T = \Delta SG_T [-0,362456/Tb^{1/2} + (0,0398285 - 0,948125/Tb^{1/2}) \Delta SG_T]$$

$$f_T = 0,02$$

** Cálculo da Temperatura Crítica: (Tc)*

$$Tc = Tc^{\circ} [(1 + 2f_T)/(1 - 2f_T)]^2 = 1399,73 [(1 + 2 \cdot 0,02)/(1 - 2 \cdot 0,02)]^2 = 1642,74 \text{ R} = 912,63 \text{ K}$$

$$f_v = \Delta SG_v [0,466590/Tb^{1/2} + (-0,182421 + 3,0172/Tb^{1/2}) \Delta SG_v]$$

$$\Delta Sgv = \exp[4(SG^{\circ 2} - SG^2)] - 1 = -0,988$$

$$f_v = -0,1043$$

** Cálculo do Volume Crítico: (Vc)*

$$Vc = Vc^{\circ} [(1 + 2f_v)/(1 - 2f_v)]^2 = 19,814 [(1 + 2 \cdot -0,1043)/(1 - 2 \cdot -0,1043)]^2 = 8,4957$$

$$ft^3/lbmol = 530,37 \text{ cc/mol}$$

$$\Delta S_{gp} = \exp[0,5(SG^{\circ}-SG)]-1 = \exp[0,5(0,79499-1,321)]-1 = -0,2313$$

$$f_p = \Delta S_{gp}[(2,53262 - 46,1955 / T_b^{1/2} - 0,00127885 T_b) + (-11,4277 + 252,140 / T_b^{1/2} + 0,00230535 T_b) \Delta S_{gp}]$$

$$f_p = 0,004329765$$

** Cálculo da Pressão Crítica: (Pc)*

$$P_c = P_c^{\circ} (T_c/T_c^{\circ})(V_c^{\circ}/V_c)[(1+2f_p)/(1-2f_p)]^2$$

$$P_c = 157,27(1642,74/1399,73)(19,814/8,4957)[5.(1+2*0,004329765)/(1-2*0,00432976)]^2 = 415,814 \text{ psi } (1\text{bar}/14,7\text{psi}) = 28,29 \text{ bar}$$

C.2. Modificação de Joback

** Cálculo da Temperatura Crítica: (Tc)*

$$T_c = T_b[0,584+0,965 \cdot \sum \Delta T - (\sum \Delta T)^2]^{-1}$$

Considerando a $T_b=565,44$ encontrada por contribuição de grupo temos:

$$T_c = 565,44 [0,584+0,965(0,1834)-(0,1834)^2]^{-1} = 777,4023 \text{ K.}$$

Levando em consideração a $T_b=628,2$ encontrada na literatura obtemos:

$$T_c = 628,2 [0,584+0,965(0,1834)-(0,1834)^2]^{-1} = 863,69 \text{ K.}$$

** Cálculo da Pressão Crítica: (Pc)*

$$P_c = (0,113+0,0032 \cdot n_A - \sum \Delta P)^{-2}$$

$$P_c = [0,113+0,0032(24)-0,0465]^{-2} = 48,698 \text{ bar.}$$

** Cálculo do Volume Crítico: (V_c)*

$$V_c = 17,5 + \sum \Delta V$$

$$V_c = 17,5 + 531 = 548,5 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

**Cálculo do fator acêntrico: (ω)*

Para o cálculo do fator acêntrico é necessária a pressão de vapor à temperatura reduzida de 0,7.

$$\omega = -\text{Log } P_r^{\text{vp}} (T_r=0,7) - 1,000$$

na qual P_r^{vp} : Pressão de vapor reduzida, $T_c = 777,4023 \text{ K}$, $P_c = 48,698 \text{ bar}$, e:

$$T = T_c \cdot T_r = 777,4023 (0,7) = 544,18 \text{ K}$$

No caso de considerar $T_c = 863,69 \text{ K}$, obtemos $T = 604,583 \text{ K}$.

Para a cafeína a P^{vp} é dada por:

$$\log P^{\text{vp}} (\text{Pa}) = -5781/T + 15,031 = -5781/544,18161 + 15,031$$

$$P^{\text{vp}} (\text{bar}) = P_c \cdot P_r = 0,2557$$

$$P_r = 0,2557/48,698 = 5,25 \cdot 10^{-3}$$

$$\omega = -\text{Log } 5,25 \cdot 10^{-3} - 1 = 1,2798$$

Considerando a temperatura da literatura: $\omega = 0,2185$

C.3. Método de Raam Somayajulu

Usando as fórmulas apresentadas:

$$F_t = a_t + b_t N_t - b_t^2 N_t^2 \dots\dots\dots (b.3.1)$$

As constantes são $a_t = 0,567$ e $b_t = 0,02$

$$F_t = 0,567 + 0,02 (11,918) - (0,02)^2 (11.918)^2 = 0,7485$$

** Cálculo da Temperatura Crítica: (Tc)*

$$\text{Se: } F_t = T_b/T_c \text{ então } T_c = T_b/F_t = 628,2/0,7485 = 839,23 \text{ K}$$

Da equação (b.3.2):

$$G_t = a_t + b_t.N_t \dots\dots\dots (b.3.2)$$

As constantes são $a_t = 1,242$ e $b_t = 0,138$

$$G_t = 1,242 + 0,138 (11,918) = 2,8867$$

$$G_t = T_b/(T_c-T_b)$$

$$T_c = T_b/G_t + T_b = 628,2/2,8867 + 628,2 = 845,82 \text{ K}$$

** Cálculo da Pressão Crítica: (Pc)*

$$G_p = a_p + b_p. N_p \dots\dots\dots (b.3.3)$$

na qual a_p e b_p são 0,339 e 0,226, respectivamente.

$$G_p = 0,339 + 0,226 (9,258) = 2,4313$$

$$G_p = (M/P_c)^{1/2}$$

$$P_c = M/G_p^2 = 194,2/(2,4313)^2 = 32,85 \text{ bar}$$

** Cálculo do fator acêntrico (ω):*

$$\omega = -\log (P^{vap}/P_c)_{T/T_c=0,7} -1$$

$$\text{Se } T = T_c.T_r = 845,82 (0,7) = 592,074 \text{ K}$$

$$\log P^{vap} \text{ (Pa)} = -5781/T + 15,031$$

$$P^{vap} = 1,84934 \text{ bar}$$

$$\omega = -\log (1,84934 / 32,85) -1 = 0,2495$$

C.4. Método de Constantinou & Gani

As expressões para encontrar as propriedades críticas são:

$$f(x) = \sum_i N_i C_i + W \sum_i M_j D_j \dots\dots\dots (b.4.1)$$

Na função, o primeiro termo é de primeira ordem e o outro de segunda ordem.

** Cálculo da Temperatura Crítica: (Tc)*

$$\exp\left(\frac{T_c}{t_{co}}\right) = \sum_i N_i t_{c1i} + \sum_j M_j t_{c2j} \dots\dots\dots (b.4.2)$$

$$T_c = 840 \text{ K}$$

** Cálculo da Pressão Crítica: (Pc)*

$$(P_c - p_{c1})^{-0,5} - p_{c2} = \sum_i N_i p_{c1i} + \sum_j M_j p_{c2j} \dots\dots\dots (b.4.3)$$

$$P_c = 39,224 \text{ bar}$$

** Cálculo do Volume Crítico: (Vc)*

$$V_c - v_{co} = \sum_i N_i v_{c1i} + \sum_j M_j v_{c2j} \dots\dots\dots (b.4.4)$$

** Cálculo da Temperatura de Ebulição: (T_b)*

$$\exp\left(\frac{T_b}{t_{bo}}\right) = \sum_i N_i t_{bi} + \sum_j M_j t_{bj} \dots\dots\dots (b.4.5)$$

T_b = 622 K

Tabela C.4. Valores dos Parâmetros Ajustáveis

Parâmetro Ajustável (Constantes Universais)	Valor
• t _{co}	181,128 K
• p _{c1}	1,3705 bar
• p _{c2}	0,100220 bar ^{-0,5}
• v _{co}	-0,004350 m ³ /kmol
• t _{bo}	204,359 K

** Cálculo do fator acêntrico:*

$\omega = -\log (P^{vap}/P_c)_{T/T_c=0,7} -1$

Se T = T_c.Tr = 840 (0,7) = 588 K

log P^{vap} (Pa) = -5781/T + 15,031

P^{vap} = 1,5826 bar

$\omega = -\log (1,5826 / 39,224) -1$

$\omega = 0,3942$

APÊNDICE D

USO DE DIFERENTES REGRAS DE MISTURA NO SISTEMA MODELO:
CAFEÍNA PURA/CO₂ SUPERCRÍTICO

D.1. Regra de Mistura de van der Waals

D.1.1. Para a isoterma a 313 K

Método	k_{ij}	erro (%)
i. Joback	-0,274	18,4
ii. Joback*	-0,036	20,9
iii. Twu	-0,822	4,0
iv. Somayajulu	-0,186	9,5
v. Constantinou & Gani	-0,161	14,2

* Levando em consideração T_b encontrada na literatura.

D.1.2. A 323 K

Método	k_{ij}	erro (%)
i. Joback	-0,285	28,0
ii. Joback*	-0,053	30,0
iii. Twu	-0,806	14,5
iv. Somayajulu	-0,192	20,2
v. Constantinou & Gani	-0,170	24,4

D.1.3. A 343 K

Método	k_{ij}	erro (%)
i. Joback	-0,321	29,2
ii. Joback*	-0,098	31,2
iii. Twu	-0,789	15,2
iv. Somayajulu	-0,215	21,3
v. Constantinou & Gani	-0,201	25,6

D.2. Regra de Mistura de Panagiotopoulos & Reid

D.2.1. Para a isoterma a 313 K

Método	k_{ij}	k_{ji}	erro (%)
i. Joback	0,54	-0,274	17,1
ii. Joback*	0,30	-0,037	19,3
iii. Twu	-0,44	-0,822	4,0
iv. Somayajulu	0,38	-0,186	9,1
v. Constantinou & Gani	0,56	-0,161	13,3

D.2.2. Temperatura a 323 K

Método	k_{ij}	k_{ji}	erro (%)
i. Joback	0,30	-0,284	26,6
ii. Joback*	0,99	-0,054	28,2
iii. Twu	-0,44	-0,807	14,2
iv. Somayajulu	0,26	-0,192	19,4
v. Constantinou & Gani	0,08	-0,169	23,4

D.2.3. Para 343 K

Método	k_{ij}	k_{ji}	erro (%)
i. Joback	0,4	-0,321	26,9
ii. Joback*	1	-0,1	28,4
iii. Twu	1	-0,789	14,3
iv. Somayajulu	0,26	-0,214	19,8
v. Constantinou & Gani	0,52	-0,201	23,7

D.3. Regra de Mistura de Mohamed & Holder

D.3.1. Para a isoterma a 313 K

Método	k_{ij}	η_{ij}	erro (%)
i. Joback	-0,625	41,805	1,25
ii. Joback*	-0,357	38,006	1,20
iii. Twu	-0,946	15,378	1,73
iv. Somayajulu	-0,367	21,924	1,49
v. Constantinou & Gani	-0,412	30,176	1,36

D.3.2. A 323 K

Método	k_{ij}	η_{ij}	erro (%)
i. Joback	-0,701	53,31	7,99
ii. Joback*	-0,427	47,72	7,92
iii. Twu	-1,0	25,56	8,93
iv. Somayajulu	-0,439	32,25	8,35
v. Constantinou & Gani	-0,480	39,99	8,17

D.3.3. A 343 K

Método	k_{ij}	η_{ij}	erro (%)
i. Joback	-0,705	58,461	6,25
ii. Joback*	-0,447	52,754	6,19
iii. Twu	-0,999	33,516	6,77
iv. Somayajulu	-0,453	37,004	6,41
v. Constantinou & Gani	-0,495	45,189	6,32

D.4. Comparação dos Erros Quadráticos nas Diferentes Isotermas

D.4.1. A 313 K:

Método	Erro (%) van der Waals	Erro (%) Panagiotopoulos & Reid	Erro (%) Mohamed & Holder
i. Joback	18,4	17,1	1,25
ii. Joback*	20,9	19,3	1,20
iii. Twu	4,0	3,9	1,73
iv. Somayajulu	9,5	9,1	1,49
v. Constantinou & Gani	14,2	13,3	1,36

D.4.2. A 323 K:

Método	Erro (%) van der Waals	Erro (%) Panagiotopoulos & Reid	Erro (%) Mohamed & Holder
i. Joback	28,0	26,6	7,99
ii. Joback*	30,0	28,2	7,92
iii. Twu	14,5	14,2	8,93
iv. Somayajulu	20,2	19,4	8,35
v. Constantinou & Gani	24,4	23,4	8,17

D.4.3. A 343 K:

Método	Erro (%) van der Waals	Erro (%) Panagiotopoulos & Reid	Erro (%) Mohamed & Holder
i. Joback	29,2	26,9	6,25
ii. Joback*	31,2	28,4	6,19
iii. Twu	15,2	14,3	6,77
iv. Somayajulu	21,3	19,8	6,41
v. Constantinou & Gani	25,6	23,7	6,32

APÊNDICE E

SOLUBILIDADE DO SISTEMA MODELO BINÁRIO UTILIZANDO AS
DIFERENTES PROPRIEDADES CRÍTICAS ESTIMADAS

E.1. Para a isoterma a 313 K

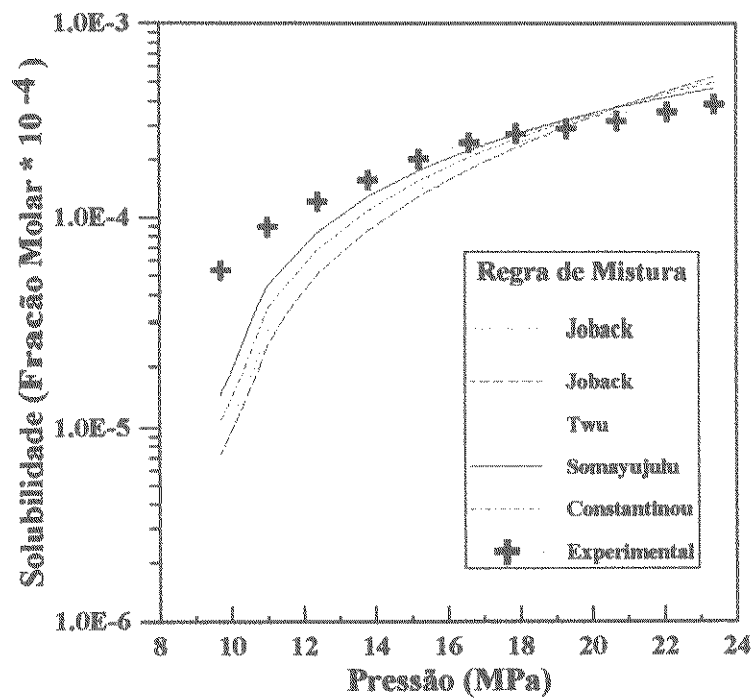


Figura E.1.1. Usando a Regra de van der Waals a 313 K.

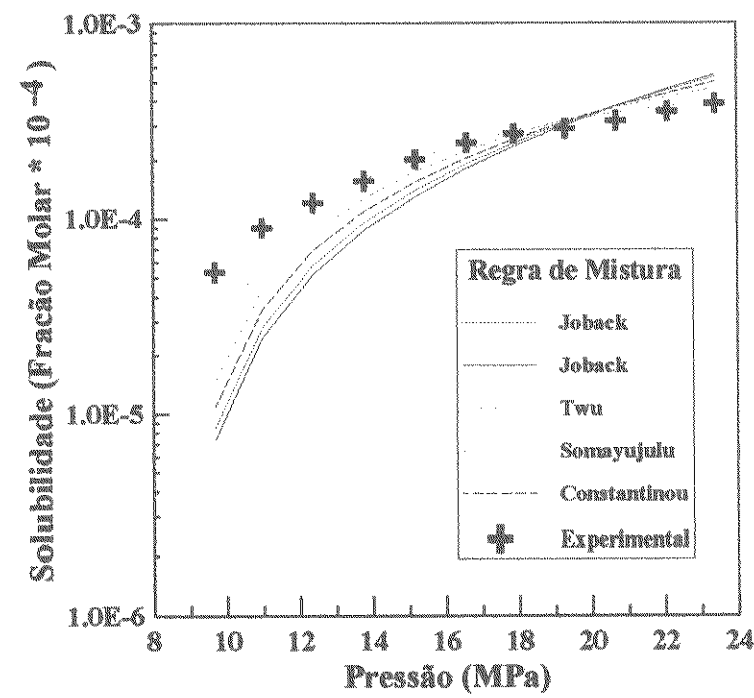


Figura E.1.2. Com a Regra de Panagiotopoulos & Reid a 313 K.

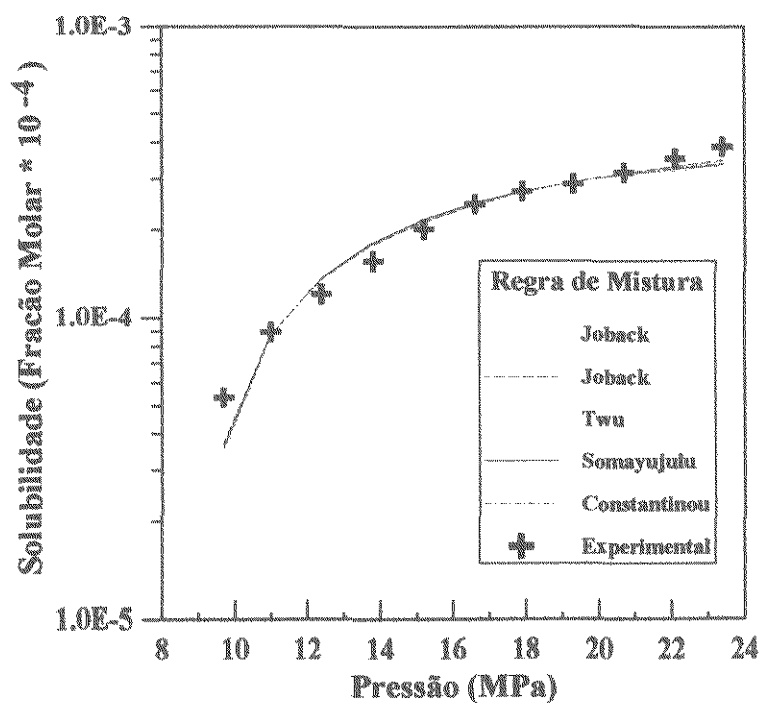


Figura E.1.3. Usando a Regra de Mohamed & Holder a 313 K.

E.2. Para a isoterma a 323 K

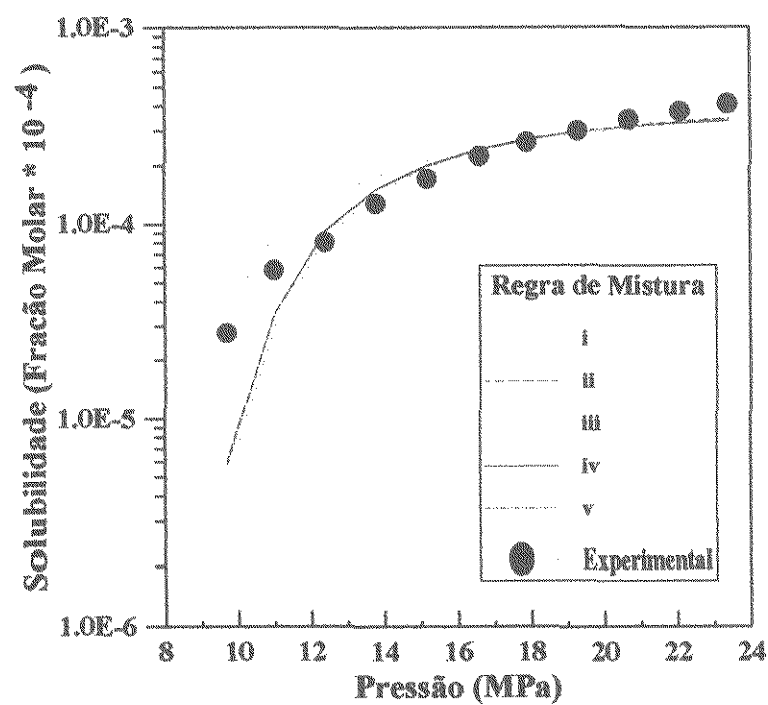


Figura E.2.1. Usando a Regra de Mohamed & Holder a 323 K.

E.3. Para a isoterma a 343 K

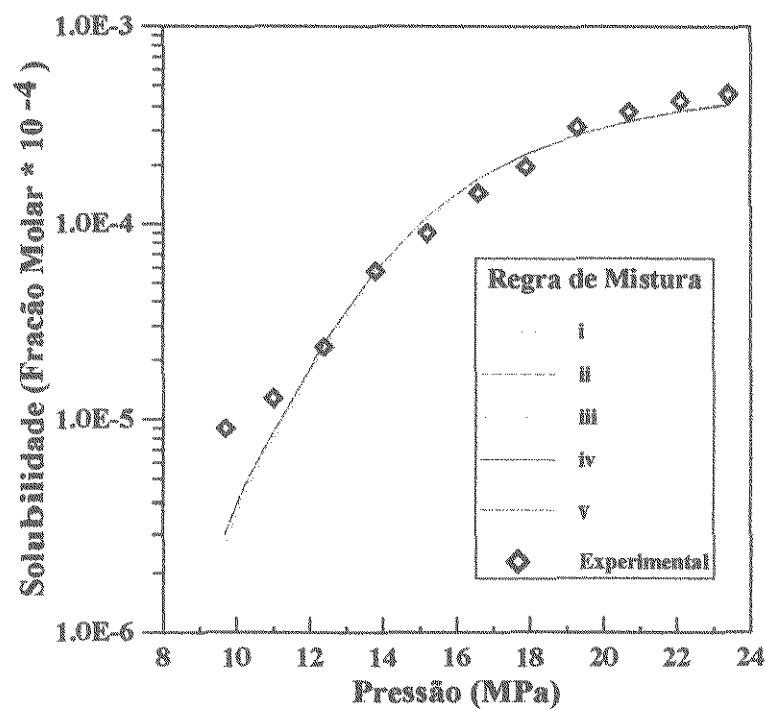


Figura E.3.1. Usando a Regra de Mohamed & Holder a 343 K.

APÊNDICE F

USO DE DIFERENTES PROPRIEDADES CRÍTICAS ESTIMADAS E REGRAS DE MISTURAS NO SISTEMA CAFEÍNA PURA/CO₂ SC

F.1. Utilizando a Regra de Mistura de Mohamed & Holder

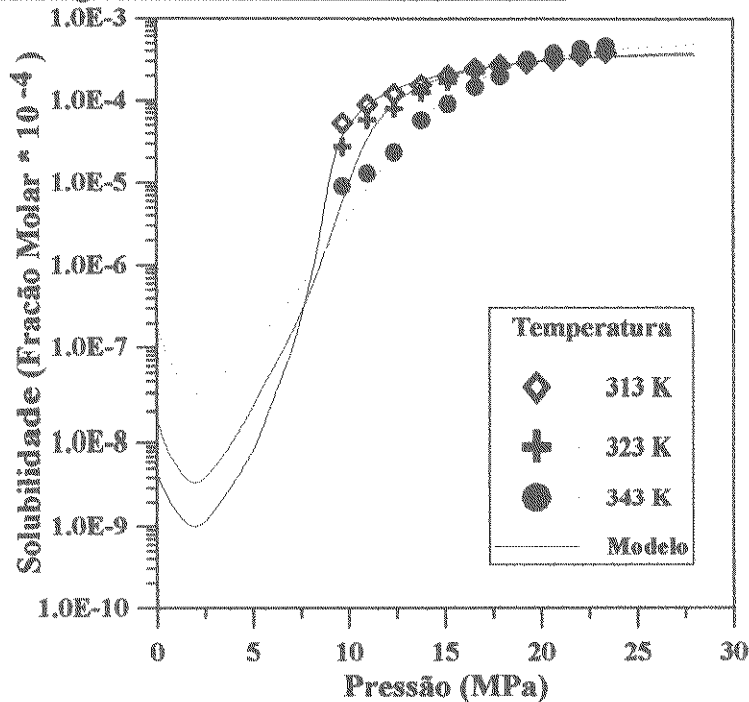


Figura F.1.1. Solubilidade da Cafeína Pura no CO₂ SC Utilizando as Propriedades Calculadas pelo Método de Joback.

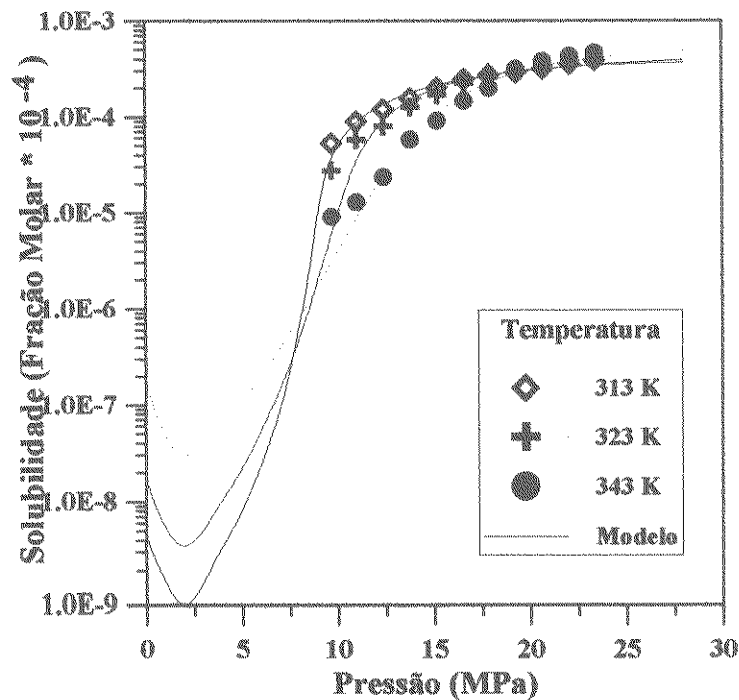


Figura F.1.2. Solubilidade da Cafeína Pura no CO₂ SC Utilizando as Propriedades Calculadas pelo Método de Joback*.

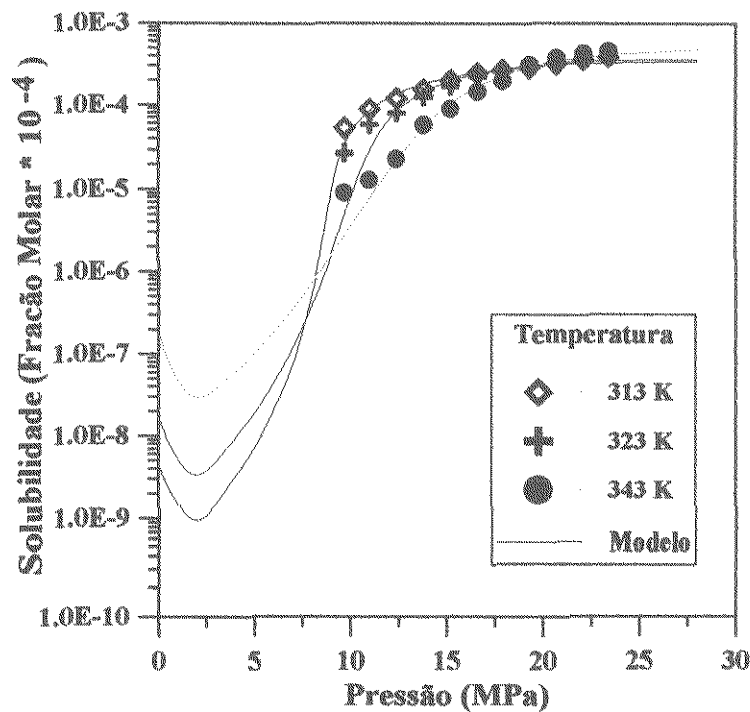


Figura F.1.3. Solubilidade da Cafeína Pura no CO₂ SC Utilizando as Propriedades Calculadas pelo Método de Twu.

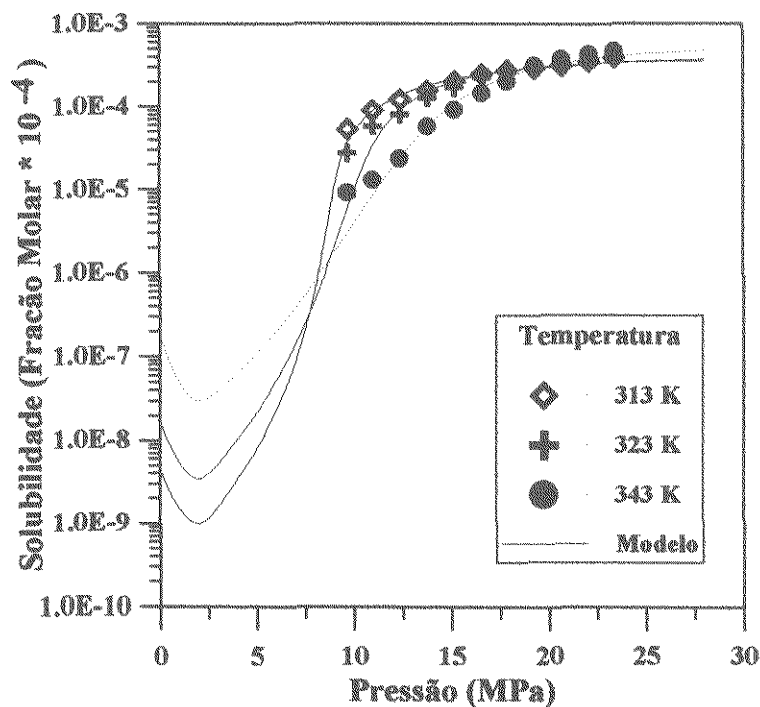


Figura F.1.4. Solubilidade da Cafeína Pura no CO₂ SC Utilizando as Propriedades Calculadas pelo Método de Constantinou & Gani.

F.2. Utilizando a Regra de Mistura de Panagiotopoulos & Reid

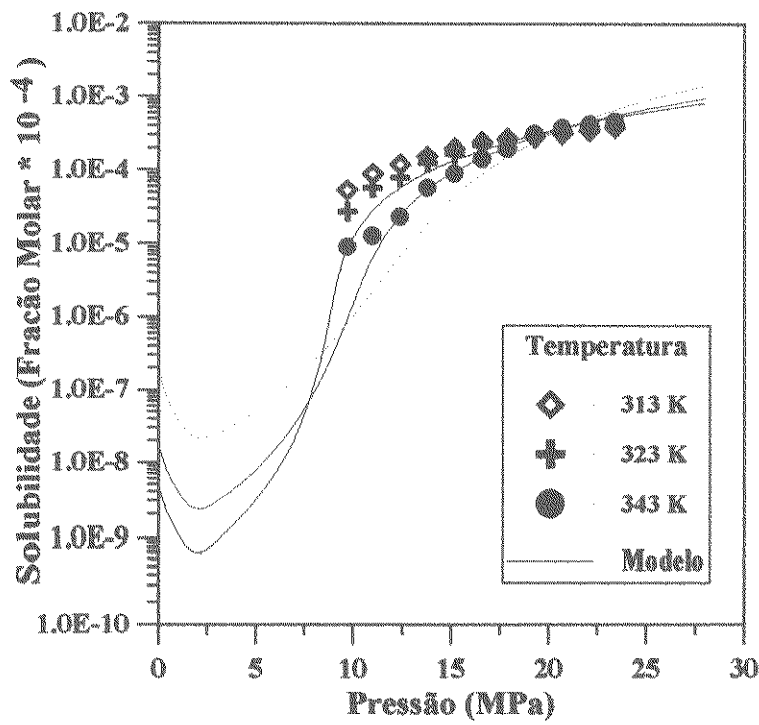


Figura F.2.1. Solubilidade da Cafeína Pura no CO₂ SC Utilizando as Propriedades Calculadas pelo Método de Joback.

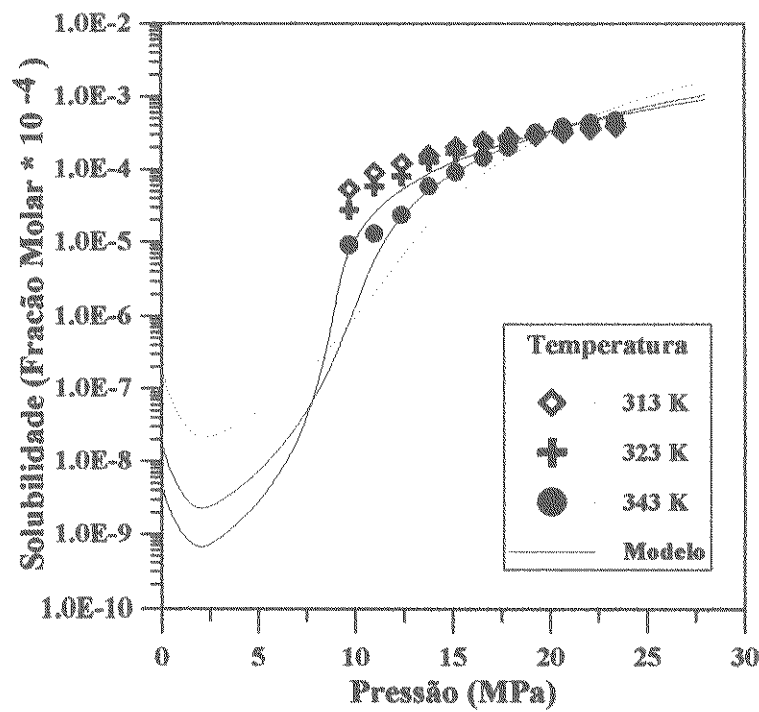


Figura F.2.2. Solubilidade da Cafeína Pura no CO₂ SC Utilizando as Propriedades Calculadas pelo Método de Joback*.

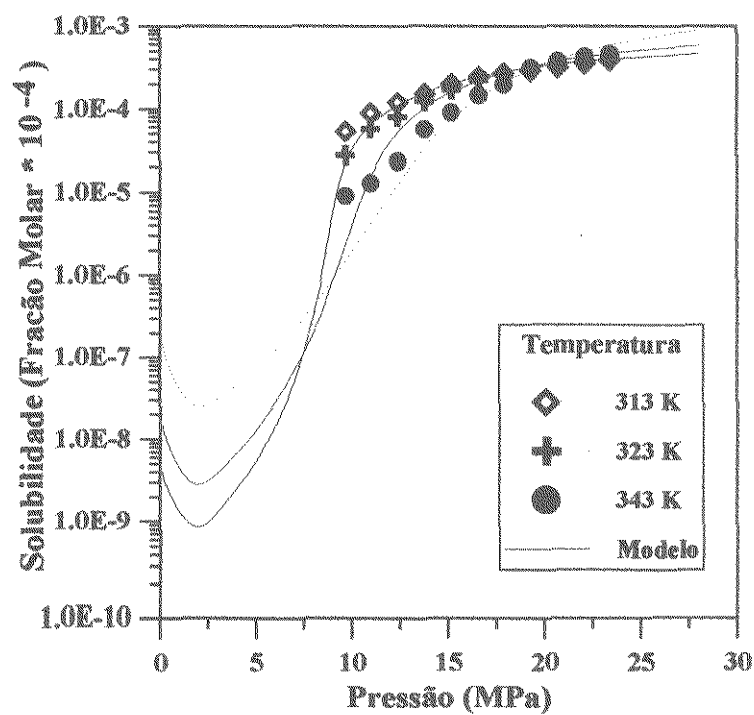


Figura F.2.3. Solubilidade da Cafeína Pura no CO₂ SC Utilizando as Propriedades Calculadas pelo Método de Twu.

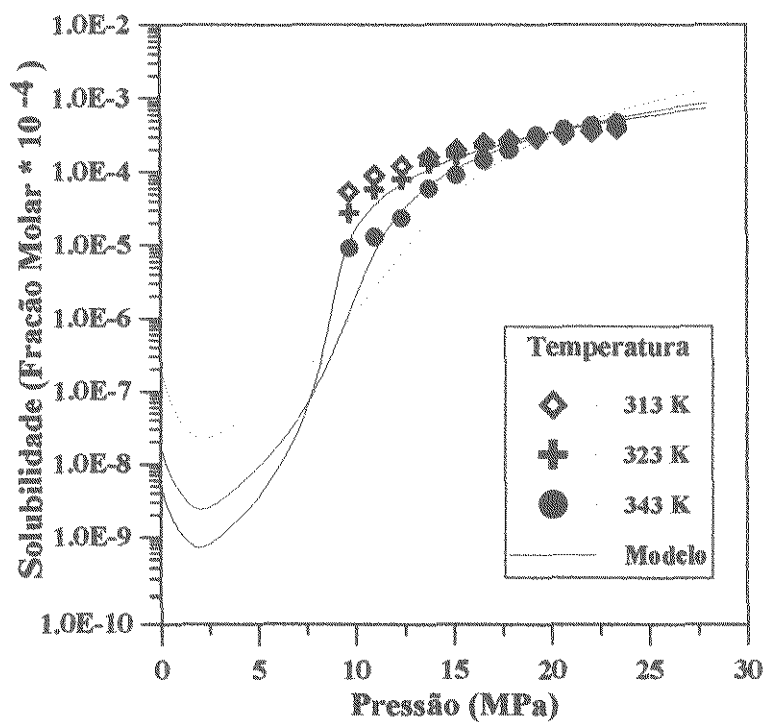


Figura F.2.4. Solubilidade da Cafeína Pura no CO₂ SC Utilizando as Propriedades Calculadas pelo Método de Constantinou & Gani.

F.3. Utilizando a Regra de Mistura de van der Waals

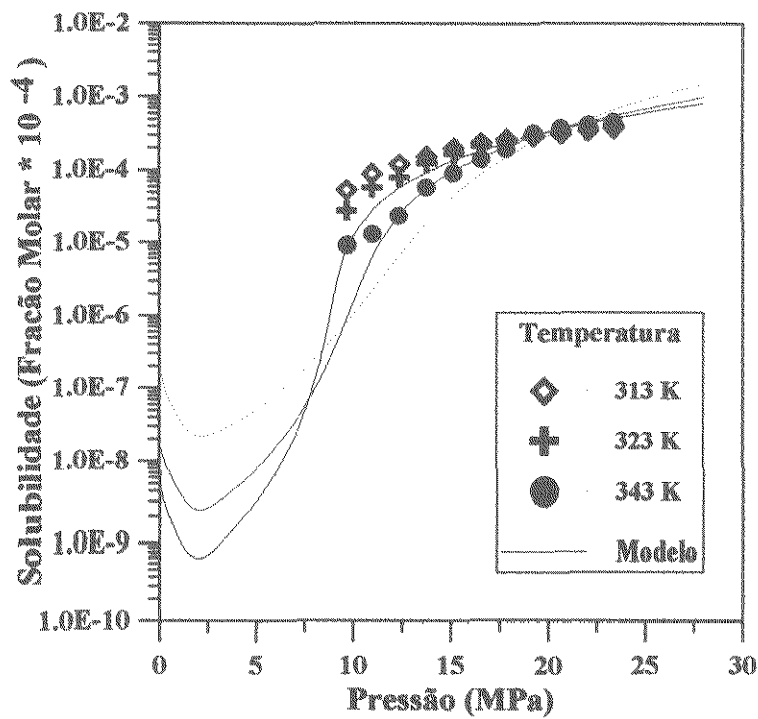


Figura F.3.1. Solubilidade da Cafeína Pura no CO₂ SC Utilizando as Propriedades Calculadas pelo Método de Joback*.

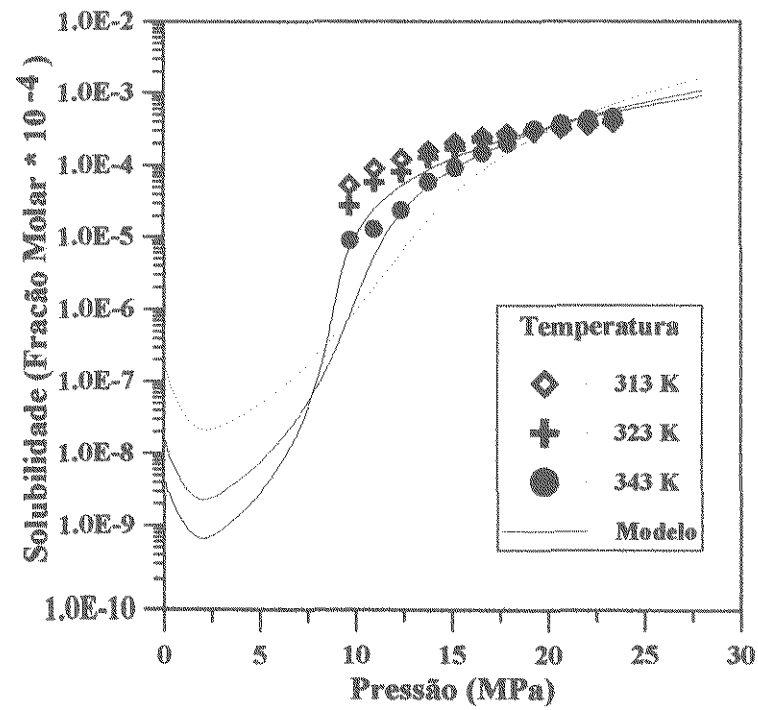


Figura F.3.2. Solubilidade da Cafeína Pura no CO₂ SC Utilizando as Propriedades Calculadas pelo Método de Joback.

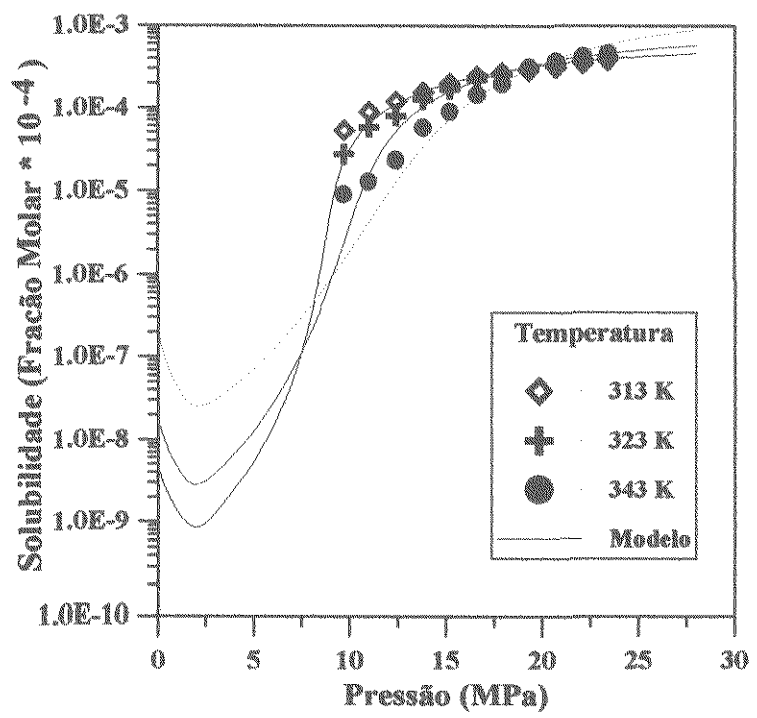


Figura F.3.3. Solubilidade da Cafeína Pura no CO₂ SC Utilizando as Propriedades Calculadas pelo Método de Twu.

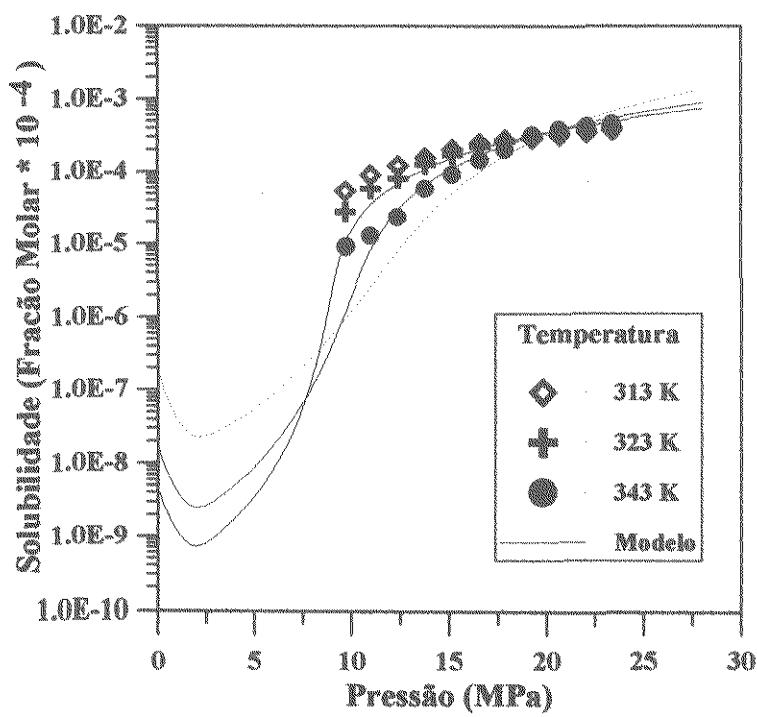


Figura F.3.4. Solubilidade da Cafeína Pura no CO₂ SC Utilizando as Propriedades Calculadas pelo Método de Constantinou & Gani.