

## CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DA CAFEÍNA

ANA PAULA S. CAPUCI<sup>1\*</sup>, ANA CAROLINA B. SILVA<sup>2</sup>, RICARDO A. MALAGONI<sup>2</sup>, JOSÉ ROBERTO D. FINZER<sup>1</sup>, ELOÍZIO J. RIBEIRO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade de Uberaba, Programa de Mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química

<sup>2</sup>Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química

<sup>3</sup>Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química

\*e-mail: anap.silva@uniube.br

**RESUMO** – A cafeína é amplamente utilizada na indústria química, alimentícia e farmacêutica. Conhecer seu comportamento durante a operação de cristalização é de suma importância para entender a dinâmica do crescimento dos cristais. Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo acompanhar a evolução dos cristais de cafeína durante a etapa de cristalização da cafeína em solução aquosa. A análise foi realizada por quantificação da massa dos cristais e da concentração da solução, além da observação do crescimento dos cristais em microscópio ótico. Os dados experimentais foram correlacionados utilizando o método proposto por Mullin para a cinética de cristalização. Os resultados mostraram que a massa dos cristais aumentou ao decorrer da operação, mas a dimensão característica dos cristais diminuiu. Isso se deve ao fato de a geometria acicular dos cristais de cafeína propiciar a quebra longitudinal dos cristais.

## INTRODUÇÃO

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

Altimari et al. (2001) afirmaram que a cafeína é uma substância com capacidade de

excitar e restaurar as funções cerebrais e bulbares, sendo utilizada e comercializada livremente, por apresentar uma baixa capacidade de causar dependência. A cafeína também pode ser classificada como droga, já que serve de princípio ativo em alguns fármacos.

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

A cristalização é uma operação unitária que envolve a separação de uma fase sólida a partir de um sistema em fase líquida (Harrison et al., 2003). Essa operação é realizada em, aproximadamente, 70% dos sólidos produzidos

pelas indústrias de processos químicos e farmacêuticos (Finzer, Malagoni, 2016). Em termos de Engenharia Química moderna, a cristalização é um processo de transferência simultânea de calor e massa com uma forte dependência da dinâmica do fluido e da partícula (Teixeira, 2014).

O acompanhamento da taxa de nucleação é fundamental para a cristalização. Muitas correlações baseadas na supersaturação de soluções são capazes de explicar a nucleação. Em cristalizadores industriais, muitos núcleos são gerados pelo contato das paredes e superfícies internas do cristizador com o meio de cristalização, além do atrito entre os cristais, a taxa de nucleação estará em função da agitação, da densidade da suspensão e da supersaturação (Merheb, 2009). Sendo assim, o objetivo geral deste trabalho é estudar a cinética de crescimento de cristais de cafeína.

## METODOLOGIA

Com o intuito de se conhecer o comportamento dos cristais de cafeína durante a etapa de cristalização, procedeu-se um estudo da cinética de crescimento de cristais na condição otimizada obtida por Capuci (2019). As amostras foram coletadas do início ao final da cristalização, em intervalos de 10 minutos.

### Amostragem dos cristais para cálculo da cinética de nucleação e crescimento dos cristais

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

### Cinética de crescimento dos cristais

A determinação do crescimento dos cristais de cafeína baseia-se na taxa de crescimento dos cristais  $G$ , que relaciona uma dimensão característica da partícula ( $L_c$ ) e o tempo de cristalização, sendo  $G$  a derivada de

$L_c$  em função do tempo. A dimensão característica foi calculada de acordo com a Equação 1, que correlaciona a maior ( $L_1$ ) e a menor dimensão da partícula ( $L_2$ ), conforme discutido por Mullin (2001).

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

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

Neste trabalho, a equação da taxa de crescimento  $G$  utilizada para estimação do coeficiente de transferência de massa  $K_G$ , foi determinada pela correlação descrita na Equação (2), (McCabe, Smith, Harriot, 2007).

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

A área superficial foi calculada usando a área projetada, obtida de análise de imagens, como demonstrado pela Equação (3). O fator de forma superficial e o fator de forma volumétrica foram calculados de acordo com as Equações (4) e (5), respectivamente. A ordem cinética de cristalização foi obtida usando a Equação (6).

$$a_s = 4a_p \quad (3)$$

$$\beta = \frac{a_s}{L_c^2} \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{m_c}{\rho L_c^3} \quad (5)$$

$$G = \frac{\beta}{3\alpha\rho} K_G \Delta C^g \quad (6)$$

Com a concentração obtida experimentalmente,  $K_G$  quantificado pela Equação (2) e a área superficial calculada pela Equação (3), também foi calculada a taxa de transferência de massa, com a Equação (7), conforme McCabe, Smith, Harriot (2007).

$$K_G = \frac{\dot{m}}{a_s \Delta C} \quad (7)$$

A unidade experimental consistiu em um cristizador de vidro borossilicato encamisado com fundo cônico, hermeticamente fechado e conectado a um banho termostatizado da marca Tecnal, modelo TE-184. O mecanismo de agitação do conteúdo do cristizador foi composto por um agitador mecânico da marca Gehaka, modelo AM-20, dotado de uma haste com hélice tipo naval de três pás, conforme apresentado na Figura 1.



Figura 1: Unidade experimental de cristalização.

## RESULTADOS

Para se estudar a cinética de crescimento dos cristais de caféina comercial, foram realizados experimentos em duplicata na condição otimizada:  $S = 1,138$ ;  $t = 95$  min; e  $A = 222$  rpm; sendo  $S$ , a supersaturação,  $t$ , o tempo de cristalização e  $A$ , a agitação. Na Tabela 1, são reportados os dados obtidos dos experimentos com os respectivos desvios.

Os dados da Tabela 1 foram utilizados para o cálculo da velocidade de crescimento dos cristais. A curva apresentada pela Figura 2 e a Equação (8) ( $r^2 = 0,9976$ ) expressam a diminuição da dimensão característica dos cristais em relação ao tempo de cristalização.

$$L_c = 1,19 \cdot 10^{-4} - 1,51 \cdot 10^{-4} t + 1,33 \cdot 10^{-4} t^2 - 0,4 \cdot 10^{-4} t^3 \quad (8)$$

Tabela 1: Dados obtidos em função do tempo.

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

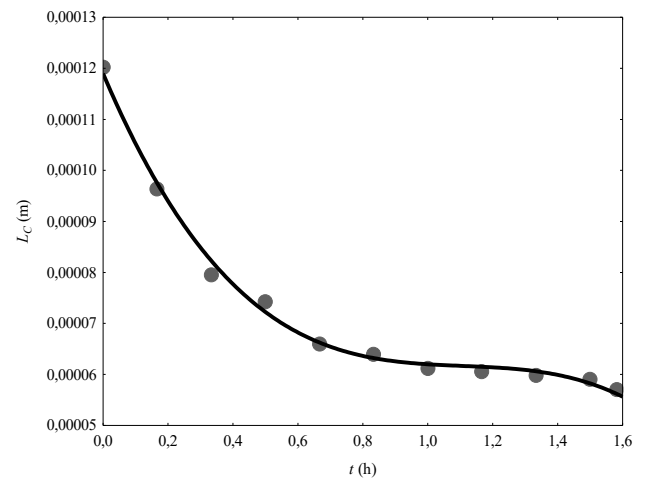


Figura 2: Diminuição dos cristais em função do tempo.

Analisando a Equação (8) e a Figura 2, nota-se que a dimensão característica dos cristais de caféina diminui no decorrer da etapa de cristalização. Com aplicação de agitação por impelidor com três pás, esperava-se que todas as partículas estivessem suspensas, e pela supersaturação existente, iriam crescer. Esses resultados indicam um comportamento inesperado a esse conceito, que pode ter significado na existência de zonas com pouca

circulação de partículas (formação de zonas com acúmulo de partículas) e/ou mesmo nucleação secundária expressiva ao longo do processo, nessas condições de operação, causadas pelo atrito cristal-cristal e cristais-superfície (TEIXEIRA, 2014). Outro ponto a ser analisado, é o fato de os cristais de cafeína terem forma de agulhas, o que caracteriza que o crescimento longitudinal seja predominante. Dessa forma, os cristais se quebram formando partículas menores, o que aumenta a população de cristais e com redução das dimensões.

A partir da Equação (8) foi determinada a equação da taxa de variação da dimensão característica, Equação 9, que consiste na derivada da equação da dimensão característica dos cristais em função do tempo. Substituindo os valores do tempo (em horas) na Equação (9) ( $r^2 = 0,8056$ ), construiu-se a curva apresentada na Figura 3.

$$G = 1,51 \cdot 10^{-4} - 2,66 \cdot 10^{-4}t + 1,2 \cdot 10^{-4}t^2 \quad (9)$$

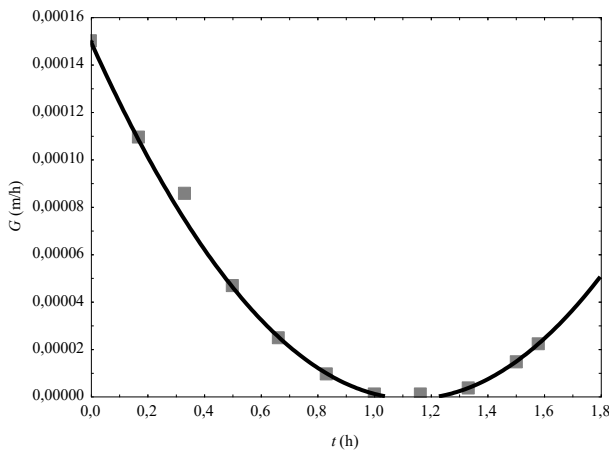


Figura 3: Comportamento da taxa de diminuição da dimensão característica dos cristais em função do tempo.

Uma correlação entre a massa e o tempo de cristalização também foi obtida. A Figura 4 e a Equação (10) ( $r^2 = 0,9936$ ) mostram como a massa dos cristais aumenta em função do tempo. O aumento da massa dos cristais é coerente fisicamente, visto que a operação foi toda conduzida dentro da zona metaestável.

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

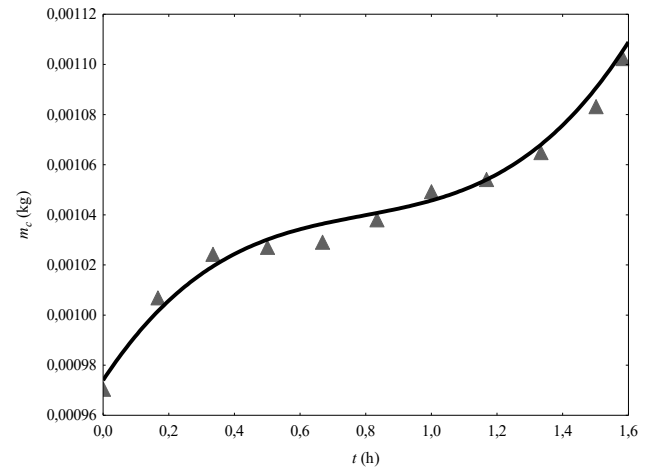


Figura 4: Aumento da massa dos cristais em função do tempo de cristalização.

Analisando a Equação 10 e a Figura 4, nota-se que há um aumento acentuado na massa dos cristais no início da cristalização, devido à transferência de massa da solução para as sementes. A quebra dos cristais possibilita o aumento da massa dos cristais. E outro motivo para o aumento da massa é a formação de novos núcleos. Este comportamento pode ser comprovado ao se plotar o gráfico da derivada da variação da massa com o tempo ( $dm/dt$ ) em função da concentração da solução (Figura 5).

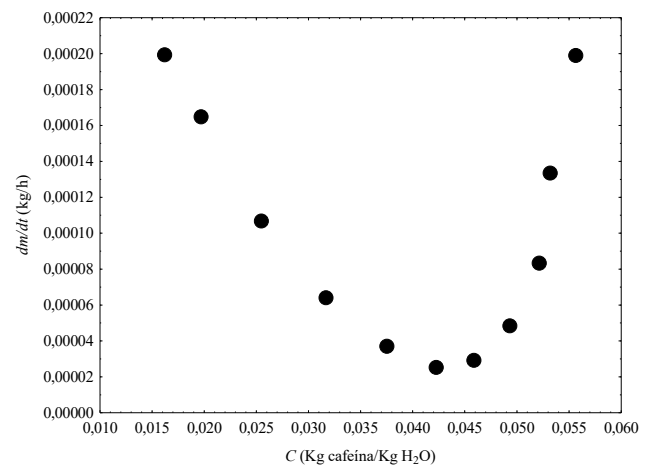


Figura 5: Derivada da massa pelo tempo ( $dm/dt$ ) em função da concentração da solução.

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

A área projetada ( $a_p$ ) foi obtida da análise de imagens dos cristais. A área superficial ( $a_s$ ) da cafeína foi calculada como sendo quatro vezes a projetada ( $a_s = 4 a_p$ ), já que os cristais de cafeína são aciculares e apresentam quatro faces. O fator de forma superficial do cristal ( $\beta$ ) e o volumétrico ( $\alpha$ ), que são adimensionais, foram obtidos de acordo com as Equações (4) e (5), respectivamente. Na Tabela 2 o resultado da área superficial e dos fatores de forma volumétrico e superficial em função tempo.

Na Tabela 3 estão indicados os valores da taxa de transferência de massa ( $dm/dt$ ) obtida pela Equação (10), da diferença de concentração ( $\Delta C$ ) e do coeficiente de transferência de massa ( $K_G$ ), obtido ao utilizar a Equação (7), como reportado por McCabe, Smith, Harriott (2007).

Na Tabela 3 também estão indicados os valores da taxa de variação da dimensão característica do cristal ( $G$ ) teóricos, que foram obtidos pela Equação (2), ao se utilizar as variáveis: coeficiente de transferência de massa ( $K_G$ ), diferença de concentração da solução ( $\Delta C$ ) e a densidade da cafeína ( $1230 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

Tabela 2: Área superficial, fator de forma volumétrico e superficial.

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

Os valores de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $K_G$ ,  $\Delta C$  e  $G$  foram utilizados no cálculo da ordem cinética de cristalização ( $g$ ) ao se utilizar a Equação (6). Para tal, adotou-se valores médios para as constantes de forma volumétrica ( $\alpha$ ) e superficial ( $\beta$ ) iguais a 0,9677 e 1,146, respectivamente. A ordem cinética da cristalização,  $g$ , foi de 0,803.

Tabela 3: Concentração, taxa, coeficiente de transferência de massa e taxa de variação da dimensão característica do cristal de cafeína comercial.

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

Os valores de  $G$  e  $K_G$  calculados, possuem diferença ao longo da cristalização, devido à influência hidrodinâmica durante a agitação. O tamanho do cristal interfere no fenômeno de transferência de massa dos cristais. Quando a taxa de crescimento e  $\Delta C$  apresentam valores diferentes durante a cristalização,  $K_G$  varia conforme a alteração do tamanho do cristal (MULLIN, 2001).

## CONCLUSÃO

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

Os resultados relevantes deste estudo foram: constantes de forma volumétrica ( $\alpha$ ) e superficial ( $\beta$ ) iguais a 0,9677 e 1,146; ordem cinética da cristalização,  $g$ , 0,803 e devido a forma acicular dos cristais, eles se fragmentam ao longo da cristalização devido a atrito, tensões e choques no sistema agitado.

## NOMENCLATURA

$a_p$  área projetada ( $\text{m}^2$ )

$A$	agitação (rpm)
$a_s$	área superficial ( $m^2$ ) taxa de variação da dimensão
$G$	característica dos cristais de cafeína (m/h)
$g$	ordem cinética de cristalização
$K_G$	constante de transferência de massa ( $kg/m^2h$ )
$L_1$	maior dimensão da partícula (m)
$L_2$	menor dimensão da partícula (m)
$L_c$	dimensão característica da partícula (m)
$\dot{m}$	taxa de transferência de massa (kg/h)
$m_c$	massa dos cristais de cafeína (kg)
$S$	grau de supersaturação
$t$	tempo de cristalização (min)
$\alpha$	fator de forma volumétrico
$\beta$	fator de forma superficial
$\Delta C$	diferença de concentração (kg cafeína/ kg de água)
$\rho$	densidade da cafeína ( $kg/m^3$ )
$\sigma$	desvio de resultados

## REFERÊNCIAS

- ALTIMARI, L. R., CYRINO, E. S., ZUCAS, S. M., OKANO, A. H., BURINI, R. C. (2001). Cafeína ergogênico nutricional no esporte. *Revista Brasileira Ciência e Movimento*. Brasília v. 9, n. 3, p. 57 – 64.
- CAPUCI, A. P. S. (2019). *Cristalização da cafeína extraída da casca do café*. 163 p. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- FINZER, J. R. D.; MALAGONI, R. A. (2016). *Cristalização*. In: TADINI, C. C.; TELIS, V. R. N.; MEIRELLES, A. J. A.; PESSOA FILHO, P. A. *Operações unitárias na indústria de alimentos*. LTC: Rio de Janeiro - RJ. p. 301 - 347.
- HARISSON, R. G.; TODD, P.; RUDGE, S. R.; PETRIDES, D. P. (2003). *Bioseparations science and engineering*. 1 ed. New York: Oxford University Press, 406 p.
- KOPACK, U. (2003). *Extração de cafeína da planta do guaraná (Paullinia cupana) com dióxido de carbono supercrítico e co-solventes*. 237 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Química, Campinas.
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. (2007). *Operaciones unitarias en ingeniería química*. 7ª ed. McGraw Hill Interamericana, 1211p.
- MERHEB, G. A. (2009). *Estudo do processo de cristalização de sacarose a partir de soluções provenientes de cana-de-açúcar por resfriamento controlado*. 165 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, São Carlos.
- MULLIN, J. W. (2001). *Crystallization*. 4 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 594p.
- TEIXEIRA, G. A. (2014). *Cristalização em leite vibrado: uso de soro de queijo purificado na separação de lactose*. 2014. 272 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Uberlândia - Faculdade de Engenharia Química, Uberlândia.
- TELLO, J.; VIGUERA, M.; CALVO, L. (2011). Extraction of caffeine from robusta coffee (*Coffea canephora* var. Robusta) husks using supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*. v. 59. p. 53 - 60.