



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LETÍCIA FERNANDES MARANHÃO

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE CAFEÍNA UTILIZANDO
ARGILA POROSA HETEROESTRUTURADA

FORTALEZA

2019

LETÍCIA FERNANDES MARANHÃO

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE CAFEÍNA UTILIZANDO ARGILA
POROSA HETEROESTRUTURADA

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

Orientador: Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Junior.

FORTALEZA
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M26a Maranhão, Leticia Fernandes.
Avaliação do processo de adsorção de cafeína utilizando argila porosa heteroestruturada / Leticia Fernandes Maranhão. – 2019.
47 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Química, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Junior.

1. Cafeína. 2. Adsorção. 3. Argila porosa heteroestruturada. I. Título.

CDD 660

LETÍCIA FERNANDES MARANHÃO

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE CAFEÍNA UTILIZANDO ARGILA
POROSA HETEROESTRUTURADA

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

Aprovada em ____/____/____

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Junior (Orientador)
Universidade Federal do Ceará

Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Edy Sousa de Brito
Universidade Federal do Ceará

À minha família e aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo.

Aos meus pais, Rosa e Francisco, pela força concedida, apoio e suporte a vida toda. Por me concederem o que há de melhor e por todo amor e carinho ao longo dessa jornada. Eu tenho certeza que não poderia ter pais melhores.

Aos meus avós, Alfredo e Socorro, pelo carinho compartilhado e pelo amor incondicionado.

Ao meu querido orientador, professor Ivanildo, pela paciência, amizade e apoio durante toda a graduação e, principalmente, por acreditar em mim.

Ao meu querido companheiro de laboratório e tutor, Darlyson Guimarães, por todo apoio fornecido e pela experiência compartilhada nos últimos meses, sempre com sorriso no rosto.

Aos meus amigos que conquistei durante o primeiro ano de graduação que escolherem permanecer ao meu lado e compartilhar da dor e da delícia que é cursar Engenharia Química, Carlos Augusto, Kennedy Moreira, Mariane Silveira, Mateus Aguiar e Lucas Sassaki. São companheiros fieis que me ajudaram a enfrentar esses últimos 5 anos e meio.

Aos meus amigos de vida, Alessandra Eugênio, Carlos Jansen, Fernanda Lima e Lara Timbó pelo apoio e atenção de sempre.

Aos LAPS&C, Laboratório de Processos de Separação e Cromatografia, em nome dos colegas de laboratório, Larissa, Tiago Estrázulas e Natália Aragão, pelo apoio e conhecimento compartilhado.

A profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar pelo apoio e suporte concedidos nos últimos meses e ao prof. Dr. Edy de Sousa Brito pela prontidão.

Ao Programa de Educação Tutorial – PET Engenharia Química, pelo meu crescimento pessoal e profissional, pela descoberta de novas habilidades e por fomentar o meu amor pelo ensino.

RESUMO

A crescente demanda por café descafeinado, originalmente demandado por indivíduos que possuem problemas de saúde crônicos ou que procuram um estilo de vida mais saudável, tem estimulado estudos que criem ou otimizem os processos de descafeinação tradicionais que consistem, principalmente, em processos que envolvem água, solventes e CO₂ supercrítico. Este trabalho tem como objetivo o estudo teórico e experimental da adsorção da cafeína através da argila porosa heteroestruturada (Porous Clay Heterostructure – PCH), que tem a montmorilonita como principal componente mineral, proporcionando uma alternativa aos métodos que existem no mercado. A adsorção é um método de separação, que pode ser utilizado para extração de cafeína de uma solução, através da retenção do material na superfície do adsorvente. Dentre o procedimento experimental empregado foram analisadas as características do sistema que interferem no processo adsorptivo através da curva de calibração, teste de pH, teste de quantidade de adsorvente, cinética de adsorção e isothermas de adsorção, visando a obtenção de um percentual de remoção de cafeína otimizado. As melhores condições analisadas determinaram pH da solução igual a 4, 40 mg de quantidade de massa de adsorvente e tempo de equilíbrio igual a 60 minutos, conduzidos em batelada, resultando em 70% da cafeína adsorvida. Em relação às isothermas de adsorção, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos foi o modelo de Freundlich.

Palavras-chave: Cafeína; Adsorção; Argila Porosa Heteroestruturada;

ABSTRACT

The increasing demand for decaffeinated coffee, initially demanded by individuals who have health problems or who seek a healthier lifestyle have stimulated studies that create and optimize the processes of unempoyment, consistinf mainly of processes involving water, solventes and supercritical CO₂. The theoretical and experimental study of caffeine through the heterostructured porous clay (PCH) has as montmorillonite as the main mineral component, providing na alternative to the methods that exist in the market. Adsorption is a separation method, which can be used for extraction caffeine from a solution, by retaining the material on the surface of the absorbent. Among the experimental procedure employed were the characteristics of the system that interfere in the adsorption isotherms, aiming to obtain a percentage of caffeine removal optimized. The best analyzed conditions determined pH of the solution equal to 4, 40 mg of amount of adsorbent mass and equilibrium time equal to 60 minutes, conducted in batch, resulting in 70% of the adsorbed caffeine. In relation to the adsorption isotherms, the model that best fit experimental data obtained was the Freundlich model.

Keywords: Caffeine; Adsorption; Heterostructured Porous Clay.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química da cafeína.....	13
Figura 2 – Estrutura química do acetato de etila.....	17
Figura 3 – Fluxograma de descafeinação do café por solvente utilizando o método direto.....	18
Figura 4 – Processo de descafeinação do café utilizando o método do CO ₂ supercrítico..	19
Figura 5 – Fluxograma de descafeinação do café utilizando água.....	21
Figura 6 – Representação do processo de adsorção.....	22
Figura 7 – Mecanismo de síntese do argila porosa heteroestruturada.....	26
Figura 8 – Estrutura química da argila porosa heteroestruturada.....	26
Figura 9 – Etapas do processo de adsorção.....	27
Figura 10 – Classificação de isotermas de adsorção.....	28
Figura 11 – Ensaio para determinação do pH otimizado.....	35
Figura 12 – Ensaio para determinação da quantidade de adsorvente.....	36
Figura 13 – Cinética de adsorção da cafeína com utilização da PCH como adsorvente.....	37
Figura 14 – Ajuste dos modelos de Isotermas de Langmuir e Freundlich não lineares aos dados experimentais de adsorção de cafeína com argila porosa heteroestruturada.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades da cafeína.....	14
Tabela 2 – Solubilidade da cafeína em solventes orgânicos.....	14
Tabela 3 – Solubilidade da cafeína em água.....	14
Tabela 4 – Quantidade média de cafeína em produtos.....	15
Tabela 5 – Comparação entre adsorção física e adsorção química.....	22
Tabela 6 – Teste de pH em solução padrão de cafeína adicionada de PCH.....	34
Tabela 7 – Teste de quantidade de massa para adsorção de cafeína utilizando PCH.....	36
Tabela 8 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich.....	39
Tabela 9 – Valores de capacidade máxima (Q_m) de Langmuir para remoção de cafeína por diferentes adsorventes a 25°C.....	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia.
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
OMS	Organização Mundial de Saúde
PCH	Argila Porosa Heteroestruturada
pKa	Constante de dissociação ácida
R ²	Coefficiente de Determinação
χ^2	Qui-quadrado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1	Cafeína.....	13
2.1.1	<i>Problemas associados ao consumo de cafeína</i>	15
2.2	Descafeinação do café.....	16
2.2.1	<i>Descafeinação pelo uso de solventes orgânicos</i>	16
2.2.2	<i>Descafeinação pelo uso de CO₂ supercrítico</i>	18
2.2.3	<i>Descafeinação por água</i>	20
2.3	Adsorção.....	21
2.3.1	<i>Processos adsorptivos para remoção de cafeína</i>	23
2.4	Características do sistema que interferem na adsorção.....	23
2.4.1	<i>pH</i>	24
2.4.2	<i>Temperatura</i>	24
2.4.3	<i>Agitação</i>	24
2.5	Materiais adsorventes.....	24
2.5.1	<i>Porous Clay Heterostructure (PCH)</i>	25
2.6	Cinética de adsorção.....	26
2.7	Isotermas de adsorção.....	27
2.7.1	<i>Isoterma de Langmuir</i>	29
2.7.2	<i>Isoterma de Freundlich</i>	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1	Materiais e equipamentos utilizados.....	30
3.1.1	<i>Adsorbato</i>	30
3.1.2	<i>PCH</i>	31
3.1.3	<i>Lista de equipamentos utilizados nos ensaios de adsorção</i>	31
3.2	Métodos implementados.....	31
3.2.1	<i>Testes preliminares de influência de pH</i>	31
3.2.2	<i>Influência da quantidade de adsorvente</i>	32
3.2.3	<i>Cinética de adsorção</i>	32
3.2.4	<i>Equilíbrio de adsorção</i>	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33

4.1	Determinação da concentração de cafeína.....	33
4.2	Teste de influência do pH.....	33
4.3	Teste de massa do adsorvente.....	35
4.4	Cinética de adsorção.....	37
4.5	Isotermas de adsorção.....	37
5	CONCLUSÃO.....	40
6	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	41
	REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

A cafeína é uma das substâncias ativas com maior frequência de ingestão no mundo. Como principal fonte de cafeína para o ser humano adulto, o café está sendo o cerne principal de muitos estudos acadêmicos que abordam principalmente o consumo de café, os efeitos fisiológicos desta substância e estratégias para otimizar a produção deste. No Brasil, o consumo de café deve atingir 1,2 milhão de toneladas até 2021 (25 milhões de sacas de 48 kg), registrando uma taxa média anual de crescimento de aproximadamente 3,5% no período 2016-2021 (ABIC, 2017).

Sobre a elevada taxa de consumo de café, os estudos existentes criam um padrão de dicotomia sobre a ingestão de cafeína, não existindo uma unanimidade a respeito dos efeitos da cafeína em homens e mulheres. Segundo Brenelli (2003), a ingestão de cafeína em excesso pode causar sintomas desagradáveis, como dores de cabeça, irritabilidade, insônia, diarreia e palpitações no coração. Já segundo Nawrot et al. (2003), o consumo de café está associado à melhoria na concentração, desempenho atlético e a riscos reduzidos de incidência de Parkinson e redução do risco de câncer.

Através de análises de regressões estatísticas, foi identificado que o perfil de consumidores de café descafeinado eram de pessoas com idade avançada, menos propensos ao elitismo ou tabagismo, que possuem doenças cardiovasculares ou que procuram um estilo de vida mais saudável (Shlonsky, 2011).

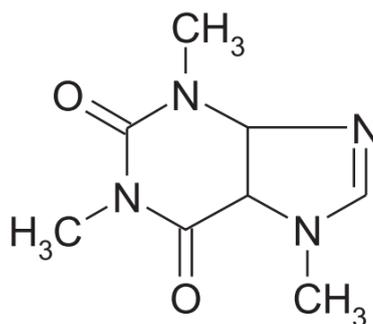
Dentre os métodos mais utilizados para produção de café descafeinado, atualmente, há a descafeinação por utilização de solventes. Essa prática envolve, em geral, perda de qualidade do produto por proporcionar a solubilização de compostos aromáticos além da cafeína. Outro método comumente utilizado industrialmente é a utilização de fluidos supercríticos, processo que oferece um produto de melhor qualidade, mas que gera custos mais altos se comparado ao processo anteriormente citado. Considerando o aumento de consumo de café descafeinado, este estudo se propõe a apresentar a adsorção de cafeína através da argila porosa heteroestruturada (Porous Clay Heterostructure – PCH) como uma alternativa aos métodos comumente utilizados por se tratar de um processo de baixo custo, operacionalmente simples e com alta eficiência. A avaliação da adsorção da cafeína na argila porosa heteroestruturada será feita através de curva de calibração, testes de pH, estudos cinéticos e termodinâmicos, acompanhando a eficiência de cada etapa em relação a remoção da cafeína.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cafeína

A cafeína é um alcaloide, que pertence ao grupo químico denominado metilxantinas, que possui nomenclatura oficial, segundo a IUPAC, de 1,3,7-trimetil-1H-purino-2,6(3H,7H)-diona e sua estrutura química pode ser visualizado pela Figura 1. Devido à diversidade de produtos que contém cafeína e por estar presente em mais de sessenta espécies de plantas ela é considerada a substância psicoativa mais popular no mundo (GLASS, 1994). Está presente em diversos alimentos e bebidas, como chocolates, guaraná, cafés, chás, refrigerantes, bebidas energéticas, além de estar presente em diversas formulações de medicamentos (MANDEL, 2002).

Figura 1 – Estrutura química da cafeína



Fonte: Monteiro e Trugo (2005).

A cafeína pode se apresentar anidra ou monohidratada, a depender de seu método de extração, com ponto de fusão a 236°C e sublima a 178°C e se apresenta visualmente como um pó branco, cristalino, com aspecto brilhante. É moderadamente solúvel em água (2,13% p/p a 25°C) e considerada solúvel em vários solventes orgânicos (Mazzafera,1991). As características principais da molécula de cafeína bem como a solubilidade em solventes orgânicos e em água podem ser analisadas com base nos dados da Tabela 1, Tabela 2 e Tabela 3.

Tabela 1 – Propriedades da cafeína

Propriedades	Valores
Ponto de ebulição (K)	628,2
Volume molar a 298 K (mL.mol ⁻¹)	144
Densidade (g.cm ⁻³)	1,321-1,333
Espectro de absorção UV em água (nm)	273-280
Ponto de sublimação (K)	451
Ponto de fusão (K)	508-511
Entalpia de fusão no ponto de fusão	21118
pKa	14

Fonte: Kopcak, 2005.

Tabela 2 – Solubilidade da cafeína em solventes orgânicos

Solvente	Temperatura (°C)	Solubilidade (g/100g de solvente)
95% 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	0,91
Clorofórmio	17	12,9
Éter etílico	18	0,12
Éter de petróleo	15-17	0,03
Tricloroetileno	15	0,76
Dicloroetileno	15	1,82
Tolueno	25	0,59
Diclorometano	33	9

Fonte: Clarke & Macrae, 1985.

Tabela 3 – Solubilidade da cafeína em água

T (°C)	Solubilidade (g cafeína/100g H₂O)
0	0,58
25	2,11
40	4,58
50	7,69
60	12,92
75	28,11
100	102,7

Fonte: Bothe & Cammenga, 1980.

2.1.1 Problemas associados ao consumo de cafeína

A Organização Mundial de Saúde (OMS) define como psicoativos ou drogas psicoativas aquelas que alteram comportamento, humor e cognição, que agem sobre os neurônios. Assim, classifica a cafeína como uma droga estimulante que aumenta a atividade do cérebro.

Houve aumento exponencial na tendência do consumo de cafeína ao longo das décadas com o acesso e o consumo de bebidas e materiais energéticos que estão presentes em nosso cotidiano como cafés, refrigerantes, barras energéticas e cápsulas (Koivusilta et al., 2016).

Os efeitos da ingestão de cafeína sobre o comportamento humano são estudados há décadas e os resultados não são convergentes. Segundo De Maria e Moreira (2007), o consumo de cafeína pode afetar negativamente o controle motor e a qualidade do sono, bem como causar irritabilidade em indivíduos com tendência ou sintomas de ansiedade, afirmando também que seu consumo regular eleva a pressão arterial de forma persistente, o que leva a recomendação da redução dos níveis de ingestão de cafeína por indivíduos que possuam hipertensão, doença coronariana e arritmia cardíaca.

Tabela 4 – Quantidade média de cafeína em produtos

Fontes de cafeína	Cafeína (mg)
Comprimidos de cafeína	100 -200 por dose
Analgésicos	32 - 65 por dose
Suplementos	6 -200 por dose
Chocolates	70 - 198 por 100g
Bebidas energéticas	80 – 160 por lata
Chá	75 – 85 por copo
Café expresso	50 – 80 por copo

Fonte: Musgrave et al., 2016.

Segundo Santos (2015), a cafeína é consumida principalmente para provocar um estado de alerta no indivíduo, sendo utilizada, majoritariamente, por brasileiros adultos em quantidades superiores a 300 mg. A quantidade média de cafeína em produtos frequentemente consumidos é mostrada na Tabela 4. A cafeína é uma droga que causa dependência física e psicológica, e opera por mecanismos similares a drogas como anfetaminas e cocaína. Seus efeitos, entretanto, são mais fracos que estas drogas, mas age nos mesmos receptores do sistema nervoso central (Reis et al., 2001).

2.2 Descafeinação do café

De acordo com o INMETRO (2012), pela resolução RDC nº 277 da Anvisa, o valor máximo permitido de cafeína em um produto dito descafeinado deve ser de 0,1% (g/100g), e caso seja um descafeinado solúvel, o valor máximo poderá chegar até 0,3 (g/100g).

Segundo Sivetz (1979) os processos de descafeinação de café originaram-se na Alemanha, antes da Primeira Guerra Mundial, e tiveram uma forte procura pela indústria desde então. Atualmente, o café descafeinado é responsável por aproximadamente 10-15% do consumo global de café (Esquivel e Jiménez, 2012) e os mercados mais importantes estão na América do Norte e Europa (King e Bott, 2012).

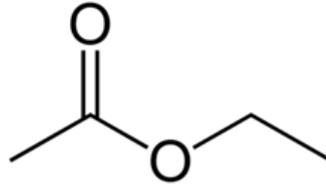
O grande número de pesquisas voltadas ao processo de descafeinação do café surgiu devido aos problemas da perda do aroma, cor e sabor do café e ao mesmo tempo se procurava a melhoria tecnológica dos equipamentos usados no processo de descafeinação (Mazzafera e Carvalho, 1991). A maioria dos métodos de descafeinação utilizados no Brasil envolvem a utilização de solventes, como diclorometano, clorofórmio, álcool, acetona, água e outros, sendo o diclorometano o mais utilizado no Brasil.

2.2.1 Descafeinação pelo uso de solventes orgânicos

Segundo França (2015), os processos originais para produção de café descafeinado surgiram a partir da técnica de extração com solvente a partir dos grãos de café, técnica que depende da solubilidade da cafeína em vários solventes orgânicos, incluindo acetona, benzeno, acetato de etilo entre outros exemplos, e pode ser realizada de forma direta com solvente no grão de café, ou indireta utilizando o solvente em uma solução resultante da imersão do grão em água quente.

Durante década de 70 do século passado, o diclorometano era o solvente com melhores resultados em relação à extração da cafeína. Porém, de acordo com estudos da International Association of Research in Cancer (1989) foi divulgado que a substância diclorometano exibia razoável poder carcinógeno com base em estudos científicos de cunho experimental utilizando animais. Segundo Kumar e Ravishankar (2009), o acetato de etila, com sua estrutura química exibida pela Figura 2, assumiu a posição como principal solvente para descafeinação do café devido completa digestão e baixíssima toxicidade.

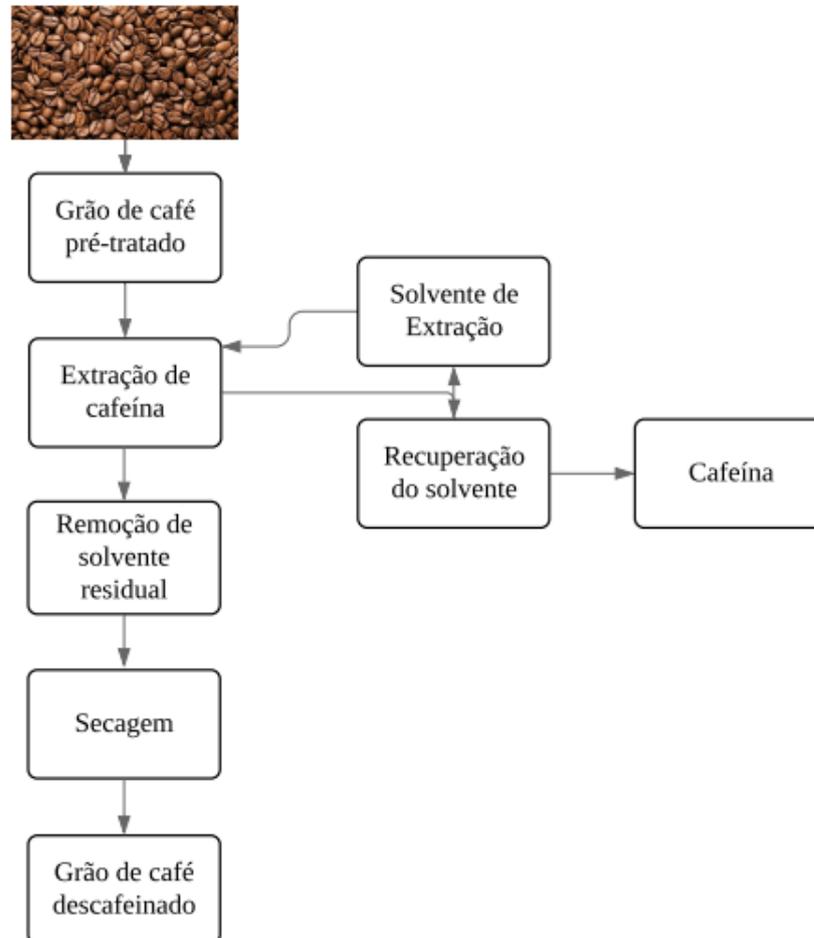
Figura 2 – Estrutura química do acetato de etila



Fonte: Revista Virtual de Química, v.7, n. 6. ISSN 1984-6835.

Segundo Jaime (2016), no processo de extração direta, representado pela Figura 3, para aumento do teor de umidade, os grãos de café são submetidos ao vapor e, em seguida, tratados com solvente, para remoção da cafeína. Em seguida são aquecidos novamente para remoção do solvente presentes como resíduo e posteriormente são submetidos ao processo de secagem, dando origem ao grão de café descafeinado. No método indireto, que não apresenta problemas de solvente residual no grão de café, o grão é mergulhado em água quente e depois a água é separada dos grãos e tratada com o solvente para a remoção de cafeína. Em seguida, compostos solúveis são devolvidos aos grãos.

Figura 3 – Fluxograma de descafeinação do café por solvente utilizando o método direto



Fonte: Adaptado de Jaime, 2016.

2.2.2 Descafeinação pelo uso de CO₂ supercrítico

O uso de dióxido de carbono supercrítico no processo de descafeinação do café foi desenvolvido por Kurt Zosel (Zosel, 1974) em 1974, e em comparação com outros métodos convencionais, este processo mostrou melhores resultados em termos de qualidade pois não havia alteração nos compostos responsáveis pelo sabor e aroma do café. (Saldaña et al., 2002).

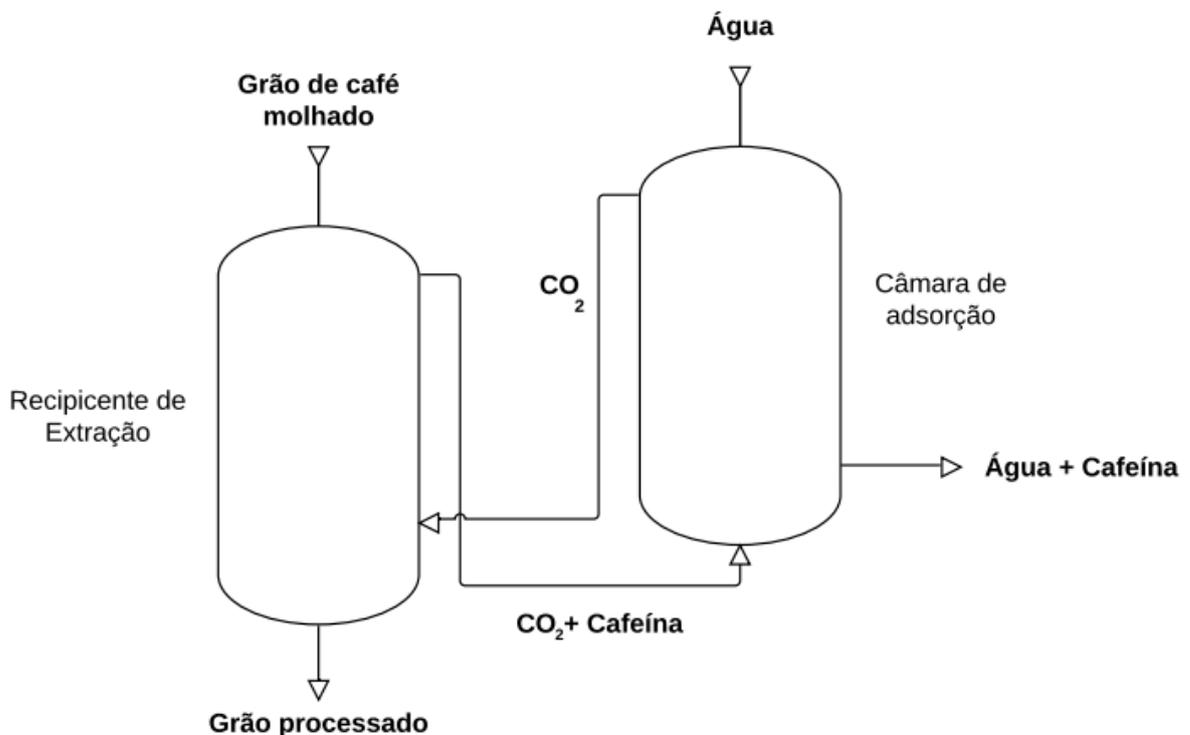
O processo de extração de cafeína utilizando CO₂ supercrítico utiliza somente CO₂ e água, solventes não tóxicos e não inflamáveis. O CO₂ também possui as vantagens de ser um gás inerte, de baixo custo e fácil obtenção, que tem baixo ponto crítico. Considera-se um processo mais vantajoso em termos ambientais e econômicos visto que se trata de gás não-

tóxico, barato e não inflamável, que sob condições atmosféricas normais, não gera resíduo sobre o produto descafeinado. A necessidade do gás carbônico ser convertido ao estado supercrítico se deve ao fato de que este não tem propriedades solventes à temperatura e pressão atmosférica padrão. (Cassel et al. 2008).

Segundo França (2015), o processo é realizado a pressões variando de 180 a 300 bar e em temperaturas de 40 a 90 °C. Na primeira etapa, os grãos de café são levados até um teor de umidade de até 50% e carregados para um recipiente de adsorção onde é circulado o CO₂ em estado supercrítico no vaso de pressão que contém água. Posteriormente, o extrato que contém a cafeína e sólidos solúveis do café é bombeado a uma câmara de adsorção onde são empregados diferentes métodos de separação, como destilação, por exemplo. Uma representação do processo de descafeinação por CO₂ supercrítico é representado pela Figura 4.

O custo de investimento inicial do processo de descafeinação utilizando CO₂ é alto em relação a outros métodos, apesar de prever uma melhor qualidade do produto e do subproduto, principalmente devido ao custo energético. (Perrut, 2000).

Figura 4 – Processo de descafeinação do café utilizando o método do CO₂ supercrítico



Fonte: Adaptado de Jaime, 2016.

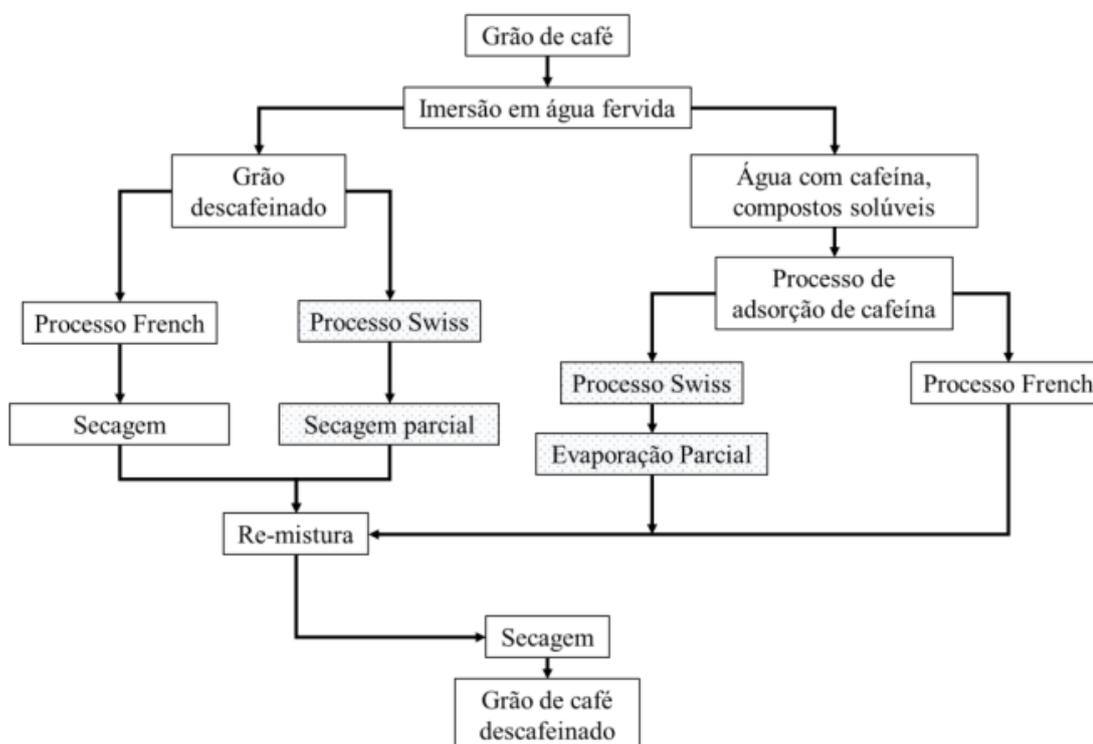
2.2.3 Descafeinação por água

Segundo Vuong e Roach (2014), o processo que utiliza água para descafeinação foi desenvolvido em 1934 por Jean Maclang, procurando na possibilidade de remover cafeína dos grãos de café recorrendo unicamente à água sem precisar do uso de solventes químicos.

No processo original de descafeinação por água, o grão de café era imerso em água quente. A cafeína que ele contém dissolve-se e é removida, mas com isso pode-se perder grande parte do caráter aromático do café. A água se mostra, nesse processo, como um solvente de baixa seletividade, dissolvendo compostos presentes no grão do café (aproximadamente 20% em peso). O café, em seguida, era retirado e transferido para secagem, utilizando um evaporador para ficar concentrado. Os resultados desse processo mostravam perdas de sólidos do café, que eram geralmente mais elevadas do que com os processos com solventes orgânicos. (KATZ, 1987).

Propondo algumas pequenas variações nesse processo, foram desenvolvidos na Suíça e França denominadas “Swiss Water Decaffeination e French Water Decaffeination”, ilustrado pela Figura 5. Esse processo de descafeinação com água utiliza também carvão ativado para remover a cafeína, porém utilizando extrato para retirar a cafeína dos grãos, carregado com todos os compostos do café de forma natural. Essa solução era passada por filtro de carvão para ficar livre de cafeína e posta em contato com os grãos novos a serem submetidos à descafeinação na forma de um processo cíclico e sem necessidade de pré-carregar o carvão ativado. Em meados de 1980, o procedimento foi refinado determinando-se os tempos e temperaturas para que o extrato retirasse a cafeína dos grãos novos, porém mantendo os componentes de sabor devido à solução estar saturada. Esse processo dura aproximadamente 10 horas resultando em um café livre em 99,9% de cafeína. (RAMALAKSHMI, 1999)

Figura 5 – Fluxograma de descafeinação do café utilizando água



Fonte: Jaime, 2016.

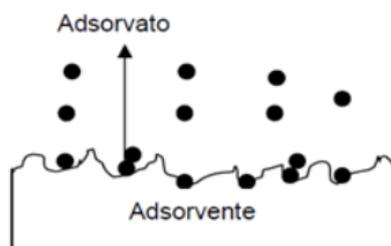
2.3 Adsorção

A adsorção é um fenômeno que envolve o enriquecimento de um ou mais componentes em uma região entre duas fases denominada camada interfacial. Uma das fases é necessariamente um sólido e a outra um fluido. Com o objetivo de indicar a direção em que ocorre a transferência de massa, o termo adsorção é utilizado quando as moléculas passam de uma fase fluida para uma fase sólida. (Rouquerol et al., 2013).

O processo de adsorção, representado pela Figura 6, ocorre na superfície do adsorvente e na de seus poros, denominadas de sítios ativos. Por se tratar de um fenômeno de superfície, apenas sólidos que possuem áreas superficiais relativamente grandes e alta porosidade são visados para uso comercial em processos adsorptivos. (McCabe, Smith, Harriot, 2004).

Um esquema representando a adsorção pode ser representado a seguir, no qual a substância a ser adsorvida, o adsorvato, são transferidas para a superfície do adsorvente, onde ocorre fisicamente a adsorção (Butt *et al.*, 2006).

Figura 6 – Representação do processo de adsorção



Fonte: Butt *et al.*, 2006.

Segundo Weber (1972), a ocorrência da adsorção foi descoberta por Scheele, em meados de 1773, que realizava experimentos utilizando carvão ativado e argilas, e observou que esses materiais poderiam ocasionar a retenção de determinados gases. Este fenômeno também pode ser diferenciado entre adsorção física e adsorção química. A adsorção física, também conhecida como fisissorção, ocorre devido a forças de Van der Waals, interações que tornam as moléculas fisicamente presas ao adsorvente e que são fracas, apesar do longo alcance; já a adsorção química, a quimissorção, ocorrer a formação de ligações químicas entre a molécula do adsorvato e do adsorvente (Ruthven, 1984). As diferenças entre os dois fenômenos foram detalhados por Schmal (2010), na Tabela 5, a seguir.

Tabela 5 – Comparação entre adsorção física e adsorção química

Características	Adsorção física	Adsorção química
Tipo de sólido	Ocorre em todos os sólidos	Depende do gás
Cobertura	Em sua maioria, multicamadas	Monocamada
Dissociação	Não há dissociação das espécies adsorvidas	Pode haver dissociação das camadas envolvidas
Reversibilidade	Reversível	Geralmente irreversível
Velocidade	Rápida	Velocidade varia, podendo ser muito lenta
Temperatura	Próxima à temperatura de ebulição do gás	Muito acima da temperatura de ebulição do gás
Energia de ativação	Nula	Maior do que zero
Calor de adsorção	Baixo (-0,5 a 5 kcal.mol ⁻¹)	Alto (-10 a -100kcal.mol ⁻¹)
Transferência de elétrons	Sem transferência de elétrons	Transferência de elétrons que acarretam em ligação química entre o adsorbato e a superfície do adsorvente

Fonte: Schmal, 2010, adaptada.

2.3.1. Processos adsorptivos para remoção de cafeína

Apesar de a adsorção ser conhecida desde meados do século 17, a remoção da cafeína por adsorção é um tema que poderá ser, ainda, vastamente estudado. Os trabalhos citados nesse tópico revelam diferentes tipos de sistemas e métodos para obtenção dessa remoção.

Os estudos de Al-Khateeb, Almotiry e Salam (2014) estudaram a adsorção de ácido acetilsalicílico, cafeína e acetaminofeno em água, com amostras coletadas em diversas regiões da Ásia, com uso de grafeno. Nesse estudo foram utilizados parâmetros como de análise como temperatura da solução, quantidade de massa de adsorvente, pH da solução e cinética.

Fernandes (2016) estudou a adsorção de cafeína e antrazina em água deionizada com o propósito de avaliar a eficiência de protótipos de filtros domiciliares de carvão ativado. Os testes de adsorção foram realizados com o uso de carvão granular de coco obtendo eficiência média de remoção de cafeína igual a 65,4%.

Sotelo (2014) optaram por utilizar argila natural do grupo das sepiolitas para estudos que envolviam a remoção de cafeína de soluções aquosas com uma metodologia que envolvia sistemas de leito-fixo. A concentração de cafeína das amostras colhidas foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). O estudo obteve 98% de remoção da cafeína em solução após 48,5 horas de agitação.

Franco et al. (2016) analisou a remoção de cafeína em solução aquosa por meio de processos de adsorção em batelada e coluna de leito fixo utilizando carvão ativado. Foram realizados testes de adsorção em batelada com avaliações de pH, quantidade de massa e cinética do processo; e também adsorção em coluna de leito fixo utilizando a solução de cafeína de formar a atravessar a coluna em fluxo ascendente e sem recirculação.

Shiono et al. (2017) estudaram a adsorção de cafeína por montmorilonita com foco no processo de descafeinação de chá verde. Os autores analisaram os efeitos do tempo de adsorção, pH e temperatura em ensaios com adição de 8,0 g a 400 mL de extrato de chá diluído e com concentrações de cafeína variando entre 0,7 a 6,2 mmol.L⁻¹.

2.4 Características do sistema que interferem na adsorção

2.4.1 pH

Segundo Calvet (1989), devido ao fato de existir forças intermoleculares no processo de adsorção, o pH do sistema também pode influenciar a adsorção. Íons hidrogênio (H⁺) e hidróxido (OH⁻) são fortemente adsorvidos e podem competir com outros íons que se desejam adsorver. De acordo com Do Nascimento et. Al (2014), o pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das cargas no adsorvente e o adsorvato. Um índice conveniente da tendência de uma superfície do adsorvente se tornar positiva ou negativamente em função do pH, é o chamado ponto de carga zero (pH_{PZC}) que corresponde ao valor de pH requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula.

2.4.2 Temperatura

Segundo Rouquerol et al. (2013), de forma generalizada, quando a adsorção de um composto é favorecida pelo aumento ou diminuição da temperatura, a dessorção é desfavorecida e vice-versa. O aumento ou diminuição das taxas de adsorção ou dessorção em função da temperatura é relacionado à energia envolvida no processo e da natureza do fenômeno.

2.4.3 Agitação

Segundo Calvet (1989), a velocidade de agitação interfere na espessura da camada limite e, conseqüentemente, na dispersão das partículas no adsorvato. Sabe-se que uma espessura menor da camada limite formada e que um meio mais homogêneo favorecem a taxa de transferência de massa. Um aumento na velocidade de agitação pode reduzir a espessura da camada limite ao redor da superfície do adsorvente e facilitar a adsorção (DEMIRBAŞ et al., 2002).

2.5 Materiais adsorventes

De acordo com Ruthven (1984), a capacidade de certos materiais para adsorver reversivelmente vapores e gases é estudada desde o século XVIII, porém a exploração desta na purificação de materiais e separação de misturas em escala industrial é relativamente recente.

Os critérios para escolha do adsorvente, que pode ser natural ou sintético, devem levar em consideração: capacidade, seletividade, regenerabilidade, compatibilidade, custo,

resistência mecânica e dimensão. Entretanto, não se deve esperar que um dado adsorvente apresente níveis ótimos para todos estes fatores (Schvartzman, 1999).

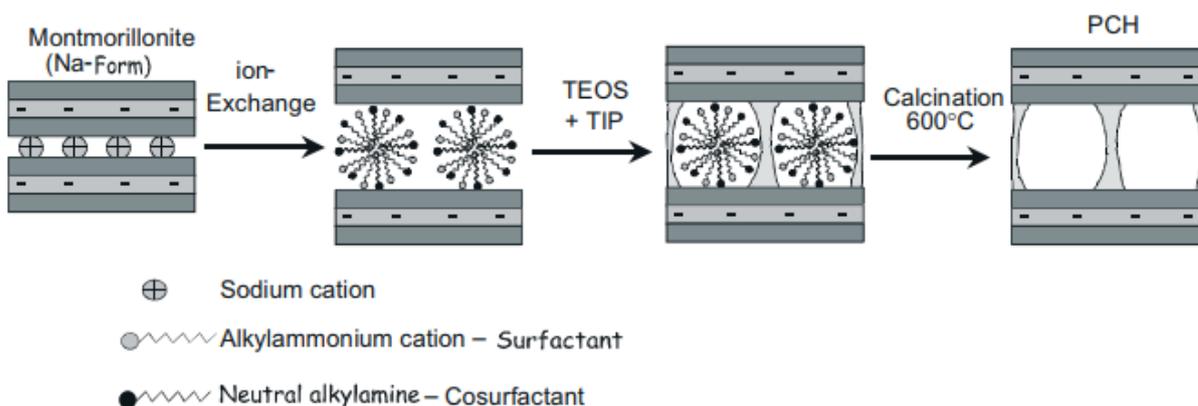
2.5.2 Porous Clay Heterostructure (PCH)

Segundo Santos (1975), “argila” é um termo utilizado para designar um grupo de materiais que possuem partículas de tamanho menor que 2 μm . As argilas são aluminossilicatos, sendo compostas por folhas tetraédricas de sílica e octaédricas de alumina alternadas, além de outros minerais, como ferro e magnésio. A presença de minerais e íons é o que permite que as argilas realizem troca iônica.

Também podem ser caracterizadas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina, que adquirem plasticidade quando umedecidas. São constituídas pelos minerais argilosos, além de quartzo, matéria orgânica e impurezas. Possuem grande área superficial e partículas finas, devido as suas características coloidais e seus aspectos estruturais inerentes. (Azevedo, 2005).

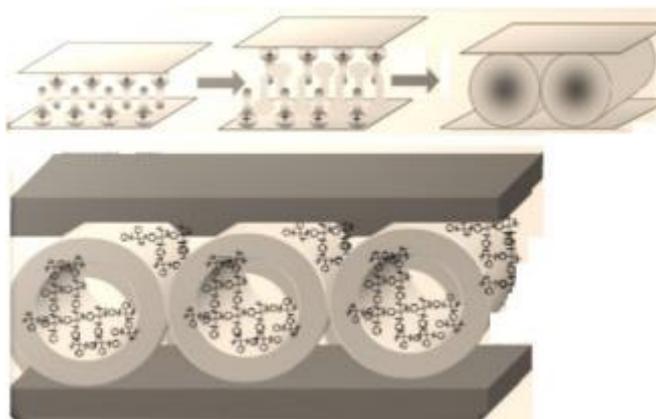
A Argila Porosa Heteroestruturada (PCH) tem a montmorilonita como principal componente mineral. Segundo Chmielarz (2009), a primeira síntese de PCH foi realizada em 1995, por Galarneau et al., a partir de argilas catiônicas, propondo alternativas na obtenção de materiais que possuíssem elevada estabilidade térmica. O processo de formação das heteroestruturas de materiais porosos (PCH), sugerido por Chmielarz (2009) e ilustrado pela Figura 7, propõe como metodologia a adição de surfactantes e co-surfactantes catiônicos que formam estruturas de micelas, a polimerização in-situ que cria pilares de silício-zircônio tendo como fonte o silício presente em torno das estruturas micelares e a remoção dos agentes orgânicos através de calcinação. Esta metodologia tem como produto o PCH, material com elevada área superficial, que possui estrutura micro e mesoporosas, com estrutura química ilustrada pela Figura 8.

Figura 7 – Mecanismo de síntese do argila porosa heteroestruturada



Fonte: Chmielarz *et al.*, 2009.

Figura 8 – Estrutura química da argila porosa heteroestruturada.

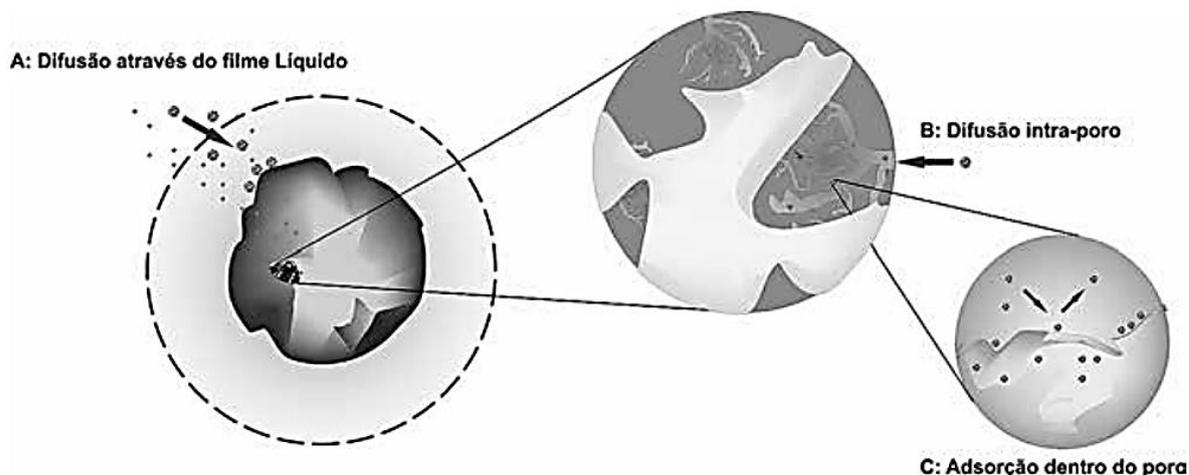


Fonte: Adaptado de Nunes *et al.* (2008).

2.6 Cinética de adsorção

A cinética do processo de adsorção depende da velocidade relativa que envolvem a difusão interna, ou seja, a transferência do adsorvato da superfície aos sítios ativos no interior das partículas; a difusão externa, pela difusão das moléculas do adsorvato até a superfície externa do adsorvente; a difusão de moléculas na superfície de fase, a qual corresponde à difusão de partículas adsorvidas ao longo da superfície do poro. As etapas citadas podem ser visualizada na Figura 9.

Figura 9 – Etapas do processo de adsorção



Fonte: Nascimento *et al.*, 2014.

A cinética de adsorção é um fenômeno que descreve a velocidade de remoção do adsorvato, sendo variável de acordo com as características físicas e químicas do soluto, adsorvente e do sistema experimental. Alguns dos parâmetros de avaliação incluem pH, temperatura, concentração do adsorvato, tamanho dos poros do adsorvente, tipo de adsorvato e a natureza da etapa limitante de velocidade de adsorção (Fernandes, 2005).

Para estudos em que o volume da solução não varia de forma significativa pode-se usar a equação 1 que auxilia no cálculo da quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio.

$$q(t) = \frac{V}{m} (C_0 - C_E) \quad (1)$$

Em que $q(t)$ representa a quantidade de soluto absorvido por massa de adsorvente em um tempo t (mg de cafeína/g de PCH); V representa o volume da solução (L); m representa a massa de adsorvente (g); C_0 é o termo referente à concentração inicial de soluto em solução (mg.L^{-1}) e C_E é o termo referente à concentração do soluto em solução no equilíbrio (mg.L^{-1}).

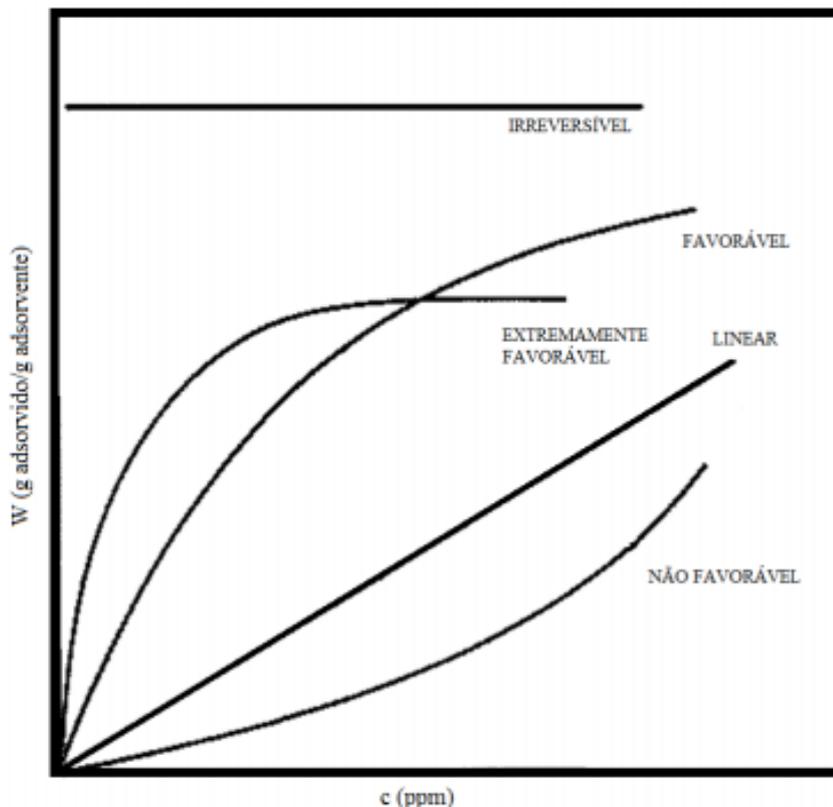
2.7 Isotermas de adsorção

A partir do estudo de isotermas de equilíbrio é possível obter informações como as características dos sólidos porosos e a distribuição de seus poros, bem como valiosas informações sobre a termodinâmica do processo. Segundo Barros (2000), as isotermas podem

ser obtidas de diferentes formas e tem como objetivo mostrar a relação de equilíbrio entre as concentrações na fase fluida e as concentrações nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura.

A classificação das isothermas de adsorção é proposta por McCabe, Smith e Harriot (2004) é representada pela Figura 10. A partir da figura é possível identificar os 5 tipos de isothermas: irreversível, favorável, extremamente favorável, linear e não-favorável. As isothermas irreversíveis não dependem da concentração de soluto e podem ser consideradas um caso limite das isothermas favoráveis. A isoterma do tipo favorável indica que a capacidade de adsorção do sólido é alta, mesmo quando a concentração de soluto é baixa. A isoterma extremamente favorável é identificada quando a adsorção ocorre ainda de forma mais independente da concentração de soluto. A isoterma linear indica que a capacidade de adsorção do sistema é proporcional à concentração em equilíbrio e não existe um limite máximo para a capacidade do adsorvente. Quando a curva é não favorável, existe a necessidade de uma concentração alta de soluto para ocorrer adsorção.

Figura 10 – Classificação de isothermas de adsorção



Fonte: McCabe, Smith e Harriot (2004); Adaptado por Oliveira (2018).

Volesky (2003) afirma que as isotermas podem ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a capacidade de adsorção e a concentração final do adsorvato na solução. Os modelos da isoterma de Langmuir e Freundlich serão apresentados a seguir.

2.7.1 *Isoterma de Langmuir*

Langmuir desenvolveu um modelo simples, publicado em 1918, com o objetivo de prever o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa, como uma função da pressão do fluido. Segundo Amuda et al. (2007) é provavelmente o modelo mais conhecido e aplicado, sendo amplamente utilizado para descrever o comportamento do adsorvato no equilíbrio para os mais diversos sistemas.

Esse modelo utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção, ou seja, baseia-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre a superfície (Amuda et al., 2007).

A isoterma de Langmuir é um modelo matemático vastamente utilizado para descrição de dados experimentais de adsorção. Sua aplicação é feita tendo como pressuposto duas hipóteses: a adsorção ocorre em monocamadas, onde considera-se que o número de sítios por unidade de massa do adsorvente é fixo; cada sítio é equivalente em energia de modo que não há interação entre as espécies adsorventes vizinhas (Brandão, 2006).

Esse modelo é representado pela Equação 2 (Langmuir, 1918),

$$Q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2)$$

em que Q_e representa a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); $Q_{m\acute{a}x}$ representa a capacidade máxima de adsorção em Langmuir ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_L significa a constante da Isoterma de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) e C_e representa a concentração de soluto na solução em equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Segundo Fontana (2016), as características da isoterma de Langmuir podem ser determinadas a partir de um fator adimensional R_L , que é definido pela equação 3,

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot Q_{m\acute{a}x}} \quad (3)$$

na qual, caso $R_L > 1$, a reação é desfavorável; se $R_L = 1$, a reação é linear; se $0 < R < 1$, a reação é favorável; se $R = 0$, a reação é irreversível.

2.7.2 Isoterma de Freundlich

O modelo da isoterma de Freundlich surgiu a partir da necessidade de modelagem dos dados experimentais que precisavam de ajustes e não se encaixavam ao modelo de Langmuir. Esta isoterma é modelada como uma equação exponencial e admite uma distribuição logarítmica de sítios ativos, uma suposição que é aceita quando não há interação entre as moléculas de adsorvato. A teoria pressupõe que a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente diminui com a concentração de adsorvato e não se restringe a adsorção de monocamadas, considerando ser um modelo de adsorção em multicamadas (Freundlich, 1926).

Os parâmetros empíricos do modelo matemático de Freundlich são constantes que dependem de diversos fatores experimentais tais como temperatura, área superficial do adsorvente e do sistema particular a ser estudado. Essas constantes se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente.

O modelo da isoterma de Freundlich é representado pela equação 4,

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

em que Q_e representa a quantidade de soluto por unidade de massa de adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_F significa constante de Freundlich ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$); C_e representa a concentração de equilíbrio de adsorvato na solução ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e n é o parâmetro empírico relacionado a classificação da isoterma em favorável ou não; Para valores entre 1 e 10, a adsorção é considerada favorável (Latini, 2006).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais e equipamentos utilizados

3.1.1 Adsorbato

A cafeína utilizada nesse estudo é proveniente da marca Sigma-Aldrich, é anidra e possui pureza superior a 99,9%. Todas as soluções de cafeína utilizadas neste trabalho foram preparadas com água destilada a partir de diluições de solução padrão do composto que possuía uma concentração de $0,184 \text{ mmol.L}^{-1}$. A solução padrão teve sua curva de calibração determinada com coeficiente de determinação de 0,999. Ao longo deste estudo, a concentração de cafeína em solução foi determinada por espectroscopia no ultravioleta visível (UV-vis) no comprimento de onda de 273 nm.

3.1.2 PCH

A argila porosa estrutura utilizada, proveniente do Reino de Espanha, foi utilizada sem alteração das propriedades químicas. O material utilizado possui estrutura com pilares de silício-zircônio entre as lamelas e foram sintetizadas por Aguiar (2016), a partir dos métodos propostos por Cecília et al. (2013).

3.1.3 Lista de equipamentos utilizados nos ensaios de adsorção

Os equipamentos utilizados nos ensaios de adsorção incluem um agitador rotativo *TE-165, marca Tecnal*; balança analítica *M 0,0001g, marca Bel Engineering*; centrífuga *CT-15000R, marca Cientec*; espectrofotômetro UV-Evolution 60S, *marca Thermo Scientific* e pHmetro *DM-22, marca Digimed*;

3.2. Métodos implementados

3.2.1. Testes preliminares de influência de pH

Com a utilização da solução padrão de $0,184 \text{ mmol.L}^{-1}$ foram realizados testes que visavam a otimização pH para determinar o ponto ótimo de adsorção da cafeína. Para realização desse procedimento foi necessário manter constante a massa do adsorvente de 20 mg e a concentração da solução nas amostras. A faixa de pH utilizada variou entre 2, 4, 6, 8, 10 e 12, com os testes feitos em duplicata. Os ajustes de pH foram feitos utilizando ácido clorídrico 0,1M e hidróxido de sódio 0,1M. As amostras foram colocadas em um agitador rotativo da marca Tecnal sob agitação de 18 rpm, a 23°C , durante 3 horas. Posteriormente, as amostras

foram centrifugadas a 10000 rpm, 23°C, durante 10 minutos em uma microcentrífuga refrigerada da marca Cientec. Em seguida, foi realizada a leitura das amostras no espectrofotômetro com leitura de comprimento de onda de 273 nm. A partir da equação obtida a partir da curva de calibração, foram estipuladas as absorvâncias das amostras, que permitiram obter resultados para determinação do pH mais adequado.

3.2.2 Influência da quantidade de adsorvente

A influência da quantidade do adsorvente PCH foi analisada por meio de experimentos com a utilização da solução padrão a 0,184 mmol.L⁻¹ e com o pH ajustado de acordo com os resultados dos testes preliminares de pH, no qual as quantidades de massa foram variadas nos ensaios (0,02g, 0,04g, 0,06g, 0,08g e 0,1g).

3.2.3 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é fundamental para o entendimento da variação da capacidade de adsorção entre o adsorvente e a solução com o adsorvato, desde o início do contato até atingir o equilíbrio, sendo fundamentais para o entendimento da eficiência da adsorção.

Para auxílio na verificação da eficiência da PCH como adsorvente, foram analisados diversos parâmetros como tempo de contato, concentração inicial da solução do adsorvato e pH da solução. Nos testes foram utilizadas séries de duplicatas, totalizando 30 soluções, contendo aproximadamente 40 mg de PCH em cada tubo de ensaio. A solução de cafeína contendo 0,184 mmol.L⁻¹ foi adicionada a cada um dos tubos. As suspensões foram agitadas durante 3 horas, sendo as análises colhidas nos tempos de 3, 5, 10, 20, 30,40,50,60, 90, 120, 150 e 180 minutos. Em cada um desses tempos, eram colhidos alíquotas dos tubos de Falcon para serem centrifugadas por 10 minutos a 15000 rpm e terem suas absorvâncias medidas no espectrofotômetro a fim de determinar a concentração final de cada amostra.

3.2.4 Equilíbrio de adsorção

Para obter as isotermas de adsorção foram preparadas soluções de 12 mL de solução de cafeína, em duplicata, com concentrações de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 25,50,65, 80,

95,110 e 125 mg/L. De cada solução foram retirados 2 mL de alíquota para realizar a leitura em espectrofotômetro no comprimento de onda de 273 nm.

Desta forma, 10 mL de cada uma das soluções foram adicionadas a tubos de Falcon de capacidade de 15 mL e posteriormente receberam uma massa de 40 mg de PCH cada e, em seguida, foram adicionadas ao agitador rotativo para serem agitadas por 90 minutos a temperatura de 25°C.

Após o tempo pré-determinado, foram retiradas mais 2 mL de alíquota de cada solução e as absorvâncias foram lidas através da leitura do espectrofotômetro e, posteriormente, foram obtidas as concentrações finais através da equação da curva de calibração.

Os dados experimentais foram analisados segundo os modelos de Langmuir e Freundlich. A capacidade de adsorção do adsorvente foi calculada através da equação 1. Os dados foram modelados através do software Excel® e avaliação dos ajustes foi realizada através do R^2 (coeficiente de determinação) e pelo desvio padrão, obtidos através dos dados experimentais.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação da concentração de cafeína

A curva de calibração a seguir foi obtida com os dados experimentais e pode ser visualizada pela Figura 11. De acordo com estudos à respeito da lei de Lambert-Beer, pode-se estabelecer uma relação entre a absorvância e a concentração de uma solução (CANASSA, 2018). Esta curva apresentou relação linear entre os dois parâmetros e a equação obtida para a regressão linear foi $A = 0,0494C + 0,0052$, sendo “A” a absorvância e “C” a concentração e obtendo o R^2 igual a 0,9994.

4.2 Teste de influência do pH

Para verificar a influência do pH no processo de adsorção da cafeína, em condições anteriormente descritas, realizou-se os experimentos durante 3 horas, com medidas de adsorvância de forma anterior e posterior a instalação dos tubos de Falcon no agitador rotativo. Os resultados deste teste estão presentes na Tabela 6.

Tabela 6 – Teste de pH em solução padrão de cafeína adicionada de PCH

pH	ABS inicial	ABS Final	Concentração (mg.L⁻¹)	% de remoção
2	0,505	0,253	20,272	50%
4	0,574	0,281	22,54	51%
6	0, 541	0,359	28,858	39%
8	0,571	0,383	30,761	33%
10	0,617	0,423	34,000	32%
12	0,528	0,479	38,57	9%

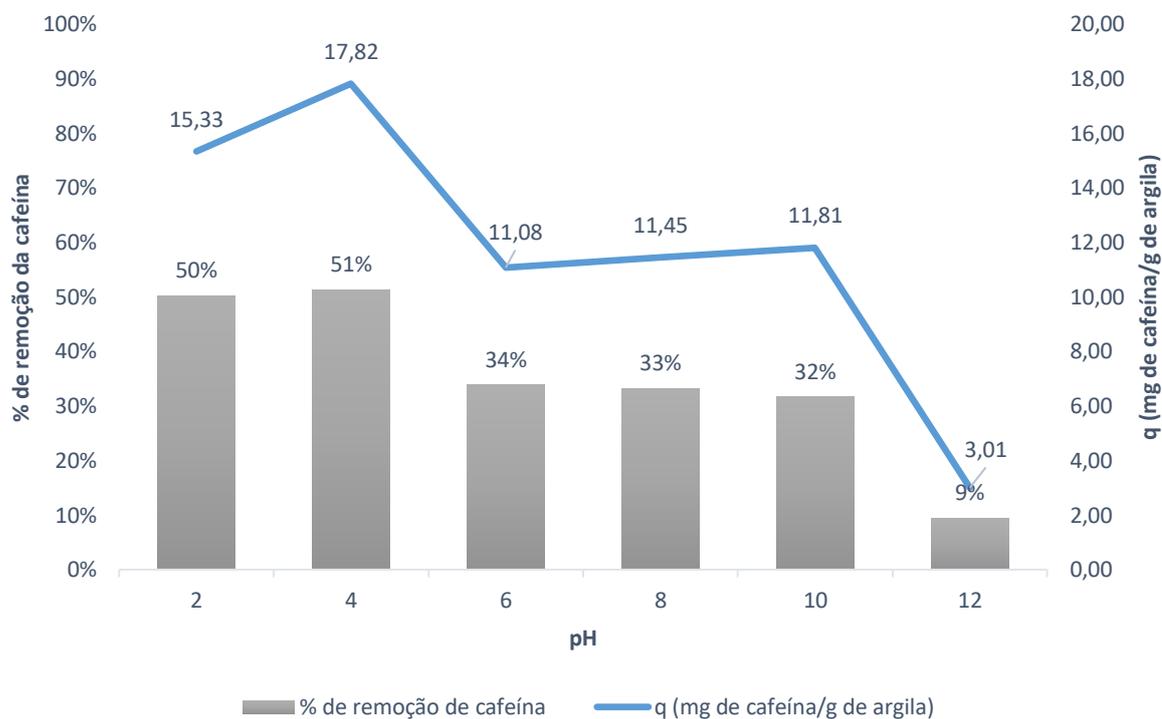
Fonte: Autor.

O cálculo da concentração é obtido através da curva de calibração e foi calculado utilizando um fator de diluição igual a 2, visto que a absorvância deve obedecer a Lei de Lambert-Beer.

Segundo Martini (2013), a fragmentação da molécula de cafeína é facilitada em pH ácidos. Com a molécula fracionada, é mais fácil de ocorrer a adsorção pois há o aumento da superfície de contato. Pode-se notar que cafeína foi melhor adsorvida em pH ácido, de acordo com os percentuais de remoção de cafeína entre os pHs 2 e 4. Essa afirmação pode ser reafirmada através da análise do pKa da cafeína, que possui valor aproximado de 14, conforme mostra a tabela 01.

Com posse dos valores da Tabela 6, optou-se pelo uso do pH 4, pela sua melhor % de remoção e que, mesmo com a pouca variação em relação ao pH 2, os demais experimentos não fossem realizados sob condições drásticas. Esse resultado é similar aos resultados obtidos por Lailach, Thompson e Brindley (1968), no qual desenvolveram um estudo para remoção de cafeína através da montmorilonita, principal componente mineral da PCH. O trabalho afirmava que o percentual de cafeína removida não varia de forma significativa entre pHs de 6 a 10. Os resultados do ensaio para determinação do pH são ilustrados pela Figura 11.

Figura 11 – Ensaio para determinação do pH otimizado.



Fonte: Autor.

4.3 Teste de massa do adsorvente

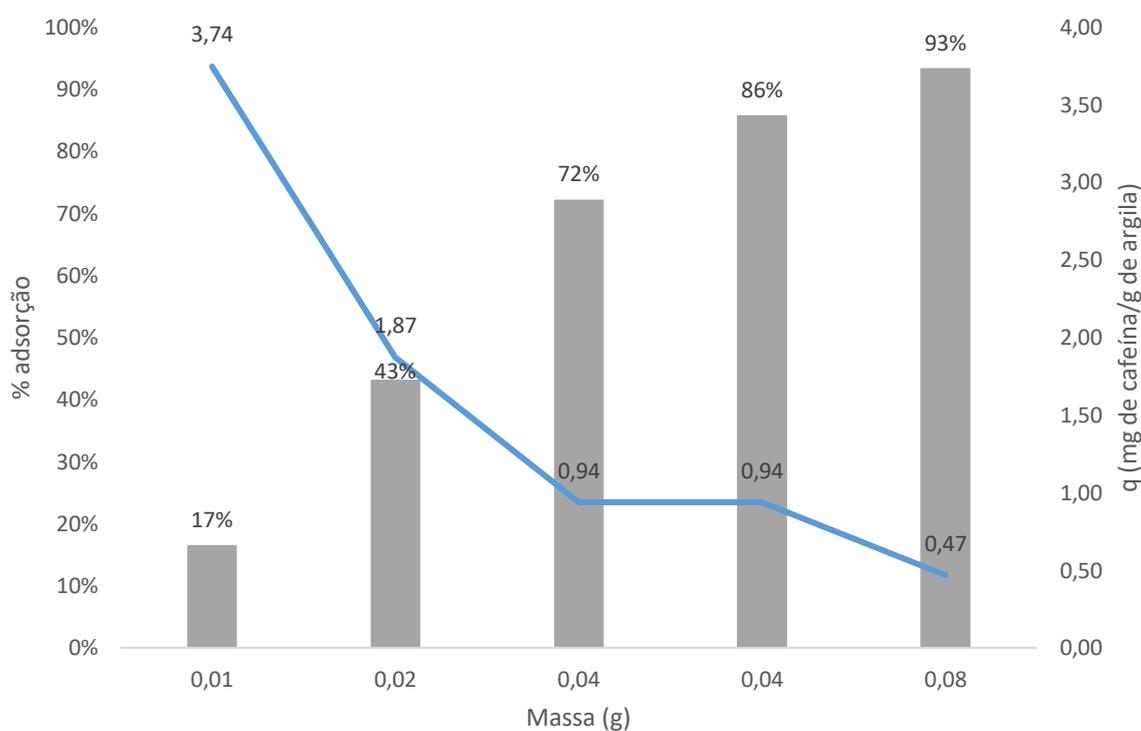
Sabendo que a quantidade de adsorvente é uma variável importante para obtenção da capacidade máxima no processo de adsorção, a partir do resultado do tópico 4.1, utilizou-se a solução de cafeína com pH 4, sendo este pH ajustado através de uma solução de HCl 0,1M. Os testes foram realizados em duplicata, utilizando tubos de ensaio com capacidade 15 mL, adicionando-se um volume de 10 mL de solução de cafeína e as quantidades de massa de adsorvente que variaram entre 10 mg e 80 mg.

Tabela 7 – Teste de quantidade de massa para adsorção de cafeína utilizando PCH

Massa (mg)	ABS final	Concentração (mg.L ⁻¹)	% de remoção
10	0,471	18,87	17%
20	0,322	12,84	43%
40	0,160	6,28	72%
60	0,085	0,085	86%
80	0,042	0,0425	93%

Fonte: Autor.

Figura 12 – Ensaio para determinação da quantidade de adsorvente.



Fonte: Autor.

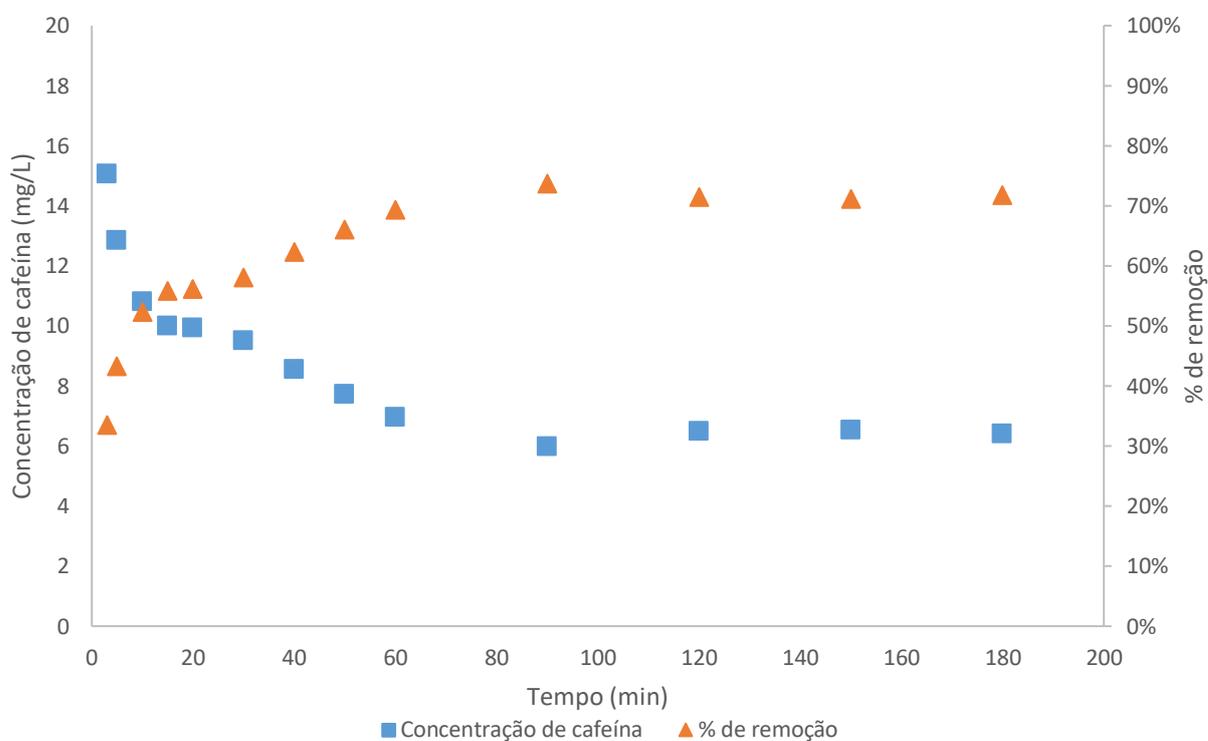
De acordo com os valores obtidos, que podem ser visualizados pela Figura 12, e visando economia no processo, optou-se pela adoção da massa de 40 mg, que possui uma boa remoção da cafeína. Apesar das massas testadas superiores a 40 mg terem resultados melhores quanto a porcentagem de remoção de cafeína, observa-se que ao dobrar a quantidade de massa, o percentual de remoção não dobrou.

4.4 Cinética de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados com o objetivo de determinar o comportamento do adsorvente e para analisar os efeitos do tempo na remoção da cafeína.

Observa-se, a partir da interpretação da Figura 13, a cinética de reação é rápida até atingir os 50 minutos e após esse tempo, a cinética acontece de forma lenta. Entre 60 e 180 minutos, o percentual de remoção variou aproximadamente 3%, obtendo em 1 hora, aproximadamente, 71% de remoção da cafeína. Desta forma, o tempo de equilíbrio escolhido de adsorção escolhido para continuar os experimentos foi de 60 minutos.

Figura 13 – Cinética de adsorção da cafeína com utilização da PCH como adsorvente.



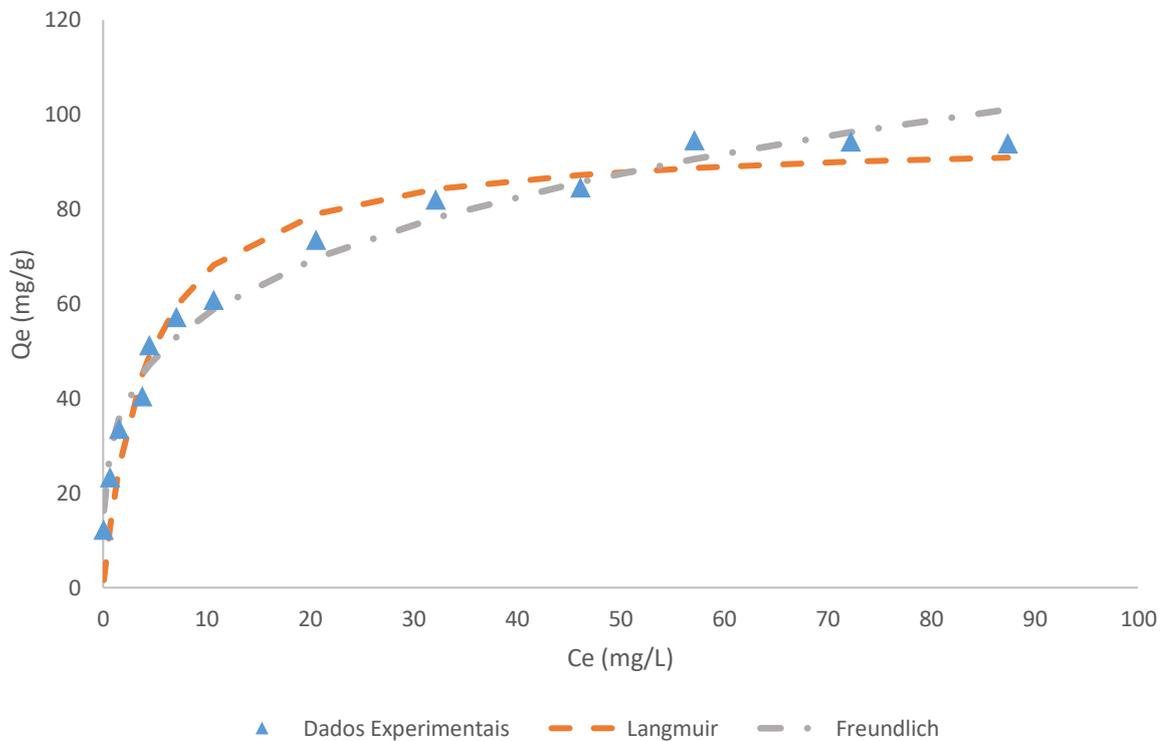
Fonte: Autor.

4.5 Isotermas de adsorção

Segundo Dong et. Al (2011) o mecanismo de adsorção determina a forma da isoterma e está é utilizada para determinar o tipo de adsorção que ocorre entre o adsorvato e o adsorvente.

As isotermas de adsorção foram obtidas utilizando as melhores condições pré-determinadas que foram pH da solução igual a 4, 40 mg de quantidade de massa de adsorvente, concentração inicial de 0,184 mmol/L e tempo de equilíbrio igual a 60 minutos, conduzidos em batelada para remover cafeína utilizando a PCH como adsorvente, como explicitado pela Figura 14. Os dados, no equilíbrio, foram analisados de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich. Através dos modelos foi possível determinar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente nas condições determinadas e se o processo é favorável ou não.

Figura 14 - Ajuste dos modelos de Isotermas de Langmuir e Freundlich não lineares aos dados experimentais de adsorção de cafeína com argila porosa heteroestruturada



Fonte: Autor.

A Figura 14 também mostra as curvas referentes aos ajustes matemáticos de Langmuir e Freundlich. Os dois modelos ajustados descrevem bem os resultados obtidos.

Os parâmetros estatísticos e os valores dos modelos de Langmuir e Freundlich serão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich

Modelos	Parâmetros	Não Linear
Langmuir	$Q_{\text{máx}}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	95,32
	K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	0,235
	R^2	0,983
	χ^2	0,093
Freundlich	N	3,887
	K_F ($\text{mg}^{(n-1)/n} \cdot \text{L}^{(1/n)} \cdot \text{g}^{-1}$)	31,99
	R^2	0,989
	χ^2	0,095

Fonte: Autor.

Analisando os parâmetros do modelo de Langmuir, sabe-se que $Q_{\text{máx}}$ define a capacidade máxima de adsorção de cafeína pelo PCH e terá seu desempenho comparado com outros adsorventes na Tabela 10. Segundo Fontana (2016), o valor de K_L , que está entre 0 e 1, representa a adsorção como favorável. Esta afirmação é reforçada pelo valor de N , no modelo de Freundlich, que se encontra entre 1 e 10, no qual segundo Latini (2006), pode-se considerar um processo favorável.

Segundo Al Temimi e Erdem (2015), a constante K_F da isoterma de Freundlich representa a quantidade de cafeína adsorvida pelo PCH para uma unidade de concentração no equilíbrio, sendo definida como coeficiente de distribuição. Os valores obtido para K_F foram de 28,79 e 31,99($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)/($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), com ajustes lineares e não-lineares, respectivamente.

De acordo com Mazuchelli e Achcar (2002), a linearização para modelos de isotermas de adsorção pode ocasionar erro na estimativa dos parâmetros. Desta forma, optou-se por também fazer os ajustes dos modelos também pela análise de regressão não-linear utilizando o software Excel, através da ferramenta Solver. Analisando os valores obtidos, obtêm-se um coeficiente de determinação de 0,983 para o modelo de Langmuir e 0,989 para o modelo de Freundlich. Comparando com o erro-padrão, que foi obtido a ferramenta de Estatística Descritiva do mesmo software, obteve-se valores de 20,18 para o modelo de Langmuir e 11,27 para o modelo de Freundlich. Analisando os resultados através do teste de qui-quadrado, que tem como objetivo Verificar se a frequência com que um determinado acontecimento observado em uma amostra se desvia significativamente ou não da frequência com que ele é esperado, observa-se que o valor de χ^2 é de 0,093 para o modelo de Langmuir e de 0,953 para o modelo de Freundlich. Estes valores não permitem a rejeição da hipótese nula,

ou seja, rejeita-se a possibilidade de que não há associação entre as variáveis. Analisando os dados obtidos, considera-se que os dois modelos se ajustaram bem aos dados experimentais.

Tabela 9 – Valores de capacidade máxima (Q_m) de Langmuir para remoção de cafeína por diferentes adsorventes a 25°C

Adsorvente	$Q_{m\max}$ (mg.g⁻¹)	Referências
Argila Verde-lodo calcinada	40,67	Oliveira, 2018
CA Comercial NS	296,00	Galhetas et al., 2014
Montmorilonita comercial <i>Mizulite</i>	67,43	Shiono et al., 2017
Nanotubos de carbono	41,60	Sotelo, 2012
Polivinilpirrolidona	45	Dong et al., 2011
Xerogel de carbono + ácido sulfúrico + ureia	182,5	Alvarez et al., 2015

Na tabela 9, mostra-se a comparação de capacidade máxima de adsorção de Q_m para alguns materiais adsorventes utilizados na adsorção de cafeína. Porém, deve-se levar em consideração, em critérios de comparação, a natureza do material estudado e as diferentes condições aos quais os testes laboratoriais foram submetidos. Ao alterar o tamanho da partícula, a concentração inicial do extrato de cafeína, o tempo de contato, a velocidade de agitação e a natureza do adsorvato, o processo de adsorção terá variância na eficiência na remoção da substância. Conclui-se que o resultado obtido através do uso da PCH como adsorvente utilizando o modelo de Langmuir, quando comparado com os dados da Tabela 9, foi bastante satisfatório, com uma boa remoção da cafeína.

5 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que a argila porosa heteroestruturada é um adsorvente adequado para remoção de cafeína, através da otimização dos parâmetros analisados, demonstrando eficiência no processo.

Na análise do teste de pH, os valores experimentais obtidos revelaram maior afinidade da PCH para a adsorção de cafeína em pH ácido, sendo o pH 4 o valor escolhido para este processo. A quantidade de massa de adsorvente de 40 mg que, apesar de não ter apresentado o maior percentual de remoção de cafeína, foi escolhida como a quantidade padrão pelo foco na economia do processo. A estabilização da cinética do processo durou 60 minutos. Nestas condições experimentais, o processo de remoção da cafeína foi de, aproximadamente, 71%.

Com base nos ajustes não lineares que foram propostos para os modelos das isotermas analisadas, observou-se que os modelos de Langmuir e Freundlich, no geral, se ajustaram bem aos dados experimentais. O modelo que melhor se ajustou foi o de Freundlich, obtendo o valor de como coeficiente de determinação 0,989.

Portanto, este trabalho contribuiu de forma significativa para o desenvolvimento de um método, com condições operacionais otimizadas, obtendo um percentual de adsorção de cafeína relevante através da argila porosa estruturada, servindo como base para pesquisas futuras que visem aplicações de argilas em soluções de cafeína.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

As seguintes sugestões são recomendadas para início de trabalhos futuros que envolvam a adsorção de cafeína utilizando argila porosa heteroestruturada como adsorvente:

- Estudar os parâmetros analisados submetidos neste estudo a diferentes temperaturas, de forma a analisar a variação da porcentagem de adsorção de cafeína;
- Sugere-se a investigação de faixas mais amplas de valores para os fatores analisados (Quantidade de adsorvente, pH, velocidade de agitação e concentração inicial de cafeína, em escalas menores, para que as condições simuladas se assemelhem ainda mais com as encontradas no meio hídrico;
- A partir dos dados experimentais, realizar a modelagem e simulação do processo para análise de viabilidade do processo de descafeinação do café em escala industrial;
- Análise da viabilidade econômica do uso do adsorvente PCH elaborados nas indústrias de descafeinação de grão de café.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, José Eurânio de. **Materiais nanoporosos para aplicação ambiental com ênfase na adsorção de contaminantes** – Estudos experimental e teórico. 2016.159 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, 2016.

ÁLVAREZ, S. et al. Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 95, p. 229–238, 2015.

AL TEMIMI, M. K.; ERDEM, M. Adsorption of Reactive Black 5 dye onto two kinds of Poly (vinyl imidazole) in aqueous solutions. **Journal of Basrah Researches**, v. 41, n. 1, 2015.

AL-KHATEEB, L. A.; ALMOTIRY, S.; SALAM, M. A. Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 191–199, 2014.

ANVISA. Agência Nacional De Vigilância Sanitária. **Resolução da diretoria colegiada- RDC nº 277**, de 27 de fevereiro de 2009. Disponível em: < www.anvisa.gov.br/legis > Acessado em: 16 dez. 2010a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO CAFÉ (ABIC). **Indicadores da indústria do café**. 2017. Disponível em: <<http://abic.com.br/estatisticas/indicadores-da-industria/indicadores-da-industria-de-cafe-2017/>> Acesso em: 10 de março de 2019.

BOTHE, H.; CAMMENGA, H. K. Phase transition and thermodynamic properties of anhydrous caffeine. **Journal of Thermal Analysis**, v. 16, p. 267 -275, 1979.

BRENELLI, E. C. S.. A extração de cafeína em bebidas estimulantes: uma nova abordagem para um experimento clássico em química orgânica. **Química nova**, v.26, p.136-138, 2003.

BRANDÃO, Poliana Cardoso. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção dos contaminantes derivados do petróleo de efluentes**. 2006. 147 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, 2006.

BRUNAUER, Stephen. **The Adsorption of Gases and Vapors Vol I - Physical Adsorption**. [s.l.] Read Books, 2008.

BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and chemistry of interfaces**. 2nd. ed. [s.l.] Weinheim: Wiley-VCH, 2006.

CALVET, R. Adsorption of Organic Chemicals in Soils. **Environmental Health Perspectives**, v. 83, p. 145–177, 1989.

CANASSA, T. A.; LAMONATO, A. L.; RIBEIRO, A. V. Utilização da lei de Lambert-Beer para determinação da concentração de soluções. **Journal of Experimental Techniques and Instrumentation**, v.1, p. 22, 2018.

CASSEL, E.; VARGAS, R. M. F.; BRUN, G. W. **Fundamentos de Tecnologia de Produtos Fitoterapêuticos**. In: Processos de Extração Supercrítica Aplicados a Produtos Naturais. Porto Alegre: Edipucrs, 2008. p. 21.

CECILIA, J. A.; GARCÍA-SANCHO, C.; VILARRASA-GARCÍA, E.; JIMÉNEZJIMÉNEZ, J.; RODRIGUEZ-CASTELLÓN, E. Synthesis, Characterization, Uses and Applications of Porous Clays Heterostructures: A Review. **The Chemical Record**, v. 18, p. 1085–104, 2018.

CHMIERLARZ, L.; KUSTROWSKI, P.; PIWOWARSKA, Z.; DUDEK, B.; GIL, B.; MICHALIK, M. Montmorillonite-based porous clay heterostructures (PCHs) intercalated with sílica-titania pillars – Synthesis and characterization. **Journal of Solid State Chemistry**, v.182, n.5, p. 1094-1104.

CLARKE, Ronald James, MACRAE, Robert, **Coffee Chemistry**, v. 1. London, New York: Elsevier Applied Science Publishers, 1985.

D'AVANZO, B.; SANTORO, L.; NOBILL, A.; LA VECCHIA, C. Coffee consumption and serum cholesterol. **Preventive medicine**, v.22, p.219-224, 1993.

DAȔBROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in colloid and interface science**, v. 93, n. 1, p. 135-224, 2001.

DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A. Cafeína: Revisão sobre métodos de análise. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 99–105, 2007.

DEMIRBAŞ, E. et al. Removal of Ni(II) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: Equilibrium studies. **Bioresource Technology**, v. 84, n. 3, p. 291–293, 2002.

DO NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Biblioteca de Ciências e Tecnologia, 2014.

DONG, Z.-B. et al. **Adsorption behavior of the catechins and caffeine onto polyvinylpyrrolidone**. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 8, p. 4238-4247, 2011.

ESQUIVEL, P.; JIMÉNEZ, V. M. Functional properties of coffee and coffee by-products. **Food Research International**, v. 46, n. 2, p. 488-495, 2012.

FERDHOLM, B.B. On the mechanism of action of theophylline and caffeine. **Acta Medica Scandinavica**, v.217, n.1, p.149-153, 1985.

FERNANDES, Roseli. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. 2005. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FERNANDES, Roberto. **Adsorção de cafeína e atrazina em filtros domiciliares de carvão ativado granular**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) Campinas - SP: Universidade Estadual de Campinas, 2016.

FRANÇA, A. Coffee: Decaffeination. **Encyclopedia of Food and Health**, v. 1, 2015.

FRANCO, Marcela Andrea Espina de; SOARES, Rafael; FÉRIS, Liliana. **Remoção de cafeína em solução aquosa por processo de adsorção em batelada e coluna de leito fixo utilizando carvão ativado**. In: XXI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2016.

FREUNDLICH, H.; HATFIELD, H. **Colloid [and] capillary chemistry**. London: Methuen, 1926.

FONTANA, K. B. Biossorção de pb(ii) por casca de urucum (bixa orellana) em soluções aquosas: estudo cinético, equilíbrio e termodinâmico. **Química Nova**, v. XY, n. 00, p. 1-7, 2016.

GALARNEAU, A.; BARODAWALLA, A. PINNAVAIA, T.J. Porous clay heterosructure (PCH) as acid catalysts. *Chemical Communications*, v.17, p. 1661-1662, 1997.

GALHETAS, M. et al. Chars from gasification of coal and pine activated with K₂CO₃: Acetaminophen and caffeine adsorption from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 433, p. 94-103, 2014.

GLASS, R. M.; Caffeine dependence: what are the implications. **JAMA**, v. 272, n. 13, p. 1065-1066, 1994.

INMETRO. Instituto Nacional De Metrologia, Qualidade E Tecnologia. **Relatório sobre análise do teor de cafeína em produtos descafeinados**. Rio de Janeiro, 2012.

KATZ, S.N. Decaffeination of coffee. In: CLARKE, R.J. MACRAE, R. (Ed.). *Coffee: technology*. London: Elsevier, 1987. v. 2, chap. 3.

KAWACHI, I.; COLDITZ, G.A.; STONE, C.B. Does coffee drinking increase the risk of coronary heart disease? Results from a meta-analysis. **British Heart Journal**, v.72, p.269-275, 1994.

KING, M.; BOTT, T. R. **Extraction of natural products using near-critical solvents**. Springer Science & Business Media, 2012.

KLATSKY, A.L.; ARMSTRONG, M.A.; FREEDMAN, G.D. Coffee, tea, and mortality. **Annals of Epidemiology**, v.3, p.375, 1993.

KOIVUSILTA, L.; KUOPPAMÄKI, H.; RIMPELÄ, A. Energy drink consumption, health complaints and late bedtime among young adolescents. **International Journal of Public Health**, p. 1-8, 2016.

KOPCAK, U., MOHAMED, R. S., **Caffeine solubility in supercritical carbon dioxide/co-solvents mixtures**. *The Journal of Supercritical fluids*, v.34, n.2, p.209-214, 2005.

KUMAR, V.; RAVISHANKAR, G. Current Trends in Producing Low Levels of Caffeine in Coffee Berry and Processed Coffee Powder. *Food Reviews International*, v.25, p. 175-197, 2009.

JAIIME, Flor Karina Leal. **Avaliação de tratamentos térmicos e químicos na preparação de carvão ativado a partir de borra de café na adsorção de cafeína em meio aquoso.** (Dissertação).2016. 134f. Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.

LACK, E.; SEIDLITZ, A. Extractions of natural products using near-critical solvents. **Extraction optimization in Food Engineering**, p. 101-139, 1993.

LAILACH, G. E.; THOMPSON, T. D.; BRINDLEY, G. W. **Absorption of pyrimidines, purines, and nucleosides by Li-, Na-, Mg-, and Ca-montmorillonite (Clay-organic studies XII).** *Clays and Clay Minerals*, v. 16, n. 4, p. 285–293, 1968.

LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LATINI, Alcione de Araújo Fontoura. **Produção de adsorvente a partir de resíduo do processamento de café solúvel visando a adsorção de aminoácidos em solução.** 2006. (Dissertação). Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.

MANDEL, H.G. Update on caffeine consumption, disposition and action. *Food and Chemical Toxicology*, v. 40, p. 1231–1234, 2002.

MARTINI, E. et al. Revisão de literatura sobre a presença de etinilestradiol e cafeína na água potável e seus efeitos sobre o organismo humano. **Novos Saberes**, Jaraguá do Sul, v. 2, n. 1, p.58-69, 2015.

MAZUCHELLI, J.; ACHCAR, J.A. Algumas considerações em regressão não linear. **Acta Scientiarum**, Maringá v. 24, n. 6, p. 1761-1770, 2002.

MAZZAFERA, P. Maté drinking: caffeine and phenolic acid intake. **Food Chemistry**, v. 60, p. 67-71, 1997.

MAZZAFERA, P.; CARVALHO, A. A cafeína do café. **Documentos do Instituto Agrônômico**, v.25, 1991.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering.** New York: McGraw-Hill College, 2004.

MONTEIRO, M.C., TRUGO, L.C. Determinação de compostos bioativos em amostras comerciais de café torrado. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 637-641, 2005.

MUSGRAVE, I. F. et al. Caffeine toxicity in forensic practice: possible effects and underappreciated sources. **Forensic Science, Medicine, and Pathology**, v. 12, n. 3, p. 299-303, 2016.

NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C.; **Adsorção: Aspectos Teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2014.

NAWROT, P.; JORDAN, S.; EASTWOOD, J.; ROTSTEIN, J.; HUGENHOLTZ, A., & FEELEY, M. Effects of caffeine on human health. **Food Additives and Contaminants**, v. 20, n.1, p. 1-30, 2003.

NUNES, C.D.; PIRES, J.; CARVALHO, A.P.; CALHORDA, M.J.; FERREIRA, P.; Synthesis and characterisation of organo-silica hydrophobic clay heterostructure for volatile organic compounds removal. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.111, n.1-3, p. 612-619, 2008.

NURIMINEN, M.L.; NIITYNEN, L.; KORPELA, R.; **Coffee, caffeine and blood pressure: a critical review**. *European Journal of Clinical Nutrition*, p. 831-839, 1999.

OLIVEIRA, Maria Fernanda. **Avaliação da argila verde-lodo como adsorvente na remoção de cafeína**. 2018. 149f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, 2018.

PERRUT, M. Supercritical fluid applications: Industrial developments and economic issues. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.39, n.12, p. 4531-4535, 2000.

RAMALAKSHMI, K.; RAGHAVAN, B. Caffeine in coffee: Its removal. Why and How? **Critical Review Food Science Nutrition**, v. 39, p. 441, 1999.

REIS, M.S.; PERON, A.P.; VICENTINI, V.E.P. **Ação do café e da cafeína no organismo**. *Arquivos do Museu Dinâmico Interdisciplinar*, v.5, n.2, p. 21-7, 2001.

ROUQUEROL, Françoise, ROUQUEROL, Jean; SING, Kenneth. **Adsorption by Powders and Porous Solids**. London: Academic Press, 1999.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of adsorption and adsorption process**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 1984.

SALDAÑA, M. et al. **Decaffeination of guaraná seeds in a microextraction column using water-saturated CO₂**. *The Journal of supercritical fluids*, v. 22, n. 2, p. 119-127, 2002.

SANTOS, Pécio de Souza. **Tecnologia de Argilas aplicada às argilas brasileiras: Fundamentos**. Volume 1. Texas: Edgard Blücher Ltda., 1975.

SHLONSKY, A. L.; KLATSKY, A. L.; ARMSTRONG, M. A. **Traits of Persons Who Drink Decaffeinated Coffee**, v. 3, p. 4, 2003.

SCHMAL, Martin. **Cinética e reatores: aplicação na engenharia química**. Engenho de Dentro: Sinergya, 2010.

SCHVARTZMAN, Mônica Maria de Abreu Mendonça. **Metodologia para separação de adsorventes de zeólita para separação de gases pelo processo PSA**. Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas, São Paulo, 1999.

SHIONO, T.; YAMAMOTO, T.; YOSHIDA, Y. **Selective decaffeination of tea extracts by montmorillonite**. *Journal of Food Engineering*, v. 200, p. 13–21, 2017.

SIVETZ, M.; DEROSIER, N.W. **Coffee technology**. Westport: The AVI, 1979.

SOTELO, J. L. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 7, p. 967–974, 2012.

SMITH, A. P.; KENDRICK, A. M.; MABEN, A. L. Effects of breakfast and caffeine on the performance and mood in the late morning and after lunch. **Neuropsychobiology**, v.26, p.198, 1992.

VUONG, Q. V.; ROACH, P. D. Caffeine in green tea: its removal and isolation. **Separation & Purification Reviews**, v. 43, n. 2, p. 155-174, 2014.

WEBER , W.J . **Physicochemical processes for water quality control**. New York: Wiley-Interscience, 1972.

ZOSEL, Kurt. **Process for recovering caffeine**, US Pat. 1974.