

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

NATHÁLIA DE MOURA BRASIL

**EXTRAÇÃO E ANÁLISE DA CAFEÍNA PRESENTES EM DIFERENTES
AMOSTRAS E RESÍDUOS DE CAFÉ, CHÁ E ERVA-MATE**

**Bagé
2022**

NATHÁLIA DE MOURA BRASIL

**EXTRAÇÃO E DA CAFEÍNA PRESENTES EM DIFERENTES AMOSTRAS E
RESÍDUOS DE CAFÉ, CHÁ E ERVA-MATE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Meth Morgenbesser

Coorientador: Prof. Dr. Udo Eckard Sinks

**Bagé
2022**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

B823e Brasil, Nathália de Moura

Extração e análise da cafeína extraída de diferentes amostras e resíduos de café, chá e erva-mate / Nathália de Moura Brasil.

50 p.

Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)-- Universidade Federal do Pampa, ENGENHARIA QUÍMICA, 2022.

"Orientação: Sergio Meth Morgenbesser".

1. Cafeína. 2. Coffea spp. 3. Camellia sinensis. 4. Ilex paraguariensis. 5. Extração Soxhlet. I. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Pampa

NATHÁLIA DE MOURA BRASIL

**EXTRAÇÃO E ANÁLISE DA CAFEÍNA PRESENTES EM DIFERENTES AMOSTRAS E
RESÍDUOS DE CAFÉ, CHÁ E ERVA-MATE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em 25 de março de 2022.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Sergio Meth Morgenbesser
Orientador
UNIPAMPA

Prof. Dr. Udo Eckard Sinks
Co-orientador

UNIPAMPA

Prof. Dr. Edson Abel dos Santos Chiamonte

UNIPAMPA



Assinado eletronicamente por **SERGIO METH MORGENBESSER, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 26/03/2022, às 16:10, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **EDSON ABEL DOS SANTOS CHIARAMONTE, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 26/03/2022, às 18:45, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **UDO ECKARD SINKS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 28/03/2022, às 09:31, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0763672** e o código CRC **4A17AB7E**.

Referência: Processo nº 23100.004128/2022-33 SEI nº 0763672

AGRADECIMENTO

A minha estrelinha, minha avó Eliane Terezinha Holzschuh de Moura, pelo incentivo, pois sem ela está jornada não teria acontecido.

A minha avó Dalva Picaz Belles Brasil, por toda ajuda e carinho ao longo destes anos.

Aos meus pais Ancelmo Belles Brasil e Michele Holzschuh de Moura, por toda assistência, incentivo, e paciência ao longo destes anos.

Ao meu irmão, Diogo de Moura Brasil, pela parceria, por todas as conversas e apoio.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Sérgio Sergio Meth Morgenbesser e Prof. Dr. Udo Eckard Sinks, por toda ajuda e orientação.

Aos meus amigos, Gabriela, Rodolfo, Bruna, Luiza Maria e Luiza Kauane, pelas parceria ao longo desses anos, conversas, incentivos e amizade, com certeza vocês tornaram esta jornada muito mais fácil e agradável.

.

RESUMO

As bebidas estimulantes, são consumidas regularmente por bilhões de pessoas, devido principalmente a suas propriedades e benefícios causados ao organismo. A cafeína é um composto de grande interesse industrial, podendo ser utilizado em diversos setores industriais, como nas indústrias de alimentos, cosméticos e farmacêutica, estando presente em mais de 63 espécies de plantas, como o café (*Coffea spp*), o chá (*Camellia sinensis*) e o mate (*Ilex paraguariensis*). Em razão da grande demanda por estas bebidas, são gerados anualmente toneladas de resíduos, que são descartados sem nenhuma aplicação, desprezando os compostos que ainda estão presentes, e prejudicando o meio ambiente. Como uma forma de reaproveitamento destes resíduos, e devido ao crescente estudo e interesse do mercado pela extração de cafeína a partir de produtos naturais, o presente trabalho confirmou a presença de cafeína nos resíduos de café, chá e erva mate, através das análises dos espectros de ultravioleta visível e infravermelho, mostrando a viabilidade da extração contínua sólido-líquido da cafeína, e que estes resíduos podem ser recolhidos para extração, e posterior aplicação deste composto, agregando valor e dando um novo destino aos resíduos.

Palavras-Chave: Cafeína. *Coffea spp*. *Camellia sinensis*. *Ilex paraguariensis*. Extração Soxhlet.

ABSTRACT

Stimulant drinks are regularly consumed by billions of people, mainly due to their properties and benefits to the body. It is a compound of great industrial interest and can be used in several industrial sectors, such as food, cosmetics and pharmaceutical industries, being present in more than 63 species of plants, such as coffee (*Coffea spp*), tea (*Camellia sinensis*) and mate (*Ilex paraguariensis*). Although of the great demand for these beverages, tons of waste are generated every year, which are discarded without any application, disregarding the compounds who still present and harming the environment. As a way of reusing these residues, and due to the growing study and market interest in the extraction of caffeine from natural products, the present work aims to verify the viability of its treatment and use, through the continuous solid-liquid extraction of caffeine from different samples of coffee, tea and mate (herb), followed by their characterization and analysis.

Keywords: Caffeine. *Coffea spp*. *Camellia sinensis*. *Ilex paraguariensis*. Soxhlet Extraction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Cafeeiro.....	15
Figura 2 – Produtividade de café total no Brasil	18
Figura 3 – Processo de produção do café	19
Figura 4 – Borra de café	20
Figura 5 – Flor e folhas da <i>Camellia sinensis</i> (L.).....	21
Figura 6 – Fluxograma do processamento do chá preto.....	23
Figura 7 - Principais chás derivados da <i>Camellia sinensis</i>	24
Figura 8 – Árvore <i>Ilex paraguarienses</i> St. Hill. (erva-mate).....	25
Figura 9 – Evolução da área de produção de erva-mate no Brasil, 2014 - 2019.....	27
Figura 10 - Fluxograma do processo de beneficiamento e industrialização da erva-mate....	28
Figura 11 - Estrutura molecular da cafeína	29
Figura 12 – Equipamento Soxhlet convencional.....	32
Figura 13 - Fluxograma geral da metodologia utilizada no trabalho	36
Figura 14 – Métodos de sublimação adotados durante o processo de sublimação das amostras	37
Figura 15 – Amostras de cafeína extraídas de café (1.A), resíduo de café (1.B), chá-preto (2.A), resíduo de chá-preto (2.B), erva-mate (3.A) e resíduo de erva-mate (3.B)	39
Figura 16 – Curva de absorbância de cafeína nas amostras café $\lambda=275$ nm	40
Figura 17 – Curva de absorbância de cafeína nas amostras de chá preto $\lambda=275$ nm.....	40
Figura 18 – Curva de absorbância de cafeína nas amostras de erva-mate $\lambda=275$ nm	41
Figura 19 – Espectros de IV das amostras de cafeína extraídas dos resíduos do café, chá-preto e erva-mate	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IV – Radiação Infravermelho

H₂O – Água

KBr – Brometo de cálcio

NaOH – Hidróxido de Sódio

Na₂SO₄ – Sulfato de Sódio

UV-Vis – Radiação Ultravioleta visível

λ – Comprimento de onda

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO DE LITERATURA	15
3.1 CAFÉ.....	15
3.1.1 ORIGEM DO CAFÉ	16
3.1.2 CAFÉ NO BRASIL	17
3.1.3 CULTIVO E PROCESSO DE PRODUÇÃO.....	18
3.1.4 APLICAÇÕES DOS RESÍDUOS GERADOS PELA INDÚSTRIA CAFEIEIRA... 	19
3.2 CHÁ-PRETO	20
3.2.1 ORIGEM DO CHÁ PRETO	21
3.2.2 CHÁ NO BRASIL	22
3.2.3 CULTIVO E PROCESSO DE PRODUÇÃO.....	22
3.2.4 APLICAÇÕES DOS RESÍDUOS GERADOS PELA INDÚSTRIA DE CHÁ	24
3.3 ERVA-MATE.....	24
3.3.1 ORIGEM DA ERVA-MATE.....	25
3.3.2 ERVA-MATE NO BRASIL.....	26
3.3.3 CULTIVO E PROCESSO DE PRODUÇÃO.....	27
3.3.4 APLICAÇÕES DOS RESÍDUOS GERADOS PELA INDÚSTRIA ERVATEIRA..	28
3.4 CAFEÍNA	29
3.4.1 EXTRAÇÃO DA CAFEÍNA.....	30
4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	31
4.1 EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO	31
4.1.1 EXTRAÇÃO POR SOXHLET	31
4.2 EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE E CRISTALIZAÇÃO DA AMOSTRA	32
4.3 LAVAGEM COM NaOH E ÁGUA	32
4.4 PURIFICAÇÃO POR SUBLIMAÇÃO	33
4.5 ANÁLISE DA CAFEÍNA.....	33
4.5.1 ESPECTROSCOPIA.....	33

4.5.2 ESPECTROSCOPIA UV-vis.....	34
4.5.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	34
5 MATERIAIS E MÉTODOS	35
5.1 MATERIAIS	35
5.2 METODOLOGIA.....	35
5.2.1 EXTRAÇÃO DA CAFEÍNA POR SOXHLET.....	36
5.2.2 LAVAGEM COM NaOH E H₂O	36
5.2.3 EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE.....	36
5.2.4 PURIFICAÇÃO DA AMOSTRA POR SUBLIMAÇÃO.....	37
5.2.5 ANÁLISE DA CAFEÍNA POR ESPECTROSCOPIA	37
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
6.1 EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DA CAFEÍNA	39
6.2 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-Vis).....	40
6.3 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO	41
7 CONCLUSÃO.....	43
8 REFERÊNCIAS.....	44

1 INTRODUÇÃO

Considerado como uma das bebidas mais consumidas, o café é a commodity alimentar mais importante no mundo, sendo o Brasil seu maior produtor mundial, e o segundo país que mais consome a bebida (DURÁN *et al*, 2017). Assim como o café, o Brasil também é o maior produtor de erva-mate, produto de grande importância econômica e sócio-cultural para a região sul do país, vinculado à cultura da região, que possui o hábito de consumir o chimarrão e o tererê. E o chá preparado a partir das folhas de *Camellia sinensis*, consumido no mundo todo, está ganhando cada vez mais atenção e incentivos, surgindo como alternativa para substituir outras bebidas menos nutritivas.

Estas três bebidas, apresentam em sua composição a cafeína, afamada por suas propriedades estimulantes ao sistema nervoso central e cardíaco, podendo ser encontrada em mais de 63 espécies de plantas, tendo como principais fontes o café (*Coffea spp*), o chá (*Camellia sinensis*), o guaraná (*Paullinia cupana*), o mate (*Ilex paraguariensis*), a noz de cola (*Cola vera*) e o cacau (*Theobroma cacao*) (MENDES; GALACHO, 2012).

A cafeína é um composto de interesse para diversos setores industriais, como alimentício, fármaco e cosmético, devido a suas propriedades de caráter estimulante que contribui na redução de algumas fadigas musculares, no aumento da concentração e melhoria no rendimento em atividades físicas, além de ser um estimulante diurético e possuir características promissoras para aplicação em cosméticos (BURKE, 2008).

Apesar de ser possível sua obtenção de forma sintética, em geral, a cafeína é extraída a partir do pó de sementes, folhas e restolhos, utilizando solventes orgânicos imiscíveis em água. Já para sua quantificação, há diversos métodos que podem ser aplicados, sendo a gravimetria o método mais antigo adotado para análise de produtos alimentícios.

A espectroscopia UV-VIS é um método analítico de determinação da cafeína, conduzida com base na análise da absorvância no comprimento de onda na faixa de 271 à 275 nm (HOLIDAY, 1930).

Como consequência do alto consumo destas bebidas que possuem cafeína, são geradas grandes quantidades de resíduos, que acabam sendo descartados em lixões e aterros sanitários, sem nenhuma aplicação, prejudicando o meio ambiente, pois em elevadas concentrações este alcalóide acaba se tornando tóxico para plantas e microrganismos presentes no solo, além de ser antinutritivos aos animais. Em vista disto, e conhecendo as propriedades que ainda existentes nestes resíduos, este trabalho objetiva realizar extração e quantificação da cafeína,

presente em diferentes amostras de café, erva-mate e chá preto, além de analisar a possibilidade de coleta e reaproveitamento deste composto.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho possui como objetivo analisar a possibilidade de reaproveitamento de resíduos, que possuem a cafeína em sua composição, através da extração contínua de cafeína de diferentes amostras de café, chá preto e erva-mate, seguido da análise deste composto.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a extração contínua sólido-líquido da cafeína através do extrator de Soxhlet;
- Avaliar os teores de cafeína presentes em diferentes amostras de café, chá preto e erva-mate;
- Verificar o potencial tecnológico de reaproveitamento destes resíduos;
- Mostrar a viabilidade do tratamento e uso deste resíduo, tendo em vista a importância do aproveitamento de resíduos e suas potencialidades, uma vez que este ainda apresenta diversos compostos que podem ser utilizados;

3 REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo apresenta a revisão bibliográfica, abordando temas importantes para a compreensão do trabalho proposto.

3.1 CAFÉ

Considerado como uma das bebidas mais complexas devido a sua química, o café possui inúmeros compostos químicos em seus grãos, que passam por várias transformações ao longo do processamento do grão e da extração do café, dando origem a diversas estruturas complexas encontradas em uma xícara de café (ROTHFOS, 1980).

Figura 1 – Cafeeiro



Fonte: VENTURA *et al*, 2007

Pertencente à família *Rubiaceae*, a planta do café possui mais de 100 espécies, sendo a maioria delas arbustos tropicais. As duas principais espécies mais cultivadas e de importância econômica são a *Coffea arabica* (arábica) e a *Coffea canephora* (robusta ou conilon). A primeira possui aroma mais intenso e sabores mais diversificados, gerando cafés de melhor qualidade. Já a segunda espécie, é a mais utilizada na indústria de cafés solúveis, porém não apresentam variações de sabores nem são refinados como a espécie arábica (BLANK 1991).

Apesar de ser o maior produtor e exportador do mundo, o Brasil é conhecido no mercado internacional por produzir grandes quantidades de cafés comuns. Já países como Colômbia, Guatemala, Costa Rica e Quênia, são conhecidos por produzir e fornecer cafés de qualidade,

agregando valor ao seu produto (TOCI; FARAH, 2014). A qualidade do café depende de diversos fatores, como espécies/cultivares, origem geográfica, tipos dos grãos, colheita, processamento pós-colheita, torrefação e armazenamento.

3.1.1 ORIGEM DO CAFÉ

Existem diversas lendas e histórias que relatam a origem do café, dentre elas, a mais aceita é a de que por volta de 575 d.C., na Absínia, atual Etiópia, o pastor Kaldi, observou que suas cabras ficavam agitadas e com mais energia, após comerem os frutos amarelo avermelhados dos arbustos existentes em alguns campos de pastoreio. Intrigado, Kaldi relatou sobre o ocorrido a um monge da região, que resolveu aferir o poder do fruto, preparando uma infusão com as plantas e folhas, onde constatou seus efeitos estimulante após ingerir a bebida (ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012). Verdade ou não, segundo os registros históricos foi nesta época que a exploração do café começou a se difundir.

Apesar da inexistência de registros oficiais sobre a origem do café, sabe-se que esta planta é nativa da Etiópia, e que seguiu para a Arábia, onde foi cultivada em segredo, devido ao seu uso medicinal. Porém, este privilégio durou pouco tempo, e logo o café acabou chegando ao Egito e Turquia, até chegar a Europa, que foi responsável por difundir o consumo da bebida pelo mundo.

Os Etíopes, alimentavam-se da polpa do fruto macerada ou misturada em gordura animal, já as folhas eram mastigadas ou usadas para o preparo de chá, além da produção de um suco fermentado que se transformava em bebida alcoólica. Já os árabes dominaram rapidamente a técnica de plantio e preparo do café. Mas foi apenas no século XIV, que o processo de torrefação foi desenvolvido, e a bebida adquiriu forma e gosto conhecido.

Embora tenha origem africana, o cafeeiro teve seus primeiros arbustos cultivados dentro de monastérios islâmicos do Iêmen, no oeste da Arábia, por volta de 1250 e 1600, sua produção era restrita apenas para rituais religiosos, uma vez que o uso de bebidas alcoólicas e outras drogas estimulantes eram proibidas segundo o Alcorão. Com o passar do tempo e o desenvolvimento da política mercantilista, o café foi demonstrando seu grande potencial econômico, e finalmente entre os séculos XIV e XVI, ganhou escala comercial.

Foi em 1615 que o café conquistou a Europa, e o costume de tomar café foi disseminado, sendo associado a encontros sociais e músicas em Casas de café (SANTOS, 2010).

As primeiras plantações na América Latina surgiram em Porto Rico em 1736, e passados 20 anos o café já havia se tornado o principal produto de exportação do país, o que permanece até os dias atuais (GALACHO; MENDES, 2012).

3.1.2 CAFÉ NO BRASIL

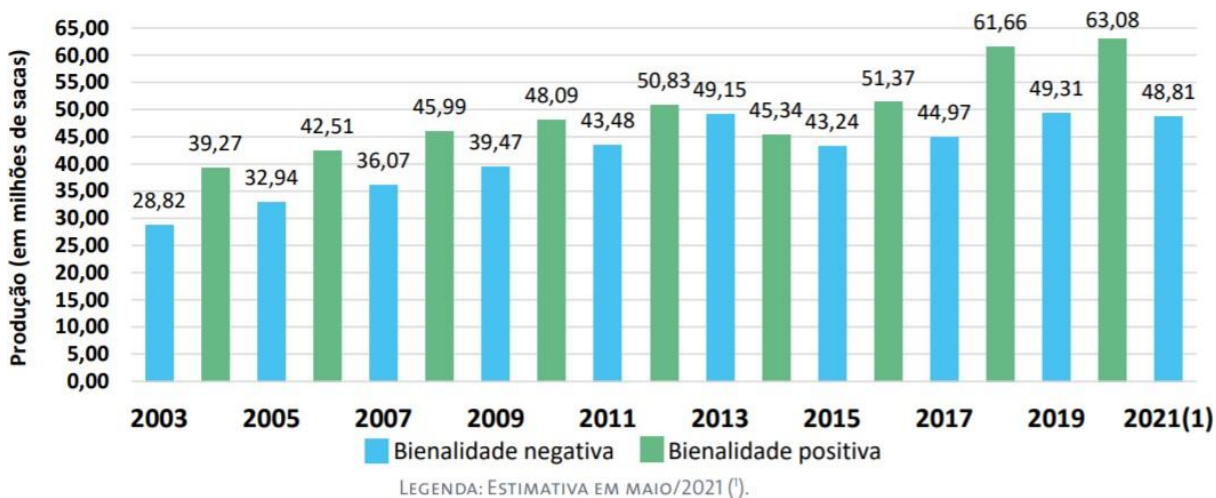
O café chegou ao Brasil em 1727, trazido por Francisco de Mello Palheta de sua visita a Guiana Francesa. Seu primeiro cultivo ocorreu em Belém – Pará e posteriormente no Maranhão, chegando ao Rio de Janeiro em 1760, onde expandiu-se pela encosta da Serra do Mar, até chegar ao Vale da Paraíba em 1780 (ORMOND; DE PAULA; FAVERET FILHO, 1999).

Durante três quartos de século, o café foi a grande riqueza do país, ocasionando uma aceleração no desenvolvimento do Brasil e sua inserção nas relações internacionais de comércio. A cultura do café, possibilitou o surgimento de cidades e centros urbanos por todo o interior do Estado de São Paulo, sul de Minas Gerais e norte do Paraná, além da construção de ferrovias, que permitiram o escoamento da produção, impulsionando o comércio de diversas mercadorias (ABIC,2009).

Segundo levantamento realizado pela Companhia Nacional de Abastecimento, em 2021 a safra brasileira de café indica uma produção de 48.807 mil sacas beneficiadas, uma redução de 22,6% em relação ao volume obtido no ano anterior. Essa redução em relação a produção, deve-se a bienalidade negativa que ocorre em grande parte das regiões produtoras de café. O ciclo bienal é uma característica do cafeeiro, que consiste na alternância de um ano com grande florada seguido por outro com florada menos intensa. Fora isso, outro fator que também influenciou nessa redução em relação a produção, foi as condições climáticas desfavoráveis no início do ciclo, principalmente com relação às chuvas, que ficaram abaixo do esperado em algumas regiões produtoras.

Para este ano, é estimado um rendimento em torno de 25 scs/ha, o que representa uma redução de 25,4% da produção, quando comparado com o ano anterior, que obteve um rendimento nacional de 33,5 scs/há.

Figura 2 - Produtividade de café total no Brasil



Fonte: Conab (2021)

3.1.3 CULTIVO E PROCESSO DE PRODUÇÃO

O cultivo do café tem início a partir de uma seleção criteriosa das sementes, que devem ser plantadas em solos bem drenados e mantidas em viveiros especiais, até estarem prontas para a colheita, que demora, em média, dois anos e meio. Durante este período de desenvolvimento, as plantas necessitam receber cuidados especiais, como irrigação, adubação e proteção contra pragas e ervas daninhas.

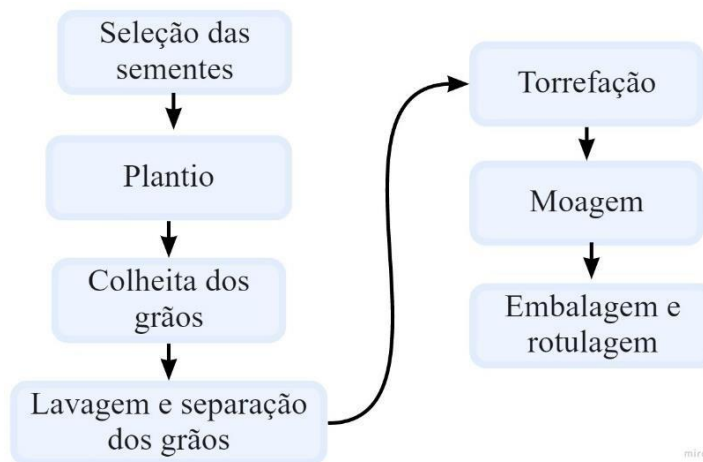
Florescidas entre os meses de setembro e novembro, são as flores brancas que dão origem aos grãos de café durante o período do verão brasileiro, que quando maduros atingem tons de vermelho e/ou amarelo, de acordo com a variedade da planta.

A colheita no Brasil ocorre de três formas: derriça, a dedo e mecânica. A primeira, é realizada com a inserção de um plástico embaixo da planta, tendo os grãos arrancados e dispostos sobre uma lona, impedindo o contato dos grãos com a terra, evitando este processo pode ocorrer de maneira mecanizada, com o auxílio de máquinas, ou manualmente. A colheita a dedo necessita de muita mão de obra, sendo realizada manualmente através da escolha dos grãos maduros, este procedimento tem sido pouco utilizado nas fazendas do país, por ser caro e demorado. Já a colheita mecânica, é realizada com o auxílio de máquinas que acumulam os grãos em sacas.

Após a colheita, os grãos passam pela lavagem e separação, tendo as impurezas e frutos verdes eliminados neste processo. Em seguida, ocorre o despulpamento, onde as cascas e polpas são retiradas do fruto, e então são encaminhados para o processo de fermentação, que retira toda a parte úmida, para posterior secagem das sementes. Esta secagem, acontece através de

secadores mecânicos, até o grão atingir um tom amarelado. Posteriormente, os grãos secos são levados para a torra, onde devem descansar por cerca de três horas afim de eliminar gás carbônico, e então estão prontos para pesagem e armazenamento, sendo enviados para o rolo mecânico, onde ocorrerá a moagem dos grãos até atingir a granulometria desejada, novamente deve-se deixar o grão descansar por três horas para liberação de mais gás carbônico, e então pode ser conduzido para a máquina responsável por separar o pó nas embalagens.

Figura 3 - Processo de produção do café



Fonte: Autora (2022)

3.1.4 APLICAÇÕES DOS RESÍDUOS GERADOS PELA INDÚSTRIA CAFFEIRA

A produção de café gera toneladas de resíduos por ano, que são desperdiçados e/ou descartados de forma inadequada. Baseado nisso, diversas ações vêm sendo estudadas em busca de alternativas de reaproveitamento desses resíduos.

Formada por diversas substâncias de interesse alimentício e industrial, a borra é o resíduo resultante da produção de café solúvel, com tamanho de partícula muito fino e alta umidade, carga orgânica e acidez, apresentando em sua composição polissacarídeos, oligossacarídeos, lipídeos, ácidos alifáticos, aminoácidos, proteínas, alcalóides, compostos fenólicos, minerais, lignina, melanoidinas e compostos voláteis.

Um dos principais problemas encontrados pela indústria de café é a disposição desses resíduos, que até o momento inclui descarga em esgoto ou aterros sanitários, incineração, alimentação do gado e utilização como enchimento e adsorvente em material termofixo (RAMALAKSHMI et al., 2009; MUSSATTO et al., 2011).

Figura 4 - Borra de café



Fonte: PAS (2020)

A utilização dos resíduos gerados pelas indústrias de café descafeinado, são uma boa alternativa para os setores que utilizam a cafeína em suas composições, como a indústria farmacêutica, de bebidas e refrigerantes. Martinez-Saez (*et al.* 2017), avaliou as características físico-químicas, estabilidade térmica e microbiológica dos resíduos, e utilizou a borra do café na formulação de biscoitos de padaria, que teve boa aceitação pelos consumidores por meio da análise sensorial. E Jung (*et al.* 2016) produziu carvão a partir da borra do café encapsulada em camadas de alginato de cálcio.

Os resíduos gerados pela indústria de café desempenham um papel fundamental no desenvolvimento de fontes renováveis de energia, através do uso de sua biomassa para a produção de energia limpa (LIMOUSY *et al.* 2013). Além disso, a borra de café pode ser utilizada para produção de biodiesel, já que cerca de 20% contém óleo bruto que, após processo de transesterificação em um solvente orgânico (etanol ou metanol), possibilita a produção de biocombustível de segunda geração – oriundo de biomassa (JANG *et al.* 2015; JENKINS *et al.* 2014).

Já Córdova (*et al.* 2013) e Fiol (*et al.* 2006), trataram a borra de café com ácido cítrico e estudaram a capacidade de absorção dos cátions metálicos Pb (II) e Cu (II) em meio aquoso, e encontraram que a capacidade máxima de absorção nas condições testadas foi de 0,77 e 1,53 mmol/g, respectivamente, indicando que o adsorvente é promissor na remoção de cátions metálicos comparado a outras fontes.

3.2 CHÁ-PRETO

A partir das folhas da planta *Camellia sinensis* (L.), é possível obter três chás que se diferem pelo processo de fabricação, sendo eles: fermentado (chá preto), não-fermentado

(verde) e o semifermentado (oolong). O chá preto é o resultado de uma série de transformações enzimáticas dos sucos presentes na folha (TANAKA; KOUNO, 2003).

Figura 5 - Flor e folhas da *Camellia sinensis* (L.)



Fonte: Camellia Sinensis: a mãe do verdadeiro e poderoso chá, 2020

É inquestionável que o chá preto possui popularidade mundial, mudou costumes, ganhou grandes admiradores e modificou economias, tanto por suas propriedades favoráveis a saúde, quanto por sua riqueza de aromas e sabores. O chá é consumido em todo o mundo, preparado a partir da infusão de folhas de *Camellia sinensis*, é uma fonte importante de cafeína (LIMA *et al*, 2009).

O processo de oxidação, é considerado um fator chave, quando se trata de qualidade. Além disso, a composição do chá pode variar de conforme a espécie da planta, local de cultivo, época, idade da folha, condições ambientais e práticas de horticultura (ASTILL *et al*, 2011).

3.2.1 ORIGEM DO CHÁ PRETO

Há diversas lendas e histórias sobre a origem do chá, acredita-se que seu surgimento ocorreu na China no ano de 2737 a.C. Segunda a mitologia chinesa o Imperador Shen Nong, estava descansando de uma longa caminhada em baixo de uma árvore. Enquanto descansava o Imperador tomava água fervida em uma tigela, onde caiu algumas folhas de *Camellia sinensis*, alterando assim a coloração do líquido. Ao se deparar com a bebida que possuía um aroma agradável, Shen Nong tomou o líquido e se surpreendeu como sabor agradável e em seguida sentiu-se revigorado. Encantado com a descoberta de uma nova bebida, o Imperador tornou o chá sua bebida preferida, difundindo-a por toda a China. (GRACINDO, 2013)

O chá preto surgiu durante a dinastia Ming (1368 - 1644), onde era consumido no formato de folhas soltas. Durante o seu transporte, em longas viagens, as folhas verdes acabavam fermentando, alterando e comprometendo o seu sabor. Com isso, foi preciso criar outro formato que atendesse à demanda exterior, e assim, surgiu o chá preto.

Foi no século XVII que o chá se consolidou como bebida nacional da Grã-Bretanha, e na metade deste século chegou as colônias americanas. Atualmente, a Grã-Bretanha é o principal consumidor mundial, seguida dos Estados Unidos. No quesito produção a Índia ocupa o primeiro lugar, seguida pela China, sendo também produzido em outros países, como: Japão, Turquia, Irã, Brasil, entre outros (BONACIN, 2013).

3.2.2 CHÁ NO BRASIL

Foi durante as Grandes navegações, quando desembarcaram na China, que os portugueses tiveram contato com a *Camellia sinensis.*, encantados com a bebida, logo estabeleceram rota comercial entre Portugal e China, pelo Porto de Macau. E após identificar o potencial agrônômico das terras do Brasil, criaram uma corte para o estudar o cultivo desta planta no país (DÕ 2021).

Foi por volta de 1810 que as primeiras mudas de *Camellia sinensis* chegaram a Brasil, pelo porto da Bahia. Mas, foi no jardim botânico do Rio de Janeiro, que ocorreu os testes e estudos da adaptação da planta. Já 1822, foi contabilizado 6 mil pés de chá no país, possibilitando 3 colheitas por ano.

Nos anos seguintes, a planta foi se espalhando pelo país. Contudo, após a abolição dos escravos em 1888, houve o declínio da teicultura no Brasil, ocasionada pela falta de mão de obra especializada. Foi na era de ouro, com a imigração japonesa para o país, que a variação chinesa da planta, *Camellia sinensis* indiana, foi trazida e cultivada. Em pouco tempo, ocorreu um grande aumento no número de plantações, e foi devido a esse grande desenvolvimento na produção, que surgiu o chá em saquinho (DÕ 2021).

No ano de 2014, as plantações voltaram a ganhar força no país, e desde então, tem crescido o consumo e popularidade do chá no Brasil. Entre os anos de 2013 e 2020, houve um aumento de 25% do consumo do chá no país.

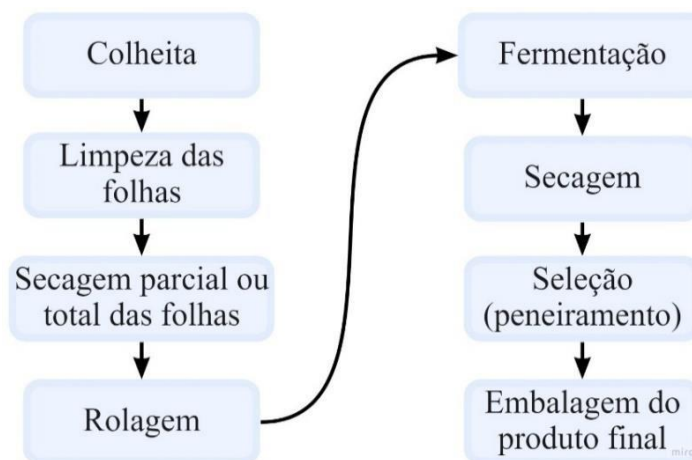
3.2.3 CULTIVO E PROCESSO DE PRODUÇÃO

Atualmente a planta *Camellia sinensis* é cultivada em mais de trinta países, graças a sua excelente capacidade de adaptação a variações climáticas e diferentes tipos de solos, podendo ser cultivada em regiões úmidas e solos ácidos, desde o nível do mar até em regiões montanhosas. Os melhores solos para a cultura do chá são os argilo-arenosos profundos, ricos em potássio e fósforo, devido a planta ser calcífuga (LIMA, 2001).

O processo de colheita do chá apresenta grande influência na qualidade final da bebida, podendo ser realizada de forma manual ou mecanizada, como ocorre em plantações mais modernas. A colheita deve ser realizada em horários com maior iluminação e calor, pois é nesses períodos que as folhas apresentam maior atividade fisiológica e maior quantidade de fatores de qualidade.

De acordo com o processamento das folhas, são obtidos diferentes tipos chás, porém todos seguem as etapas descritas na figura 6, sendo utilizadas condições específicas em cada etapa do processamento, de acordo com o tipo de chá que se deseja obter.

Figura 6 - Fluxograma do processamento de chá preto



Fonte: Adaptado de Albuquerque (2013)

Os principais chás obtidos por este processo são: Chá branco, chá verde e chá preto (figura 7). O primeiro é uma versão menos processada, pois não passa processo de fermentação, como consequência não desenvolve muito sabor, cor e nem cafeína. O segundo, passa por um rápido processo de fermentação, onde ocorre o desenvolvimento da cafeína, e uma redução dos antioxidantes. E, por último, o chá preto que é totalmente fermentado, resultando em folhas mais escuras e a formação de cafeína e taninos em maior quantidade que os demais.

Figura 7 - Principais chás derivados da *Camellia sinensis*



Fonte: Adaptado de Gee (2017)

A fermentação observada no processamento do chá preto, consiste em um processo de oxidação enzimática sem a participação de microrganismos. Devido ao maior tempo de fermentação, o chá preto apresenta maior concentração de cafeína e menor ação antioxidante, se comparado com os chás branco e verde que também podem ser obtidos por este processo.

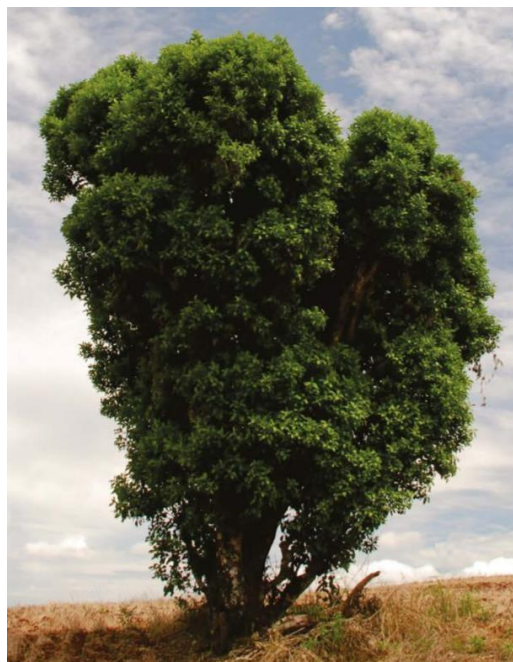
3.2.4 APLICAÇÕES DOS RESÍDUOS GERADOS PELA INDÚSTRIA DE CHÁ

Durante o processo de produção do chá, a partir das folhas de *Camellia Sinensis L.* são gerados resíduos que em geral podem ser reaproveitados como componente de substratos agrícolas, sendo utilizado em compostagem, misturas e fertilizantes (LIMA, *et al.* 2007).

3.3 ERVA-MATE

Segundo a legislação brasileira, erva-mate é definido como todo produto constituído pelas folhas e ramos de *Ilex paraguariensis St. Hill.*, obtido pelo processo de secagem e fragmentação destinado ao preparo de chimarrão ou tererê (BRASIL, 2005). A espécie *Ilex paraguariensis St. Hill.* pertence à família das *Aquifoliaceae*, é nativa de florestas de araucárias existente principalmente na América do Sul, sendo amplamente difundida na Argentina, Brasil, Paraguai e Uruguai (MACCARI; SANTOS, 2000).

Figura 8 – Árvore *Ilex paraguariensis* St. Hill. (erva-mate)



Fonte: ZANOTELLI *et al.* 2013

Bastante consumida na forma de chimarrão e chá, em especial nos estados do Sul do país, a cada dia aumenta mais o interesse do mercado internacional pelas propriedades da erva-mate, onde é possível vislumbrar diversas aplicações que podem vir a ampliar o mercado deste produto, como o desenvolvimento de chás, energéticos e outras bebidas, além de cosméticos e produtos de limpeza (EMBRAPA, 2019).

No Brasil dentre os produtos de origem vegetal, a cafeína é extraída principalmente a partir da *Ilex paraguariensis*, cujo nome comum é erva-mate (NESELLO; ROSSATO, 2009).

3.3.1 ORIGEM DA ERVA-MATE

Segundo registros, foram os indígenas Guarani e Guínchua que deram início a utilização da erva-mate, a partir do preparo de infusões das folhas para beber. Atualmente, o consumo da erva-mate está relacionado a aspectos históricos e culturais, oriundo do hábito de tomar chimarrão (STAGG, 1975).

Foi na época da Companhia de Jesus e seus 30 povos das Missões de Guarani que teve o início da economia ervateira, ao longo dos rios Paraguai e Uruguai, quando o padre Burges, supervisor da Companhia, alertou seus companheiros sobre os benefícios econômicos que a produção de erva-mate poderia gerar. Já os bandeirantes, conheceram a erva-mate através de

seu contato com os povos indígenas, e a disseminaram pelo mundo levando-a em suas viagens (MENDES, 2005).

Durante o século XIX, a economia do Paraná foi sustentada pelo crescimento da exportação de erva-mate, que também foi responsável pelo surgimento da elite composta pelos proprietários dos engenhos de erva-mate. No final deste século, a produção de erva-mate se concentrava entre os municípios de Palmas, São Mateus do Sul, Guarapuava e União da Vitória. Sendo que, os produtos com maior destaque foram os produzidos em engenhos, que inicialmente eram movidos a energia hidráulica, para movimentação dos soques mecânicos (BOGUSZEWSKI, 2007).

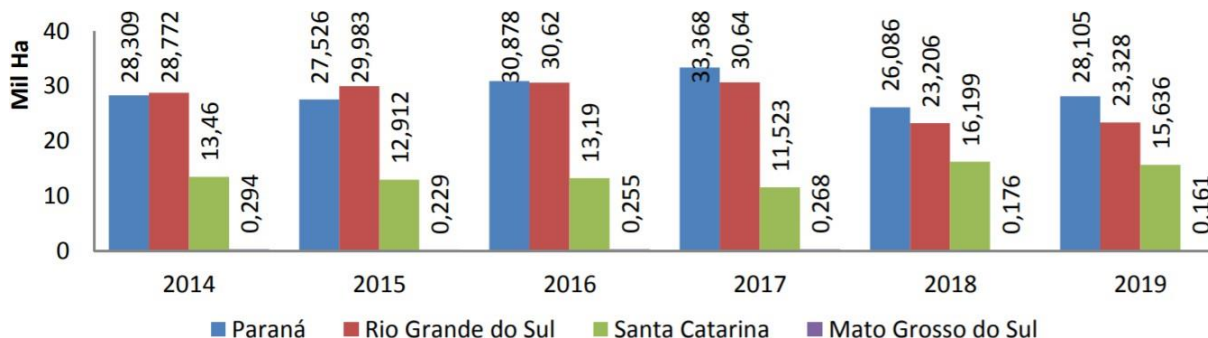
3.3.2 ERVA-MATE NO BRASIL

Na região Sul do Brasil, estão os maiores produtores e consumidores da erva-mate, sendo o Estado do Paraná o maior produtor, devido as suas florestas de araucárias e pinheiros, habitat natural da erva-mate. O Estado do Rio Grande do Sul, é o principal consumidor de chimarrão e tem aumentado sua produção de ervais, já o consumo de chá mate, a partir da erva tostada, tem como principal consumidor a região Sudeste, uma vez que foi no Estado do Rio de Janeiro que o hábito de tomar chá-mate gelado surgiu, tanto com água quanto com suco (ARAUJO FILHO, 2011).

De tudo que é produzido no país, 80% permanece no mercado interno, onde 96% é convertido em erva-mate e 4% em chás e refrigerantes. Apesar do alto consumo do chimarrão, a erva-mate apresenta um grande potencial para usos alternativos, graças a diversidade de sua composição fitoquímica (CARDOZO JUNIOR, 2006).

O cultivo de erva-mate no Brasil em 2019, atingiu uma área total de 67.230 ha, concentradas nos Estados de Paraná, Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Mato Grosso do Sul. O que corresponde a uma queda de 11,3% se comparado com o ano de 2017, que totalizou 75.799 há, como mostra a figura 9 (FICK; AZOLIN; HAAS, 2021).

Figura 9 - Evolução da área de produção de erva-mate no Brasil, 2014 – 2019



Fonte: FICK; AZOLIN; HAAS, 2021

3.3.2 CULTIVO E PROCESSO DE PRODUÇÃO

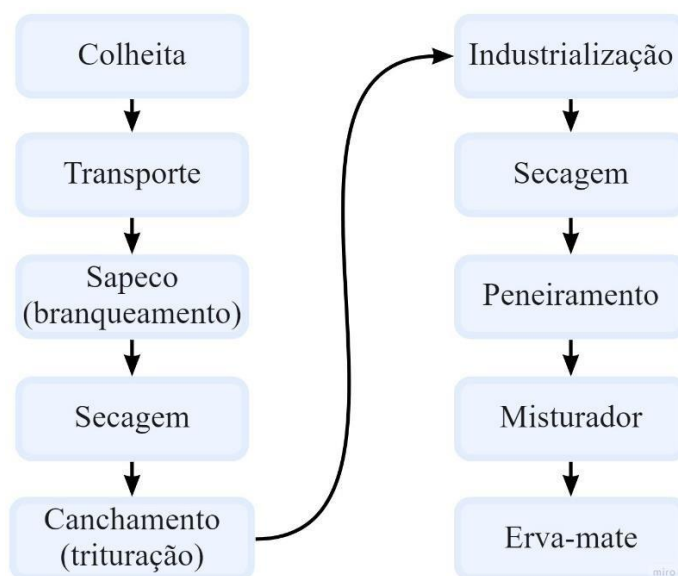
Existem dois sistemas distintos para a produção de erva-mate, os ervais cultivados e os ervais nativos. Os ervais cultivados são grandes áreas de plantação homogênea, o que facilita o emprego de tecnologias e a mecanização do processo, tornando a produção maior e mais produtiva. Já nos ervais nativos, as plantas podem estar em diferentes graus de sombreamento e misturadas com outras árvores da floresta, o que dificulta a mecanização do processo e interfere na qualidade do produto (DUARTE, 2000).

A qualidade e as características físico-químicas da erva-mate podem apresentar variações, devido a fatores como a idade das árvores e das folhas, época de colheita, tipo de erval (nativo ou reflorestado), sistemas de cultivo, região produtora, formas de beneficiamento e armazenamento (CANTERLE, 2005).

O processamento da erva-mate é composto por duas etapas: os ciclos de cancheamento e a industrialização. No ciclo de cancheamento, ocorrem três operações: O sapeco, que nada mais é do que um processo de branqueamento, consiste no rápido contato dos ramos e folhas sobre o fogo, podendo ser feito de maneira manual ou com um sapecador mecânico. A secagem deve ser realizada no carijó ou barbaquá, ou ainda em secadores mecânicos, até que as folhas fiquem encrespadas e quebradiças. Já o cancheamento, compreende a trituração da erva, realizado por um triturador de madeira dura quando em nível de produtor, ou por um cancheador metálico em nível industrial.

Para a industrialização, também ocorrem 3 operações: A secagem para que toda umidade seja retirada, utilizando ar quente e seco por processo mecânico ou por sucção pneumática. A separação por meio de peneiras, ventiladores, filtros e coletores de pó. E por fim, a misturação são transportadores helicoidais que misturam o produto (DUARTE, 2000).

Figura 10 - Fluxograma do processo de beneficiamento e industrialização da erva-mate



Fonte: Adaptado de Mendes (2005)

A erva-mate é consumida, principalmente na forma de bebida a partir de sua infusão com água, quente ou fria, respectivamente chamados de chimarrão e tererê. Seu consumo também pode ser feito na forma de chá através da infusão em água de suas folhas secas e tostadas.

3.3.4 APLICAÇÕES DOS RESÍDUOS GERADOS PELA INDÚSTRIA ERVATEIRA

A produção de resíduos de erva-mate ocorre primeiramente nos ervais, quando a plantação é atacada por fungos, ocasionando no comprometimento total da planta. E se estende as indústrias, nas etapas de separação e seleção das folhas, e durante os processos seguintes (BORTOLUZZI, 2014). Geralmente, os resíduos gerados durante o beneficiamento das folhas, são direcionados para a queima em caldeiras para a geração de energia.

Diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de agregar maior valor aos resíduos gerados pela indústria ervateira, como a utilização destes resíduos na dieta de bovinos leiteiros, a fim de melhorar a nutrição animal (CHAVES, 2014), a produção de carvão vegetal, visando a remoção de contaminantes orgânicos em meio aquoso (GONÇALVES *et al.* 2007), a produção de briquetes para produção de bioenergia, uma vez que quando compactados, os resíduos tem sua capacidade energética de biomassa aumentada, podendo desta forma serem utilizados na própria indústria no processo de torrefação da erva-mate, ou em outras atividades que utilizam os briquetes como fonte de energia (BORTOLUZZI, 2014).

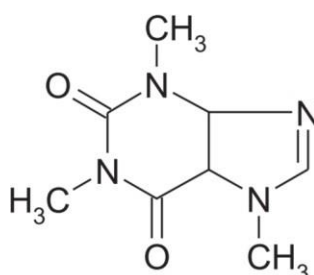
Durante a etapa de trituração, são gerados resíduos de granulometria muito pequena, nomeados de pó de mate, que acabam sendo descartados. Atualmente, não há informações na literatura sobre a caracterização deste resíduo, nem de sua aplicação, logo faz-se necessária uma detalhada caracterização química deste pó. Vieira *et al* (2008), identificou em seus estudos o pó de erva-mate apresenta altos níveis de polifenóis totais.

Além dos resíduos industriais, são geradas toneladas de resíduos domésticos, através do consumo e ingestão da bebida tanto na forma de chimarrão, quanto na forma de tererê, que são descartados em aterros sem nenhum tratamento ou beneficiamento, desperdiçando todas as propriedades ainda presentes.

3.4 CAFEÍNA

A cafeína foi descoberta e isolada do café pela primeira vez em 1819 na Alemanha, pelo químico Friedlieb Ferdinand Runge, que nomeou o composto de *Kaffebase* (a base que vem do café). Em 1821, os químicos Pierre Jean Robiquet, Pierre-Joseph Pelletier e Joseph Bienaimé Caventou, isolaram de forma autônoma o composto em questão, o nomeando de *cafféine*. Já o químico alemão Hermann Emil Fischer, ganhador do prêmio Nobel de Química em 1902, entrou para a história quando descobriu o processo de síntese total da cafeína e sua fórmula estrutural (figura 11) entre os anos de 1893 e 1895 (GALACHO; MENDES, 2012).

Figura 11 - Estrutura molecular da cafeína



Fonte: MONTEIRO; TRUGO (2005)

Caracterizada por ser um pó branco, cristalino, com sabor muito amargo, sem cheiro e com aspecto brilhante, a cafeína apresenta massa molar de 194,16 g/mol, densidade relativa de 1,23 g/m³, volatilidade de 0,5% em pH 6,9, ponto de fusão de 238 °C (460 F) e sublima sem se decompor termicamente a uma temperatura de 178 °C (352 F) à pressão atmosférica sem se decompor termicamente. (SANTO, 2016) (SOARES; FONSECA, 2005).

É um alcalóide do grupo das metilxantinas, também conhecido como 1,3,7-trimetilxantina ou trimetildioxipurina, e está presente em inúmeras plantas, em suas folhas, sementes, raízes e cascas (FERNANDES, 2007) (MATHEW, 2016). Atualmente, a cafeína é considerada uma das drogas legais mais consumida no mundo e com maior aceitação social, é ingerida regularmente por bilhões de pessoas em seus hábitos alimentícios (BURKE, 2008).

A qualidade das bebidas, tem grande relação com a quantidade de cafeína presente, uma vez que ela contribui para o amargor da bebida. Atualmente, existem diversos estudos que relatam os efeitos positivos do consumo moderado da cafeína, sendo o aumento do estado de alerta através do estímulo do sistema nervoso, um dos principais responsáveis da popularidade do café (FARAH *et al*, 2006). Porém, quando ingerida em grandes quantidades, a cafeína pode causar excitação, irritabilidade ansiedade e insônia nos indivíduos (GUERRA; BERNARDO; GUTIÉRREZ, 2000).

3.4.1 EXTRAÇÃO DA CAFEÍNA

As indústrias farmacêuticas e de alimentos possuem grande interesse nos processos de recuperação de alcalóides de produtos naturais, as técnicas mais convencionais empregadas nesse processo são: Preparação da matéria prima, extração, que é realizada com solventes imiscíveis na água, em meio alcalino, ou com solvente solúveis em água, e purificação, para este existe uma variedade de tecnologias que podem ser empregadas, como: destilação, cristalização e precipitação fracionada. Há também, algumas técnicas alternativas que utilizam solventes solúveis em água (álcoois), resultando uma extração mais rápida devido a sua solubilização, porém com menor seletividade (SALDAÑA, 1997).

Existem diversos métodos que podem ser empregados para a obtenção da cafeína a partir de produtos naturais. Para a maioria deles, são utilizados solventes orgânicos imiscíveis em água, que em geral são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana (KOPCAK, 2003). O uso de solventes orgânicos, como clorofórmio e diclorometano, propicia alta seletividade do composto em extração, e um custo de instalação menor. Todavia, há a desvantagem em relação a toxicidade do solvente, geração de resíduos após a extração e da possibilidade de ter a qualidade do produto final afetada em função da degradação térmica das altas temperaturas nas etapas de extração e purificação (SILVA *et al*, 2017).

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo apresenta as operações e procedimentos que foram aplicados no desenvolvimento deste trabalho.

4.1 EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

A extração sólido-líquido ou lixiviação, consiste em uma operação de separação com o auxílio de um solvente apropriado, a fim de obter componentes de interesse de uma matriz sólida (FOUST *et al*, 1982). Este processo pode ser utilizado tanto para produzir soluções concentradas, quanto para remover impurezas de sólido. No primeiro caso, o objetivo é a obtenção de compostos que tenham alto valor agregado. Já no segundo caso, o objetivo principal é a purificação de um sólido (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002).

A escolha do método de lixiviação a ser aplicado, é determinada por alguns fatores, como a proporção de constituintes solúveis no sólido, a distribuição destes constituintes através do sólido, a natureza do sólido e o tamanho de suas partículas (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002).

4.1.1 EXTRAÇÃO POR SOXHLET

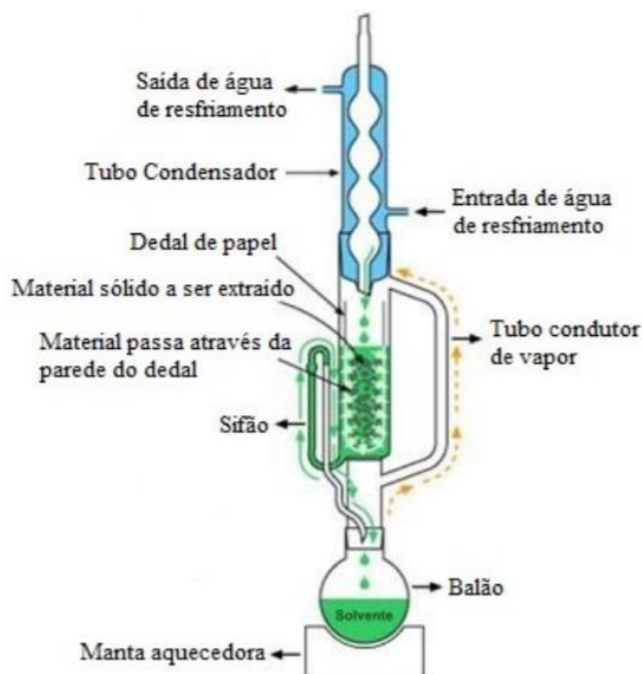
O extrator Soxhlet é muito utilizado para extração de lipídios e outras substâncias sólidas que são insolúveis em água, mas solúveis em compostos orgânicos. Este processo tem o objetivo de fazer o solvente entrar em ebulição e o vapor alcança o condensador que fica na parte superior se transformando em líquido. As gotas que resultam desta transformação caem sobre o cartucho e enchem o reservatório até o nível do tubo lateral que leva o solvente de volta para o balão junto com as substâncias solúveis da amostra contida no cartucho, e o ciclo é retomado até a obtenção do composto final.

Esse tipo de extração apresenta diversas vantagens, como: O contato da amostra com o solvente repetidas vezes, facilitando o equilíbrio da transferência. O processo de extração ocorre em uma temperatura elevada, contribuindo para a extração de compostos localizados nos poros da matriz sólida, e o baixo custo do equipamento. A desvantagem, é a alta toxicidade dos solventes utilizados.

Este equipamento é constituído por três seções principais (figura 12): Um percolado, composto por um balão de destilação e um condensador de refluxo, que permite o refluxo do

solvente. Um dedal, cartucho de papel grosso, que retém as partículas sólidas. E por um sifão, que esvazia periodicamente a câmara onde o dedal é colocado.

Figura 12 - Equipamento Soxhlet convencional



Fonte: Costa (*et al.*, 2017)

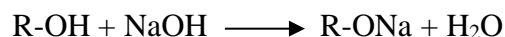
4.2 EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE E CRISTALIZAÇÃO DA AMOSTRA

A evaporação é uma das operações unitárias mais utilizadas nos diversos ramos da indústria química e de processos, onde o objetivo é obter um produto mais concentrado, diminuindo o porcentual de um soluto volátil (CARVALHO, 2010). O tipo de equipamento a ser usado para esta operação, depende da configuração da superfície para transferência de calor e dos meios utilizados para realização da agitação ou circulação do líquido.

Já a cristalização, é um método de separação baseada na transferência de massa de um soluto de uma solução líquida para uma fase sólida cristalina pura, durante este processo a solução torna-se concentrada, em quanto o soluto sai da solução. A recristalização por evaporação, é baseada na evaporação do solvente a quente, seguido posteriormente pelo resfriamento onde são formados os cristais. A eficiência da recristalização e o tamanho desses cristais, variam de acordo com a velocidade do resfriamento.

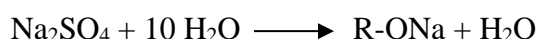
4.3 LAVAGEM COM NaOH E ÁGUA

No processo de lavagem com NaOH, ocorre a eliminação de substâncias indesejáveis como taninos e flavonóides, que são convertidos em sais de sódio.



Já, a lavagem com água destilada, serve para eliminar as substâncias solúveis em água, como os sair formandos na reação da lavagem anterior.

E, por fim é realizado a remoção da água utilizando sulfato de sódio como agente secante



4.4 PURIFICAÇÃO POR SUBLIMAÇÃO

A sublimação consiste na passagem de uma substância do estado sólido para o estado gasoso sem a formação de uma fase líquida, onde a condensação direta do vapor é a cristalização. Para que este processo ocorra, é necessário que a pressão de vapor da substância seja maior que a pressão parcial do seu vapor na fase gasosa em contato com o sólido. Em geral este processo é efetuado sob aquecimento do sólido, pois grande parte das substâncias não possuem pressão de vapor elevadas suficiente para sublimar a pressão atmosférica (BRUN, 2012).

4.5 ANÁLISE DA CAFEÍNA

A quantificação da cafeína será realizada através das pesagens das amostras obtidas após a purificação, em seguida serão realizadas as análises de espectroscopia ultravioleta e infravermelho.

4.5.1 ESPECTROSCOPIA

A espectroscopia consiste em qualquer processo que utiliza a luz para medir as concentrações químicas, baseando-se na análise da radiação eletromagnética emitida ou absorvida pelas substâncias. Através da medição da intensidade da luz em comprimentos de onda, é possível identificar os componentes de acordo com seus espectros característicos ao ultravioleta, visível ou infravermelho (SKOOG, 2006).

A partir da propriedade das soluções em absorver ou transmitir a luz é possível quantificar as reações, de modo que quanto mais concentrada for a solução, maior será a

absorção de luz. A capacidade de um material absorver a luz é chamada de absorvância, enquanto a capacidade de transmitir a luz é denominada transmitância.

O espectrofotômetro é o equipamento utilizado para determinar os valores de transmitância (luz emitida) e absorvância (luz absorvida) de uma solução em um ou mais comprimentos de onda, medindo a quantidade de fótons (intensidade da luz) absorvida depois de passar pela amostra.

4.5.2 ESPECTROSCOPIA UV-VIS

A espectroscopia de UV-VIS se baseia na absorção da radiação na região do ultravioleta e do visível medindo a quantidade de luz absorvida pela amostra. Assim, um feixe de luz no comprimento de onda desejado incide na amostra, que a absorve, fazendo a quantificação através da detecção da quantidade de luz absorvida de acordo com a Lei de Lambert-Beer (SKOOG, 2006).

Essa técnica permite a quantificação de analitos que absorvam a radiação, podendo ser usada para construção de curvas de calibração, desenvolvimento de métodos analíticos, quantificação de reações colorimétricas, acompanhamento de reações, qualidade da água, degradação de analitos. Segundo a literatura, a cafeína é detectada no UV entre os comprimentos de onda de 271 e 275 nm (HOLIDAY, 1930).

4.5.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A espectroscopia de absorção no infravermelho tem como objetivo a determinação dos grupos funcionais de um dado material. Cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região do IV. Assim, um gráfico de intensidade de radiação versus frequência, o espectrograma de IV, permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido (SKOOG, 2006).

Está técnica tem sido muito utilizada nas áreas farmacêutica e de alimentos, e tem-se mostrado muito efetiva quando aplicada para identificação e dosagem de cafeína presente em diferentes amostras. E, consiste na diluição dos princípios ativos em clorofórmio, seguido da filtração para remoção dos excipientes (MARIA; MOREIRA, 2007).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo, abordará a descrição dos materiais e a metodologia experimental aplicada na realização deste trabalho.

5.1 MATERIAIS

Para realização do presente trabalho foram utilizadas amostras de café, erva-mate e chá preto escolhidas aleatoriamente, em um supermercado na cidade de Bagé – RS, para extração e quantificação da cafeína presente, sendo realizados testes com as amostras novas e com seus resíduos. Para a execução dos experimentos foram utilizados os seguintes equipamentos presentes nos Laboratórios de Engenharia Química:

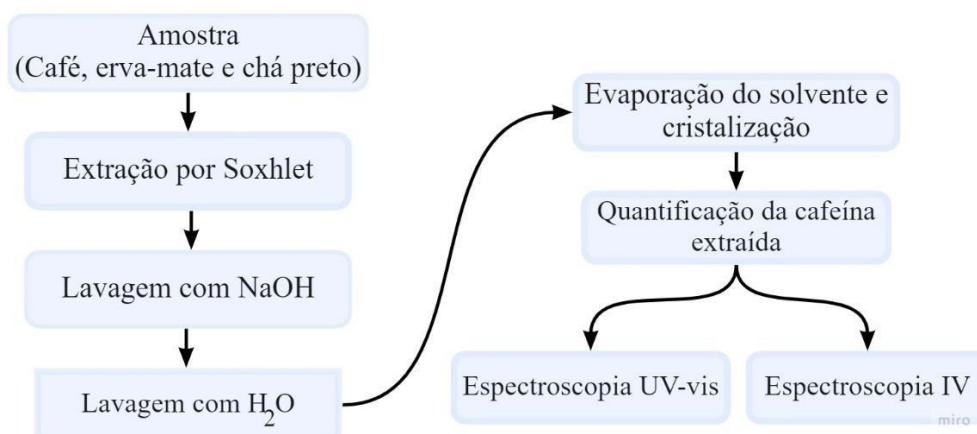
- Balança analítica;
- Bico de Bunsen;
- Chapa de aquecimento;
- Dessecador com sílica gel;
- Estufa;
- Espectrofotômetro UV-VIS;
- Espectroscópio IV;
- Extrator de Soxhlet;

Além destes materiais, foram utilizados os seguintes reagentes: clorofórmio, como solvente para a extração da cafeína e para diluição das amostras para leitura no espectrofotômetro UV-Vis, hidróxido de sódio e água destilada para lavagem das amostras, e foi utilizado cloreto de cálcio, como agente secante, e brometo de cálcio para preparo das pastilhas para análise IV.

5.2 METODOLOGIA

Na figura 13 está disposto o fluxograma geral da metodologia experimental utilizada para a realização deste trabalho.

Figura 13 - Fluxograma geral da metodologia utilizada no trabalho



Fonte: Autora (2022)

5.2.1 EXTRAÇÃO DA CAFEÍNA POR SOXHLET

As extrações das amostras foram feitas com através do extrator Soxhlet, onde foi pesada cerca de 6g de amostra dentro de um cartucho, este por sua vez, foi inserido no interior do aparelho Soxhlet. Em seguida, foi conectado ao extrator um balão contendo cerca de 180 mL de clorofórmio, solvente utilizado para extração, e um condensador de refluxo. Com o equipamento devidamente montado, o balão contendo o solvente para extração é aquecido através de uma manta aquecedora. O vapor do solvente sobe pela conexão e ao entrar em contato com o condensador se liquefaz caindo na parte superior do cartucho, o qual contém a amostra, que é lentamente enchedo pelo solvente. Estando o cartucho, com a amostra, completamente cheio, o solvente, já com a substância a ser extraída, é sifonado para o balão onde encontrava-se o solvente, até então puro. O processo se reinicia até que a extração seja completada, neste caso as amostras foram mantidas por um período de 3 horas.

5.2.2 LAVAGEM COM NaOH E H₂O

As lavagens das amostras foram realizadas com NaOH, para eliminação de substâncias indesejáveis, como taninos e flavonóides, os transformando em sais de sódio. E posteriormente, com água destilada, afim de remover substâncias solúveis em água, como os sais formados na lavagem anterior. Por fim, para eliminar a água presente na fase orgânica, será adicionado Na₂SO₄, como agente secante.

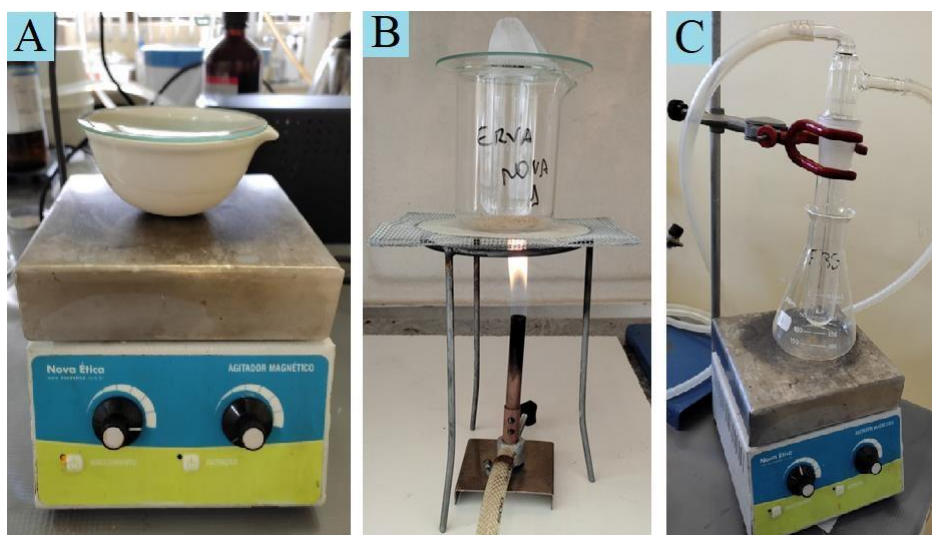
5.2.3 EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE

Após o término das lavagens, as amostras foram filtradas com o auxílio de papel filtro, para remoção de qualquer impureza presente, e foram postas na estufa para evaporação a 105°C, até que o solvente ser evaporado por completo, ocorrendo a cristalização da amostra.

5.2.4 PURIFICAÇÃO DA AMOSTRA POR SUBLIMAÇÃO

Foram aplicados três métodos diferentes de purificação por sublimação nas amostras de cafeína extraídas. No primeiro procedimento (figura 14 - A), um cadinho de porcelana coberto com um vidro relógio, foi sobre a chapa de aquecimento, com o intuito da cafeína sublimar e se solidificar no vidro relógio. Com o mesmo propósito do método anterior, no segundo procedimento (figura 14 - B), um béquer, coberto com um vidro relógio e gelo, foi posto em aquecimento sobre um bico de Bunsen. E por fim, como indicado na figura 14 - C, um erlenmeyer, completamente submerso em banho de areia, foi posto sobre a chapa de aquecimento, dentro deste erlenmeyer foi inserido um trap ligado a água para resfriar a amostra, ocorrendo assim a cristalização da cafeína purificada.

Figura 14 – Métodos de sublimação adotados durante o processo de sublimação das amostras



Fonte: Autora (2022)

5.2.5 ANÁLISE DA CAFEÍNA POR ESPECTROSCOPIA

Após a extração e purificação, foi realizada a leitura das amostras de cafeína, na região do UV-Vis, em um comprimento de onda de 274 nm, para isso foi realizada a diluição das amostras em clorofórmio em cinco diferentes concentrações (0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5).

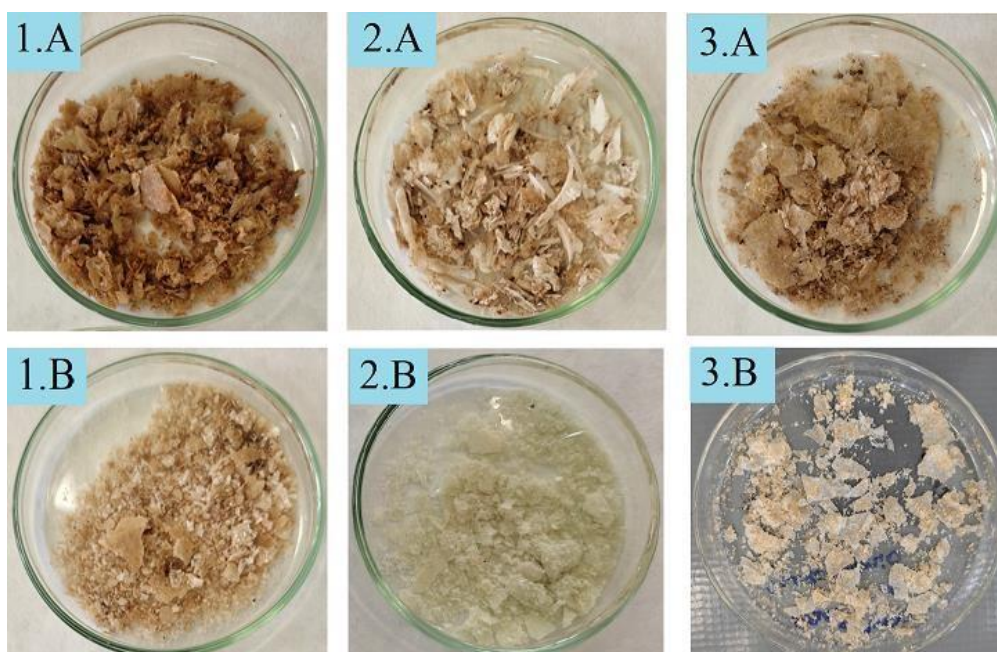
Já para as análises em espectro IV, foi macerado 1% do peso das amostras obtidas com 200 mg de KBr, para preparo das pastilhas. Em seguida, estas pastilhas foram inseridas no espectro e foi realizada a leitura.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DA CAFEÍNA

Na figura 15, podemos ver as amostras de cafeína obtidas após a extração, lavagens das amostras e evaporação do solvente.

Figura 15 – Amostras de cafeína extraídas de café (1.A), resíduo de café (1.B), chá-preto (2.A), resíduo de chá-preto (2.B), erva-mate (3.A) e resíduo de erva-mate (3.B)



Fonte: Autora (2022)

Analisando a figura 16, é possível observar que as amostras estão com uma coloração escura, o que significa que há presença de outros compostos nas amostras, além da cafeína. Esta coloração, apresentada pelas amostras, foram semelhantes a encontrada por Brun (2012), em amostras de cafeína provenientes do processo de descafeinação do café a pressão atmosférica antes de ser processada. Logo, estas amostras devem ser purificadas para remoção de impurezas e purificação da cafeína, uma vez que a cafeína é um pó branco.

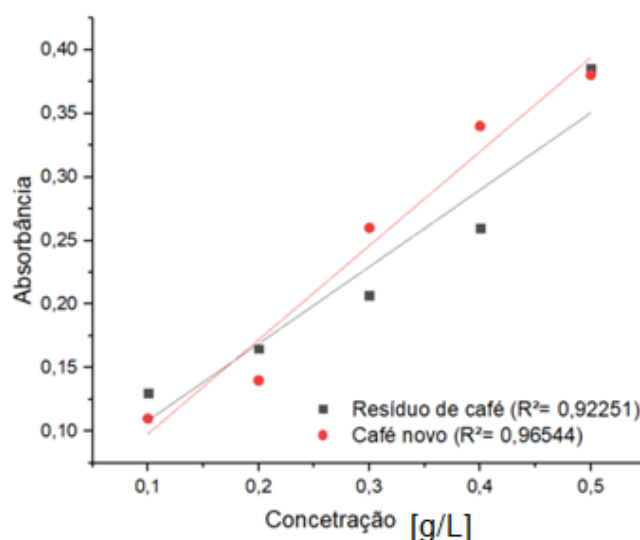
No entanto, não foi possível realizar o processo de purificação destas amostras, devido às limitações dos equipamentos disponíveis, em relação a máxima temperatura que atingem, uma vez que a temperatura de sublimação da cafeína é de 238°C, e a temperatura máxima alcançada no laboratório foi de 150°C, com a utilização de banho de areia.

Ainda assim, a amostra de chá-preto (figura 15 - 2.A) foi possível identificar a presença de alguns cristais de cafeína, semelhantes aos obtidos por Capuci (2019) para amostras da casca de café.

6.2 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-Vis)

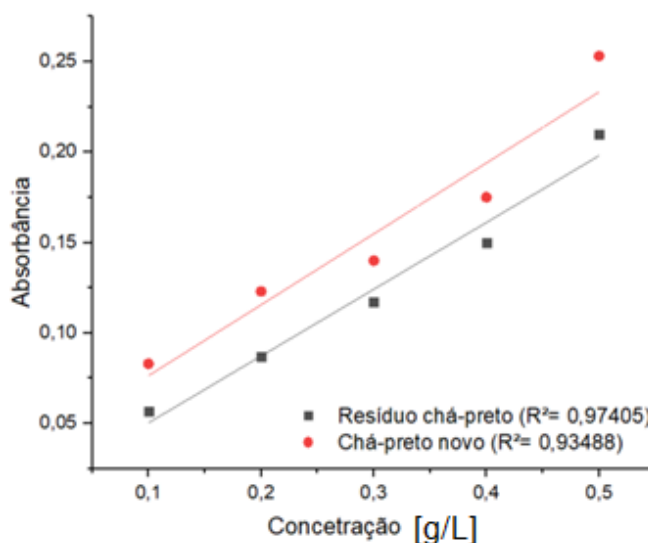
A partir dos valores de absorvância obtidos, foi plotado a curva de absorvância de cafeína de cada amostra, e a linha de tendência por regressão linear, conforme apresentado nas figuras 16, 17 e 18, das amostras de café, chá-preto e erva-mate, respectivamente.

Figura 16 – Curva de absorvância de cafeína nas amostras café $\lambda=275$ nm



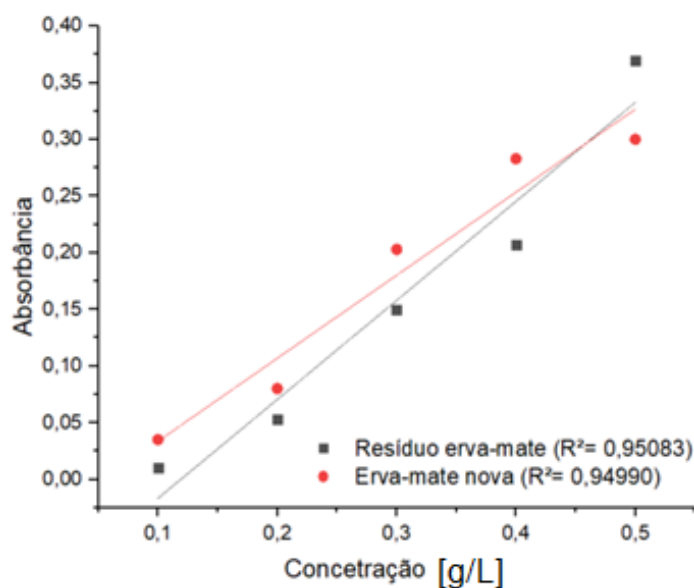
Fonte: Autora (2022)

Figura 17 – Curva de absorvância de cafeína nas amostras de chá preto $\lambda=275$ nm



Fonte: Autora (2022)

Figura 18 – Curva de absorvância de cafeína nas amostras de erva-mate $\lambda=275$ nm



Fonte: Autora (2022)

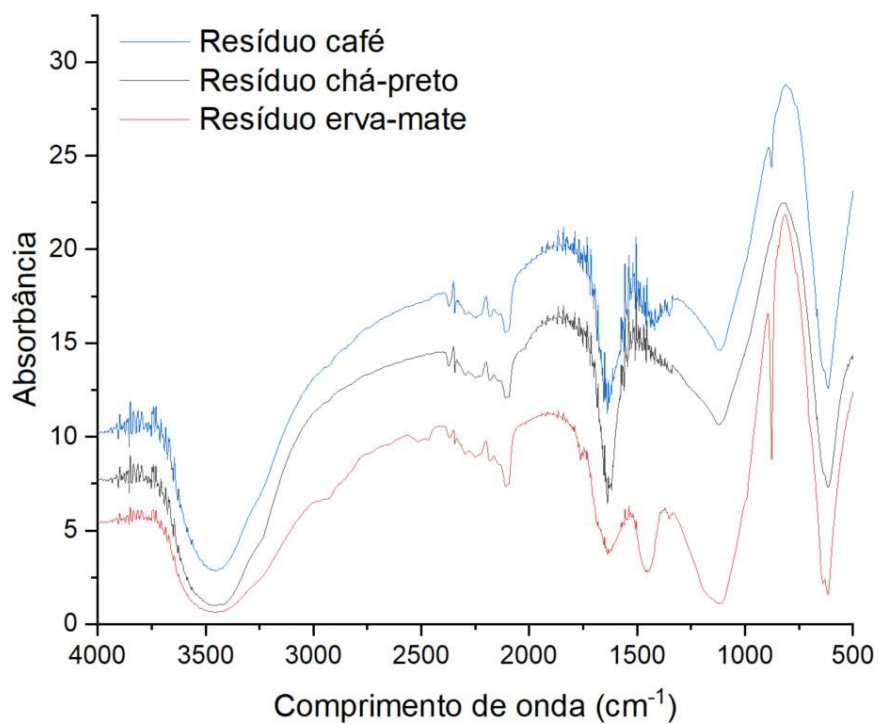
Observa-se que as curvas seguem o comportamento descrito pela Lei de Lambert-Beer, onde a absorvância aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração das soluções, como indicativo disso, tem-se o valor do coeficiente de determinação ser próximo de 1, $R^2 > 0,92$ para cada amostra, indicando a correlação entre a concentração e as variáveis absorvâncias, onde esta dependência é maior que 92%.

Já a variação de até 8% entre a concentração e as variáveis absorvâncias, pode ser justificada devido a presença de impurezas nas amostras, uma vez que não foi possível purificar, interferindo nos valores lidos pelo espectrofotômetro.

6.3 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Na figura 19, é possível ver o espectro de infravermelho dos resíduos de café, chá-preto e erva-mate, respectivamente, onde foi possível conferir características da molécula de cafeína, como os picos próximo a 1000 cm^{-1} e 2250 cm^{-1} características do estiramento da ligação carbono nitrogênio (C-N), os picos em torno de 1600 cm^{-1} indicando a dupla ligação entre carbono e nitrogênio (C=N), os picos em torno de 1750 cm^{-1} indicando a dupla ligação carbono oxigênio (C=O), além dos picos em 3500 cm^{-1} representando a presença da ligação carbono hidrogênio (C-H).

Figura 19 – Espectros de IV das amostras de cafeína extraídas dos resíduos do café, chá-preto e erva-mate



Fonte: Autora (2022)

Os comprimentos de ondas encontrados na figura 20, são próximos aos obtidos por Baqueta (*et al.* 2017) em seus estudos, que encontrou a presença da carbonila em 1715 cm^{-1} , ligações simples C-H em 2950 cm^{-1} , as bandas de amins em 1216 e 1016 cm^{-1} , e amidas em 1650 cm^{-1} .

7 CONCLUSÃO

A extração da cafeína de resíduos de café, chá-preto e erva-mate através da técnica de extração contínua por Soxhlet, se mostrou eficaz, uma vez que foi possível extrair o composto desejado, e até obter alguns cristais. Porém, se faz necessário a aplicação de métodos de purificação, para remoção de impurezas e outros compostos que ainda permaneceram junto as amostras.

A purificação não foi possível de ser realizada, pois não se conseguiu atingir a temperatura necessária para que a cafeína sublimasse (238 °C), onde a temperatura máxima atingida nas tentativas de purificação via sublimação foi em torno de 150°C.

Através das leituras em espectros de UV-Vis e IV, foi possível confirmar a presença de compostos presentes na molécula de cafeína. Logo, é possível afirmar a presença de cafeína nos resíduos analisados, mostrando que estes podem ser recolhidos para extração do composto em questão, para posterior aplicação, agregando valor comercial e evitando o seu descarte ao ambiente.

8 REFERÊNCIAS

ABIC (Associação Brasileira da Indústria de café). Estatísticas do consumo interno. Disponível em: <http://www.abic.com.br>.

ARAÚJO FILHO, H. C.; Classificação de amostras de erva-mate de acordo com o seu envelhecimento por microextração em fase sólida (MEFS), EQI, 2011. Disponível em: <http://www.abq.org.br/rqi/2011/732/RQI-732-pagina19-Classificacao-de-amostras-de-erva-mate-de-acordo-com-o-seu-envelhecimento-por-microextracao-em-fase-solida.pdf>

ASTILL, C.; BIRCH, M. R.; DACOMBE, C.; HUMPHREY, P. G.; MARTIN, P. T. (2001). Factors affecting the caffeine and polyphenol contents of black and green tea infusions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 5340–5347. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf010759+>

BLANK, I.; SEN, A.; GROSCHE, W.; Aroma impact compounds of arabica and robusta coffee. Qualitative and quantitative investigations. ASIC. 14^o Colloque, p. 117–129, 1991. Disponível em: http://www.imreblank.ch/ASIC_1991_14_117.pdf

BONACIN, K. C.; Extração e determinação da concentração de cafeína em bebidas derivadas do mate através de espectrofotometria. Fundação Educacional do Município de Assis – FEMA – Assis, 2013. Disponível em: <https://cepein.femanet.com.br/BDigital/arqTccs/1011290355.pdf>

BORTOLUZZI, C. Propriedades Energéticas de Briquetes de Resíduos de Erva-mate (*Ilex paraguariensis*). *Revista Gestão & Sustentabilidade*, v. 1, n. 1, p. 149 - 161, 4 jun. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.36661/2596-142X.2019v1i1.10716>

BRUN, G., W.; Processo de produção de erva-mate descafeinada e de micro/nanopartículas de cafeína usando dióxido de carbono supercrítico. 2012. 118 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. Disponível em: <http://tede2.pucrs.br/tede2/handle/tede/3197>

BURKE, L. M.; Caffeine and sports performance. *Applied Physiology Nutrition Metabolism*. Ottawa, v.33, n.7, p. 1319-1334, 2008.

Camellia Sinensis: a mãe do verdadeiro e poderoso chá, Bernadete Alves, 2020. Disponível em: <https://bernadetealves.com/2020/12/30/camellia-sinensis-a-mae-do-verdadeiro-e-poderoso-cha/>

CANTERLE, L. P.; Erva-mate e atividade antioxidante. 2005. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/5805/Liana%20Pedrolo.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

CAPUCI, A. P. S.; Cristalização da cafeína extraída da casca do café. 2019. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te>.

CARDOZO JUNIOR, E. L.; Teores de metilxantinas e compostos fenólicos em extratos de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.), 2006. 28p. Tese Doutorado – UEM / Universidade Estadual de Maringá, Paraná, Maringá. Disponível em: <http://livros01.livrosgratis.com.br/cp065496.pdf>

CARVALHO, T. C.; Redução do volume de vinhaça através do processo de evaporação. 2010. 90 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia, 2010. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/91715>

CHAVES, B.W. Utilização de resíduos industriais na dieta de bovinos leiteiros. *Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, v. 18, p. 150-156, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5902/2236117013046>

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira de café, Brasília, DF, v. 8, safra 2020/21, n. 2, maio. 2021. Disponível em: https://www.conab.gov.br/component/k2/item/download/37221_c140375aec407df98f74995349fc365f

CÓRDOVA, F. J.; FLORES, P. E.; REYES, R. B. G.; REGALADO, E. S.; GONZÁLEZ, R. G.; GONZÁLEZ, M. T. G.; ALCÁNTARA, E. B.; Biosorption of Cu (II) and Pb (II) from aqueous solutions by chemically modified spent coffee grains. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2013, v. 10, p. 611-622. Disponível em: <https://hdl.handle.net/1807/63396>

COSTA, K. A.; GUIMARÃES, C. R.; REIS, M. M.; SANTANA, C. S. S.; **Estudo do processo de lixiviação controlada da escória de aciaria em extrator soxhlet visando emprego em pavimentos**. *Revista matéria*, v.22 n.02, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620170002.0155>

DÕ, C.; A história do chá no Brasil São Paulo, 27 ago. 2021. Disponível em: <https://chado.com.br/a-historia-do-cha-no-brasil/>

DUARTE, F. Tecnologia Química na Universidade Federal do Paraná: seleção, treinamento de julgadores e metodologia para análise sensorial de extrato de erva-mate. Curitiba, 2000. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Química), Universidade Federal do Paraná.

DURÁN, C. A. A.; TSUKUI, A.; SANTOS, F. K. F.; MARTINEZ, S. T.; BIZZO, H. R.; Café: Aspectos gerais e seu aproveitamento para além da bebida. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro – RJ, v. 9, n. 1, p. 107-134, 22 nov. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20170010>

EMBRAPA. Transferência de tecnologia florestal. A erva-mate, dez. 2019. Disponível em: <https://www.embrapa.br/florestas/transferencia-de-tecnologia/erva-mate>

ESQUIVEL, P.; JIMÉNEZ, V. M.; Functional properties of coffee and coffee by-products. *Food Research International*, mai 2012, v. 46, n. 2, p. 488–495. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.05.028>

FARAH, M. C.; MONTEIRO, V.; CALADO, A. S.; FRANCA, L. C.; TRUGO, 2006, Correlation between cup quality and chemical attributes of Brazilian coffee, Food Chemistry, pp. 373–380. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.07.032>

FERNANDES, G.; Extração e purificação de cafeína da casca de café. 2007. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Uberlândia, MG. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/15255/1/GFernandesDISSPRT.pdf>

FICK, T., A.; AZOLIN, F., R.; HAAS, V.; Informativo Roda de Mate, nº 69, Estrela – RS, abr. 2021. Disponível em: <https://www.agricultura.rs.gov.br/upload/arquivos/202104/23133516-informativo-roda-de-mate-69-2021.pdf>

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I.; MARTÍNEZ, M.; MIRALLES, N.; POCH, J.; SERAROLS, J.; Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. Separation and Purification Technology 2006, 50, 132. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.11.016>

FOUST, A. S. et. al. Princípios das Operações Unitárias, Ed. Guanabara Dois, 1982.

GALACHO, C.; MENDES, P.; A cafeína – 2012. Estado de São Paulo, SP. Disponível em: <http://www.registo.com.pt/cultura/a-cafeina/#.UeBazTW5eRI>

GEE, B. M.; What is the difference between green, White and black tea? Seasoned Advice, mar. 2017. Disponível em: <https://cooking.stackexchange.com/questions/26002/what-is-the-difference-between-green-white-and-black-tea/26005#26005>

GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M.C.; BIANCHI, M.L.; OLIVEIRA, L.C.A; PEREIRA, E.I; DALLAGO, R.M. Produção de carvão a partir de resíduo de Erva-Mate para a remoção de contaminantes orgânicos em meio aquoso. Ciência e Agrotecnologia, v. 31, p. 1386-1391, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1413-70542007000500017>

GRACINDO, I.; Viagem ao mundo do chá. 1. ed. Rio de Janeiro: Casa da Palavra, 2013.

HERMANN, K. A. C.; MAGNAGO, R. F.; BIANCHET, R. T.; MOECK, É. S.; CUBAS, A. C. V., **Avaliação do uso da borra de café para utilização em produtos cosméticos**. Revista Virtual de Química, Palhoça - SC, v. 11, n. 06, p. 1810-1822, 2 jan. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20190126>.

HOLIDAY, E. R.; The characteristic absorption of ultra-violet radiation by certain purines. Biochemical Journal, London, v. 24, n. 3, p. 619-625, May/June 1930. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1042%2Fbj0240619>

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos. São Paulo: IMESP. 3.ed 1985. p. 190- 192. Disponível em: http://www.ial.sp.gov.br/resources/editorinplace/ial/2016_3_19/analisedealimentosial_2008.pdf

JANG, H.; OCON, J. D.; LEE, S.; LEE, J. K.; LEE, J.; Direct power generation from waste coffee grounds in a biomass fuel cell. *Journal of Power Sources* 2015, 296, 433. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.jpowsour.2015.07.059>

JENKINS, R. W.; STAGEMAN, N. E.; FORTUNE, C. M.; CHUCK, C. J. Effect of the Type of Bean, Processing, and Geographical Location on the Biodiesel Produced from Waste Coffee Grounds. *Energy Fuels* 2014, 28, 1166. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef4022976>

JUNG, K. W.; CHOI, B. H.; HWANG, M. J.; JEONG, T. U.; AHN, K. H.; Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue. *Bioresearch technology* 2016, 219, 185. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.098>

KOPCAK, U.; Extração de Cafeína das Sementes da Planta do Guaraná (*Paullinia cupana*) com Dióxido de Carbono Supercrítico e co-solventes. 2003. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, São Paulo. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/267394>.

LIMA, J., D.; MORAES, W., S.; MENDONÇA, J., C.; NOMURA, E., S.; 2007. Resíduos da agroindústria de chá preto como substrato para produção de mudas de hortaliças. *Ciência Rural* 37: 1609-1613. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0103-84782007000600016>

LIMA, J.; MAZZAFERA, P.; MORAES, W.; SILVA, R. (2009). Chá: aspectos relacionados à qualidade e perspectivas. *Ciência Rural*, 39, 1270-1278. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0103-84782009005000026>

LIMOUSY, L.; JEGUIRIM, M.; DUTOURNIÉ, P.; KRAIEN, N.; LAJILI, M.; SAID, R.; Gaseous products and particulate matter emissions of biomass residential boiler fired with spent coffee grounds pellets. *Fuel* 2013, 107, 323. Disponível em: https://www.academia.edu/62161949/Gaseous_products_and_particulate_matter_emissions_of_biomass_residential_boiler_fired_with_spent_coffee_grounds_pellets

MACCARI, A. J.; SANTOS, A. P. R. Produtos alternativos e desenvolvimento da tecnologia industrial na cadeia produtiva da erva-mate. MCT/CNPq/ PADCT, Curitiba, PR, 2000.

MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A.; Cafeína: revisão sobre métodos de análise. *Química Nova*, vol. 30, n. 1, p. 99-105, Rio de Janeiro, 2007. São Paulo. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000100021>.

MARTINEZ-SAEZ, N.; GARCÍA, A. T.; PÉREZ, I. D.; REBOLLO-HERNANZ, M.; MESÍAS, M.; MORALES, F. J.; MARTÍN-CABREJAS, M. A.; CASTILLO, M. D. del. Use of spent coffee grounds as food ingredient in bakery products. *Food Chemistry* 2017, 216, 114. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.173>

MATHEW, A.; TIROUTCHELVAME; Tiroutchelvame D. Study on the effect of solvents in extraction of green coffee beans and its decaffeination. *Science & Technology*, 2016, v. 2, n. 5, p. 42-49. Disponível em: http://www.discoveryjournals.org/sciencetech/Current_Issue/2016/A5.pdf.

MENDES, R. M. O.; Caracterização e avaliação da erva-mate (*ilex paraguariensis* ST. HIL.), beneficiada no estado de Santa Catarina. 2005. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/102112/224353.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

MONTEIRO, M. C.; TRUGO, L. C.; Determinação de compostos bioativos em amostras comerciais de café torrado. *Química Nova*, Rio de Janeiro, v. 28, n. 4, p. 637-641, 2005. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/ZmjtWsGFztVwY74FTHgVKVq/?format=pdf&lang=pt>.

MOURA, C. L.; Extração e caracterização da composição lipídica da borra de café e o estudo do potencial aproveitamento deste resíduo. 2016. Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina. Disponível em: https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/2151/1/LD_PPGTAL_M_Moura%2c%20Cleber%20Luiz%20de_2016.pdf.

MUSSATTO, S. I.; MACHADO, E. M. S.; MARTINS, S.; TEIXEIRA, J. A. Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. *Food and Bioprocess Technology*, New York, v. 4, n. 5, p. 661-672, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11947-011-0565-z>.

ORMOND, J. G. P.; DE PAULA, S. R. L.; FAVERET FILHO, P.; Café: (Re)Conquista dos mercados. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 10, p 3-56, set. 1999. Disponível em: https://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set1001.pdf.

PAVIA, Donald L. *Química Orgânica Experimental: técnicas de pequena escala*. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 877p. (p.407-411; 570-575).

PAS P.; Pesquisadores da UFPB usam borra de café para remover metais de efluentes, 19 nov. 2020. Disponível em: <https://www.ufpb.br/ufpb/contents/noticias/pesquisadores-da-ufpb-usam-borra-de-cafe-para-remover-metais-de-efluentes>

RAMALAKSHMI, K.; RAO, L. J. M.; TAKANO-ISHIKAWA, Y.; GOTO, M. Bioactivities of low-grade green coffee and spent coffee in different in vitro model systems. *Food Chemistry*, London, v. 115, n. 1, p. 79-85, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.11.063>.

RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H.; BACKHURST, J. R. *Chemical Engineering Volume 2: Particle Technology and Separation Processes*. 5. ed. Coulson and Richardson's Chemical Engineering Series, Oxford, U.K.: ButterWorth Heinemann, 2002.

ROTHFOS, B.; *Coffee production*. Hamburgo: Salish Sea Books, 1980.

SALDANA, M. D. A., MAZZAFERA, P. AND MOHAMED, R. S. Extração dos alcalóides: cafeína e trigonelina dos grãos de café com CO₂ supercrítico. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 1997, 17(4), p. 371-376.

SANTO, A. T. D., **Estudo sobre processos de extração e purificação de cafeína da erva-mate**. 2016. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Tecnologia de Materiais, Campus Central, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. Disponível em: <http://tede2.pucrs.br/tede2/handle/tede/6665>

SANTOS, D. M.; Desenvolvimento de método para a obtenção de energia a partir da produção de biodiesel via extração de óleo de borra de pó de café em escala laboratorial. 2010. Dissertação (Mestrado – Programa de Interunidades de Pós Graduação em Energia) – EP/FEA/IEE/IF da Universidade de São Paulo. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/86/86131/tde11112010082539/publico/Denise_Disertacao.pdf

SHAKEEL, F.; RAMADAM, W. Transdermal delivery of anticancer drug caffeine from water-in-oil nanoemulsions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 2010, 75, 356-89. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.09.010>

SILVA, T. T.; CAPUCI, A. P. S.; ROBEIRO, E. J.; RINZER, J. R. D.; Metodologias de extração de cafeína a partir de vegetais e viabilidade técnica de descafeinação. XXXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 2017, Maringá. Disponível em: <http://dspace.uniube.br:8080/jspui/handle/123456789/508>

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.; Fundamentos de química analítica, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

SOARES, A. I. S. M. e FONSECA, B. M. R.; Cafeína. Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, p. 55. 2005.

STAGG G.V., MILLIN, D.J. The nutritional and therapeutic value of tea – a review. *Journal Science Food Agriculture*, London, v.26, p.1439-1459, 1975.

TANAKA, T.; KOUNO, I. **Oxidation of tea catechins: chemical structures and reaction mechanism**. *Food Science and Technology Research*, Tsukuba, v.9, n.2, p.128-133, 2003.

TOCI, A.T.; FARAH, A. Volatile fingerprint of Brazilian defective coffee seeds: corroboration of potential marker compounds and identification of new low quality indicators. *Food Chemistry*, v. 153, p. 298–314, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.12.040>

VENTURA, J., A.; COSTA, H.; SANTANA, E., N.; MARTINS, M., V., V.; Diagnóstico e manejo das doenças do Cafeeiro Conilon. In: FERRÃO, R. G.; FONSECA, A. F. A. da.; BRAGANÇA, S. M.; FERRÃO, M. A. G.; DE MUNER, L. H. (Ed.). *Café Conilon*. Vitória: Incaper, 2007. Disponível em: <https://biblioteca.incaper.es.gov.br/digital/bitstream/item/710/1/livro2007cafeconilon17.pdf>

VIEIRA, M. A., ROVARIS. A. A., MARASCHIN, M., SIMAS, K. N., PAGLIOSA, C. M., PODESTÁ, R., AMBONI, R. D. M. C., BARRETO, P. L. M., AMANTE, E. R., 2008. Chemical Characterization of Candy Made of Erva Mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) Residue. *J. Agric. Food Chem.* 56, 4637–4642. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf8011085>

ZANOTELLI, C., P.; POMPERMAIER C.; BRANCHER, S.; MARQUES, J., L.; Roda de Chimarrão – Erva mate. Eco Regional, 6ª ed, nov. 2013. Disponível em: <https://ecoregional.com.br/wp-content/uploads/2018/05/Revista-Roda-de-Chimarrão-Edição-I-2013.pdf>