

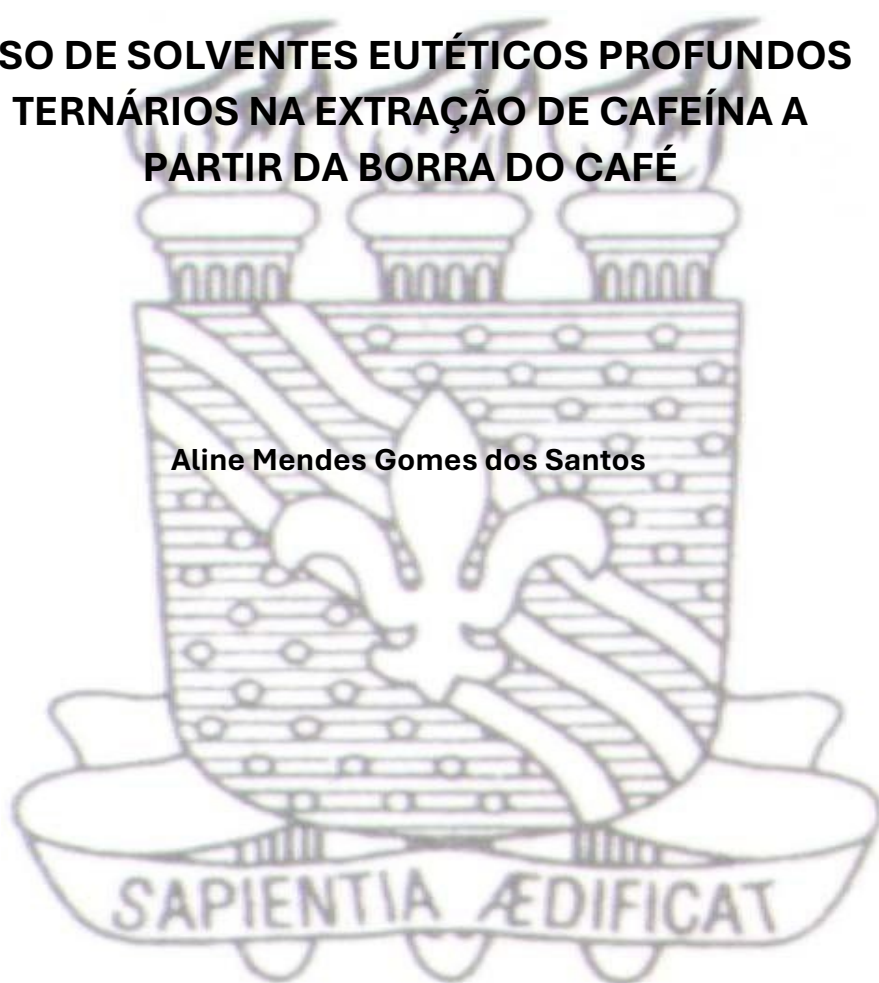


**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**USO DE SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS
TERNÁRIOS NA EXTRAÇÃO DE CAFEÍNA A
PARTIR DA BORRA DO CAFÉ**

Aline Mendes Gomes dos Santos





**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**USO DE SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS
TERNÁRIOS NA EXTRAÇÃO DE CAFEÍNA A PARTIR
DA BORRA DO CAFÉ**

Aline Mendes Gomes dos Santos*

Dissertação apresentada como
requisito para obtenção do título de
Mestre em Química pela Universidade
Federal da Paraíba.

Orientador: Profa. Dra. Liliana de Fátima Bezerra Lira de Pontes

2º Orientador(a): Profa. Dra. Amália Geiza Gama Pessoa

***Bolsista (CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de
Nível Superior)**

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S237u Santos, Aline Mendes Gomes dos.

Uso de solventes eutéticos profundos ternários na
extração de cafeína a partir da borra do café / Aline
Mendes Gomes dos Santos. - João Pessoa, 2025.

64 f. : il.

Orientação: Liliana de Fátima Bezerra Lira de
Pontes, Orientação: Amália Geiza Gama Pessoa.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Solventes. 2. Extração de cafeína. 3. MSR. 4.
Borra do café. I. Pontes, Liliana de Fátima Bezerra
Lira de. II. Pessoa, Amália Geiza Gama. III. Título.

UFPB/BC

CDU 54-145.82(043)

Uso de solventes eutéticos profundos ternários na extração de cafeína a partir da borra do café.

Dissertação de Mestrado apresentada pela discente Aline Mendes Gomes dos Santos e aprovada pela banca examinadora em 13 de maio de 2025.

Documento assinado digitalmente
 LILIANA DE FATIMA BEZERRA LIRA DE PONTES
Data: 13/05/2025 11:07:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Liliana de Fátima Bezerra Lira de Pontes
DQ/UFPB
Orientadora/Presidente

Documento assinado digitalmente
 AMALIA GEIZA GAMA PESSOA
Data: 13/05/2025 11:15:57-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Amália Geisa Gama Pessoa
DQ/UFPB
ia. Orientadora

Documento assinado digitalmente
 RONNY FRANCISCO MARQUES DE SOUZA
Data: 13/05/2025 15:40:44-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Ronny Francisco Marques de Souza
IFAL/Piranhas-AL
Examinador externo

Documento assinado digitalmente
 DAYSE DAS NEVES MOREIRA
Data: 14/05/2025 10:55:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Dayse das Neves Moreira
DQ/UFPB
Examinadora interna

Emitido em 10/06/2025

ATA Nº 1/2025 - PPGQ (11.01.14.55)
(Nº do Documento: 1)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 10/06/2025 10:41)
LILIANA DE FATIMA BEZERRA LIRA DE PONTES
PROFESSOR DO MAGISTERIO
SUPERIOR 1491615

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufpb.br/documentos/> informando seu número:
1, ano: **2025**, documento (espécie): **ATA**, data de emissão: **10/06/2025** e o código de verificação: **c03409b5f9**

Dedicatória

Dedico esta dissertação a todos que me inspiraram, apoiaram e acreditaram em meu potencial ao longo desta jornada.

À minha filha Maya, minha maior motivação e fonte inesgotável de amor e inspiração. Que este trabalho seja um exemplo de que com dedicação e persistência, podemos conquistar nossos sonhos.

À minha mãe, por sua força, carinho e apoio incondicional, que me deram a base para trilhar este caminho.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por me conceder força, sabedoria e saúde ao longo desta caminhada.

À minha família, minha mãe, minha filha Maya, minhas irmãs e sobrinhos por todo amor, carinho e compreensão.

Aos meus companheiros, pela camaradagem, troca de ideias e suporte em todas as etapas desta jornada: Willyan, Ruth, Manuel, Antônio, Jessiane, Arquimedes, Zacarias, Jamily e Dennis.

Aos professores do PPGQ-UFPB que, ao longo da minha formação, compartilharam seus conhecimentos e me desafiaram a sempre buscar mais.

Aos colegas técnicos de laboratório Adna, Saulo e Ginetton.

À minha orientadora, Liliana, e à minha coorientadora, Amália, pela orientação, paciência e pela confiança depositada em mim. Este trabalho é também fruto do comprometimento e da generosidade de ambas em compartilhar seus saberes.

A cada um de vocês, minha eterna gratidão.

RESUMO

Santos, Aline M. G., Universidade Federal da Paraíba, fevereiro de 2024. **Uso de solventes eutéticos profundos ternários na extração de cafeína a partir da borra do café.** Orientadora: Liliana de Fátima Bezerra Lira de Pontes. Coorientadora: Amália Gama Pessoa.

A crescente demanda de café em todo o mundo resulta em uma produção massiva de seus resíduos, principalmente na forma de pó usado, popularmente conhecido como borra. Este resíduo, apesar de ser uma fonte potencialmente rica em compostos bioativos, é frequentemente descartado sem um aproveitamento eficiente. Entre os compostos bioativos presentes no pó de café usado, a cafeína se destaca devido às suas propriedades estimulantes e às suas diversas aplicações na indústria alimentícia, farmacêutica e cosmética. O presente estudo teve como objetivo investigar o uso de solventes eutéticos profundos ternários na extração de cafeína da borra do café. Para esse propósito foram sintetizados dois solventes eutéticos constituídos de cloreto de colina, como aceptor de ligação de hidrogênio, e como doadores foram empregados ácido cítrico, ácido láctico e glicose. Um planejamento experimental 2^2 foi elaborado para avaliar as variáveis temperatura e tempo no processo de extração da cafeína. A extração de cafeína a partir do pó de café usado (*Coffea arabica*) foi realizada usando 0,1g de borra e 3 mL de solvente eutético com adição de 10% de água. Toda a extração foi realizada em banho com aquecimento e assistida por vórtex. O planejamento experimental mostrou que o fator temperatura teve maior influência na extração da cafeína resultando em maiores concentrações de cafeína ($42,90 \text{ mg g}^{-1}$) com temperatura de 85°C em tempo de 45 minutos. De uma forma geral, a extração de cafeína com os solventes eutéticos profundos ternários se apresentou como uma alternativa eficiente. O solvente eutético composto por cloreto de colina, ácido cítrico e ácido láctico apresentou maior capacidade extrativa devido ao maior número de sítios de hidroxilas presentes em sua estrutura química, tornando-o ótimo solvente extrator da cafeína. Todavia, ainda é preciso investigar sobre o processo de degradação da cafeína a temperaturas mais elevadas.

Palavras-Chave: Cafeína. Compostos Bioativos. DES. MSR.

ABSTRACT

Santos, Aline M. G., Federal University of Paraíba, february 2024. **Use of Ternary Deep Eutectic Solvents in the Extraction of Caffeine from Coffee Grounds**. Advisor: Liliana de Fátima Bezerra Lira de Pontes. Co-advisor: Amália Gama Pessoa.

The growing global demand for coffee results in massive production of coffee waste, primarily in the form of used coffee grounds. This residue, despite being a potentially rich source of bioactive compounds, is often discarded without efficient utilization. Among the bioactive compounds present in used coffee grounds, caffeine stands out due to its stimulating properties and its various applications in the food, pharmaceutical, and cosmetic industries. This study aimed to investigate the use of ternary deep eutectic solvents in the extraction of caffeine from coffee grounds. For this purpose, two eutectic solvents were synthesized using choline chloride as a hydrogen bond acceptor and citric acid, lactic acid, and glucose as hydrogen bond donors. A 2^2 experimental design was applied to evaluate the influence of temperature and time variables on the caffeine extraction process. Caffeine extraction from used coffee grounds (*Coffea arabica*) was performed using 0,1 g of grounds and 3 mL of solvent with 10% water addition. All extractions were conducted in a heated bath with vortex assistance. The experimental design showed that temperature had the greatest influence on caffeine extraction, resulting in higher caffeine concentrations (42,90 mg g⁻¹) in the experiment conducted at 85°C for 45 minutes. Overall, caffeine extraction with ternary Deep Eutectic Solvents proved to be an efficient alternative with good recovery rates. The deep eutectic solvent composed of choline chloride, citric acid, and lactic acid demonstrated the highest extraction capacity due to the larger number of hydroxyl sites in its chemical structure, making it an excellent caffeine extraction solvent. However, further research is needed to investigate caffeine degradation processes at higher temperatures.

Keywords: Caffeine. Bioactive compounds. DES. RSM.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estruturas químicas da cafeína à esquerda e adenosina à direita.....	16
Figura 2. Estruturas químicas de componentes doadores e aceptores de ligação de hidrogênio.	19
Figura 3. Estrutura química molecular da cafeína.....	20
Figura 4. Estrutura química dos componentes precursores do DES1 – ChCaLa 2:1:2. A – Cloreto de colina; B – ácido cítrico; C – ácido lático.....	21
Figura 5. Estrutura química dos componentes precursores do DES2 – ChGuLa 5:2:1. A – Cloreto de colina; B – glicose; C – ácido lático.	21
Figura 6. Número de publicações com o termo “Deep Eutectic Solvent” nos últimos 10 anos Web of Science.....	22
Figura 7. Espectro de absorção de infravermelho do DES1 ChCaLa 2:1:2 e seus precursores.	37
Figura 8. Espectro de absorção de infravermelho do DES2 ChGuLa 5:2:1 e seus precursores.	38
Figura 9. Espectros do padrão de cafeína na região de UV-Vis.....	39
Figura 10. Curva de calibração da cafeína em mg L^{-1} . y = resposta medida (absorbância); x = concentração; 0,028 = inclinação da curva analítica (sensibilidade); e, 0,0015 = intersecção com o eixo y ($x=0$).	41
Figura 11. Influência das variáveis e de suas interações sobre as variáveis de resposta no....	46
Figura 12. Influência das variáveis e de suas interações sobre as variáveis de resposta no processo de extração de cafeína no pó de café usado utilizando ChGuLa.	47
Figura 13. Valores preditos e valores observados para a variável de resposta no processo de extração de cafeína do pó de café usado utilizando ChCaLa.	49
Figura 14. Valores preditos e valores observados para a variável de resposta no processo de extração de cafeína no pó de café usado utilizando ChGuLa.....	49
Figura 15. Superfície de resposta de cafeína para os efeitos tempo e temperatura para ChCaLa.....	51
Figura 16. Superfície de resposta de cafeína para os efeitos tempo e temperatura para ChGuLa.	51
Figura 17. Resposta em curvas de nível de cafeína para os efeitos tempo e temperatura para ChCaLa.....	52

Figura 18. Resposta em curvas de nível de cafeína para os efeitos tempo e temperatura para ChGuLa.	52
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Solventes Eutéticos Profundos Ternários Sintetizados.....	31
Tabela 2. Planejamento 2^2 com pontos centrais codificada. Os sinais – e + representam os níveis inferior e superior, respectivamente.....	34
Tabela 3. Planejamento 2^2 com pontos centrais não codificada.....	34
Tabela 4. Planejamento 2^2 composto central não codificada.	34
Tabela 5. Determinação de umidade da amostra de borra de café.	37
Tabela 6. Curva analítica da cafeína em mgL^{-1} . C é a concentração do padrão; M-ABS é a média das medidas das absorvâncias; e, DP é o desvio padrão.....	40
Tabela 7. Concentração de cafeína em mg g^{-1} a partir da extração com solventes eutéticos compostos por cloreto de colina-ácido cítrico-ácido láctico na proporção 2:1:2, cloreto de colina-glicose-ácido láctico na proporção 5:2:1 e solvente controle água.....	42
Tabela 8. Concentração de cafeína a partir da extração com solvente eutético ChCaLa 2:1:2.	43
Tabela 9. Concentração de cafeína a partir da extração com solvente eutético ChGuLa 5:2:1.	43
Tabela 10. Estimativa dos efeitos da extração com solvente eutético ChCaLa.....	45
Tabela 11. Estimativa dos efeitos da extração com solvente eutético ChGuLa.	45
Tabela 12. Estimativa dos pontos críticos ou estacionários da extração com solvente eutético ChCaLa.....	54
Tabela 13. Estimativa dos pontos críticos ou estacionários da extração com solvente eutético ChGuLa.	54
Tabela 14. Estudos sobre extração de cafeína usando métodos diversos.	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ALH ou HBA – Aceptor de Ligação de Hidrogênio ou Hydrogen Bond Acceptor
COVs – Compostos Orgânicos Voláteis
DES– Solventes Eutéticos Profundos
DLH ou HBD – Doador de Ligação de Hidrogênio ou Hydrogen Bond Donor
DLLME – Extração líquido-líquido dispersiva
FTIR – ATR – Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total
ISO – International Organization for Standardization
MAME – Microextração assistida por Micro-ondas
MSR ou RSM – Metodologia de Superfície de Resposta ou Response Surface Methodology
NADES – Solventes Eutéticos Naturais
ODS – Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU – Organização das Nações Unidas
SFE – Extração supercrítica
SNC – Sistema Nervoso Central
SPE – Extração em Fase Sólida
UAE – Extração Assistida por Ultrassom
UV-Vis – Ultravioleta e visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	15
2.1. Objetivo Geral	15
2.2. Objetivos Específicos	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1. Café e cafeína	16
3.2. Preparo de amostras usando extração	17
3.3. Solventes eutéticos profundos	18
3.4. Extração da cafeína da borra do café com solventes eutéticos	25
3.5. Espectroscopia UV-Vis na extração da cafeína	27
3.6. Planejamento experimental	29
4. METODOLOGIA	31
4.1. Coleta de pó de café usado	31
4.2. Síntese dos solventes eutéticos profundos (DES) à base de cloreto de colina	31
4.3. Solução controle	32
4.4. Curva analítica para o padrão de cafeína	32
4.5. Caracterização dos DES	32
4.6. Extração de cafeína	32
4.7. Determinação e quantificação da cafeína a partir da técnica UV-Vis	33
4.8. Planejamento experimental 2^2 com pontos centrais	33
4.9. Planejamento experimental 2^2 composto central	34
4.10. Determinação de umidade da amostra de borra de café	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1. Determinação de umidade da amostra de borra de café	37
5.2. Curva analítica de padrão de cafeína	37
5.3. Caracterização dos DES	37
5.4. Determinação da cafeína a partir da técnica UV-Vis	41
5.4.1. Quantificação da cafeína	41
5.4.2. Planejamento experimental 2^2 composto central	42
6. CONCLUSÃO	57
7. REFERÊNCIAS	59

1. INTRODUÇÃO

A Agenda 2030, estabelecida pela Organização das Nações Unidas (ONU) em 2015, estabeleceu os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) como um acordo para promover um modelo de desenvolvimento integrado por 17 objetivos, os quais orientam ações para atingir o desenvolvimento sustentável por meio da articulação entre crescimento econômico inclusivo, justiça social e preservação ambiental. Assim, os objetivos contemplam a erradicação da pobreza (ODS 1) e da fome (ODS 2), educação de qualidade (ODS 4), igualdade de gênero (ODS 5), acesso à energia limpa (ODS 7), trabalho decente e crescimento econômico (ODS 8), inovação e infraestrutura (ODS 9), combate às mudanças climáticas (ODS 13) e promoção de instituições eficazes e inclusivas (ODS 16) (ONU, 2023).

O ODS 12 preconiza a “produção e o consumo responsáveis”, seguros e sustentáveis enfatizando o uso de recursos energeticamente eficientes e com economia para evitar o desperdício, reduzir e prevenir resíduos. A prática do uso da reciclagem e reutilização de bagaços, cascas e qualquer outro termo que indique resíduos produzidos e consumidos pela sociedade é apenas uma das maneiras de se aplicar com eficácia a meta 12 dos ODS (ONU, 2023; SILVA e COSTA, 2021).

A crescente demanda por café em todo o mundo resulta em uma produção massiva de resíduos de café, principalmente na forma de pó de café usado. Este resíduo, apesar de ser uma fonte potencialmente rica em compostos bioativos, é frequentemente descartado sem um aproveitamento eficiente. Entre os compostos bioativos presentes no pó de café usado, a cafeína se destaca devido às suas propriedades estimulantes e às suas diversas aplicações na indústria alimentícia, farmacêutica e cosmética. Em 2023, o Brasil cultivou café em 1.873.198 hectares, produzindo 54.743 sacas, por isso, o país está classificado como o maior produtor de café no mundo (CHO et. al, 2023; DE FREITAS et al. 2023).

Durante o processo da colheita do café são separados os grãos, as cascas e os galhos, estes também considerados resíduos, são descartados na natureza sem tratamento prévio, sendo suas características ricas em nutrientes para a flora. Na literatura há trabalhos que reportam a utilização da borra do café como adubo orgânico e ração para animais (DE SOUZA et al, 2023). Na etapa de utilização do grão que é seu uso para extração de café como forma de bebida, há o descarte cumulativo do pó de café usado ou, também chamado, borra no preparo da bebida (FREITAS & RENÓ, 2022).

Há diversos compostos de bioativos presentes nos extratos do grão de café e cascas. Dentre eles encontram-se a cafeína, trigonelina e ácidos clorogênicos. O mais amplamente explorado e aplicado pelas indústrias é a cafeína. A cafeína é um alcaloide encontrado naturalmente, em grande parte, em cafés e em chás. Ela é aplicada em composições como bebidas prontas (por exemplo, de cola, energéticos e chás), cosméticos e medicamentos. A cafeína também possui o potencial de minimizar os sintomas e efeitos de doenças como o Parkinson e o Alzheimer, enfermidades que se alocam no sistema nervoso central (PAIVA et al, 2022; DOS SANTOS et al, 2023).

Na indústria, a cafeína é amplamente aplicada em cosméticos com o intuito de proporcionar o rejuvenescimento, em bebidas prontas para promover o foco e atenção a partir da ativação do sistema nervoso central (SNC), e, ainda, em medicamentos para diminuir sintomas de dor e fadiga (PAIVA et al, 2022; DOS SANTOS et al, 2023).

A extração de cafeína a partir de resíduos de café é uma área de pesquisa de interesse crescente, não apenas devido à necessidade de aproveitamento de subprodutos agroindustriais, mas também pela importância de desenvolver métodos de extração mais eficientes, seguros e sustentáveis. Métodos convencionais de extração de cafeína, como a extração com solventes orgânicos, além de utilizar substâncias tóxicas e nocivas ao meio ambiente, podem demandar maiores tempos de extração e altos custos energéticos (DA COSTA et al, 2023; DWAMENA, 2019).

Dentre os tipos de extração da cafeína, existem métodos que usam solventes tóxicos e métodos que podem ser considerados verdes por usar solventes menos nocivos. Os primeiros, fazem o uso de solventes que promovem danos ao meio ambiente – assim como ao analista que os manuseia – os quais são os compostos orgânicos voláteis (COVs) como o diclorometano, benzeno, hexano, metanol, etanol, tolueno, acetonitrila, dentre outros (AQUINO et al, 2023).

Os solventes verdes são considerados mais seguros e menos tóxicos, dentro de determinadas faixas de limite. Entre os solventes verdes, os solventes eutéticos profundos tem se destacado (GOUVÊIA et al, 2023).

Os solventes eutéticos profundos são sintetizados a partir da mistura de no mínimo dois compostos formando um líquido homogêneo. Sua forma se apresenta com um componente doador de ligação de hidrogênio (DLH ou HBD) e outro aceitor de ligação de hidrogênio (ALH ou HBA) os quais, quando ligados, demonstram ponto de fusão muito

abaixo do que seus componentes de partida. A utilização de solventes eutéticos naturais (NADES) baseados em cloreto de colina como acceptor de hidrogênio surge como uma abordagem promissora. Estes solventes, devido às suas propriedades únicas, como baixa toxicidade, biodegradabilidade e capacidade de formar ligações de hidrogênio com a cafeína, oferecem uma alternativa mais segura e sustentável aos solventes convencionais (ABBOTT, A. P., et al. 2003; CHEN, Z., et al. 2020; GHAFFARI et al, 2024).

Associados ao uso de solventes menos tóxicos, é possível ainda aprimorar o tempo experimental realizando uma otimização usando a quimiometria, mais especificamente o planejamento experimental, que ajusta a quantidade de ensaios indispensáveis para aperfeiçoar os resultados com o menor número de réplicas (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo investigar a viabilidade da extração de cafeína a partir da borra de café (*coffea arábica*) utilizando solventes eutéticos ternários naturais baseados em cloreto de colina como acceptor de hidrogênio. Não há ainda na literatura trabalhos que reportem o uso de solventes eutéticos profundos ternários como meio extrator para cafeína em borra de café.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar a viabilidade da extração de cafeína a partir da borra de café (*Coffea arabica*) utilizando solventes eutéticos ternários naturais baseados em cloreto de colina como acceptor de hidrogênio.

2.2. Objetivos específicos

1. Preparar os solventes eutéticos ternários naturais baseados em cloreto de colina como acceptor de hidrogênio.
2. Caracterizar os solventes eutéticos ternários quanto às suas propriedades físico-químicas.
3. Estabelecer condições otimizadas de extração, incluindo parâmetros como temperatura, tempo e relação sólido-líquido.
4. Realizar a extração de cafeína partindo da borra de café utilizando os solventes eutéticos ternários preparados.
5. Quantificar a cafeína extraída usando a espectroscopia UV-Vis.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

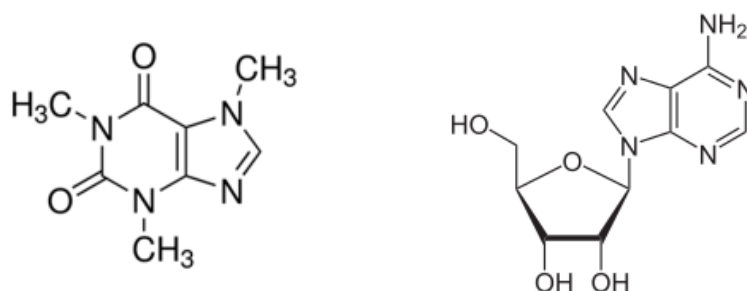
3.1. Café e cafeína

O café é um dos grãos mais produzidos e consumidos no mundo. Seus benefícios têm gerado diversas pesquisas acerca das suas propriedades.

O grão de café é amplamente utilizado após torrado. A torrefação é uma fase importante na pós-colheita, pois converte os grãos verdes em grãos torrados, tornando-os adequados para moagem e extração de bebidas. Na etapa de torrefação o grão sofre reações degradando e formando compostos. Nessa fase, o grão possui cerca de 2000 compostos químicos com atividades biológicas conhecidas. (ALVES *et. al.*, 2009; PINHEIRO *et. al.*, 2020). O grão de café após a fase de torra, apresenta compostos químicos responsáveis pelo aroma, sabor e cor. Dentre as substâncias encontradas em maior proporção no café estão os ácidos clorogênicos, a trigonelina e a cafeína (ABORZIZA *et al.*, 2024).

Na indústria, a cafeína é amplamente aplicada em cosméticos, em bebidas prontas (de cola, energéticos, chás) para promover o foco e atenção a partir da ativação do sistema nervoso central (SNC). Ela exerce seus efeitos principalmente no sistema nervoso central, atuando como um estimulante. Quando consumida, a cafeína bloqueia a ação do neurotransmissor adenosina (**Figura 1**) – o qual normalmente desacelera a atividade cerebral – resultando em uma sensação de alerta e aumento da concentração (ALVES *et. al.*, 2009).

Figura 1. Estruturas químicas da cafeína à esquerda e adenosina à direita.



Fonte: ALVES *et. al.*, 2009.

Muito utilizada por atletas para melhoria no desempenho físico, a cafeína é uma das substâncias mais consumidas em todo o mundo, seja na forma de café, chá, refrigerantes ou até mesmo em alguns medicamentos. Além de seu efeito estimulante, a cafeína também pode ter outros efeitos sobre o corpo humano. Por exemplo, ela pode aumentar a frequência cardíaca e a pressão sanguínea temporariamente, o que pode ser prejudicial para pessoas com certas condições de saúde, como hipertensão. No entanto, os efeitos da cafeína podem variar

entre os indivíduos, dependendo de fatores como tolerância, sensibilidade e quantidade ingerida. Alguns podem tolerar maiores quantidades sem apresentar efeitos colaterais significativos, enquanto outros apresentam alterações físicas, como, nervosismo, insônia, tremores ou até mesmo palpitações cardíacas com baixas dosagens (CARDOSO et al., 2020; ZHANG et al., 2024).

Apesar de seus potenciais benefícios, como aumento da atenção e melhora do desempenho cognitivo é importante consumir cafeína com moderação. O abuso de cafeína pode levar a sintomas de dependência, como tolerância e síndrome de abstinência, incluindo dor de cabeça, fadiga e irritabilidade (ZHANG et al., 2024).

3.2. Técnicas de extração

A escolha do método de extração adequado depende das propriedades dos materiais a serem extraídos, bem como dos objetivos do processo, como pureza, rendimento e eficiência. Diferentes técnicas seletivas são empregadas para diversas matrizes, sejam líquidas ou sólidas (SANCHEZ-CAMARGO et al., 2023). O preparo de amostras por meio de técnicas de extração é uma etapa crítica na análise química e bioquímica, especialmente para matrizes complexas como alimentos, amostras biológicas e ambientais. Avanços recentes enfatizam a eficiência, sustentabilidade e integração tecnológica dessas metodologias, resultando em maior seletividade, menor consumo de solventes e tempos de processamento reduzidos (CRAVEIRO et al., 2016).

Nesse contexto, os solventes eutéticos profundos (DES, do inglês Deep Eutectic Solvents) têm ganhado destaque na química analítica por aliarem eficiência na extração de compostos a práticas mais sustentáveis. Esses solventes são misturas de dois ou mais componentes que interagem por meio de ligações de hidrogênio, formando líquidos com ponto de fusão mais baixo do que seus constituintes isolados. Suas propriedades únicas, como baixa toxicidade, biodegradabilidade e alta estabilidade térmica, tornam-nos alternativas viáveis e ecológicas aos solventes orgânicos tradicionais em processos laboratoriais (ABBOTT et al., 2003).

A versatilidade dos DES permite sua aplicação em diversas técnicas de extração, incluindo extração líquido-líquido dispersiva (DLLME), extração assistida por ultrassom (UAE) e extração em fase sólida (SPE). Estudos recentes demonstram sua eficácia na extração de compostos bioativos, como polifenóis e flavonoides, a partir de matrizes vegetais. Em técnicas como a UAE, os DES não apenas aumentam a eficiência e a seletividade do

processo, mas também minimizam a degradação térmica dos compostos extraídos, garantindo maior integridade dos analitos. No monitoramento ambiental, esses solventes têm sido aplicados na extração de micropoluentes e contaminantes emergentes, incluindo resíduos farmacêuticos e pesticidas presentes em águas residuais (ZHONG et al., 2020).

Além disso, na extração supercrítica (SFE), os DES atuam como co-solventes, ampliando a solubilidade de compostos polares e aumentando a aplicabilidade dessa técnica para diferentes matrizes, como alimentos e amostras biológicas. Isso reforça seu papel estratégico na otimização de processos analíticos e industriais, promovendo maior eficiência e alinhamento com os princípios da química verde (ZHONG et al., 2020). Outros avanços incluem o uso de materiais sorventes inovadores, como nanopartículas magnéticas e grafeno na SPE, que aumentam a seletividade e reduzem interferências (SANCHEZ-CAMARGO et al., 2023). Técnicas como a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) também se destacam por sua simplicidade e eficiência, utilizando volumes mínimos de solventes e oferecendo alta recuperação de analitos, sendo uma solução viável para análises sustentáveis e econômicas (CRAVEIRO et al., 2016).

Embora os benefícios dos DES sejam evidentes, desafios ainda existem, como a necessidade de compreender melhor os mecanismos de interação entre solventes e analitos e a otimização de suas aplicações em escalas industriais. No entanto, avanços recentes indicam que esses desafios podem ser superados, consolidando os DES como uma solução inovadora no preparo de amostras. Dessa forma, essas substâncias não apenas aprimoram os métodos analíticos, mas também oferecem benefícios ambientais e econômicos, redefinindo práticas laboratoriais e promovendo uma abordagem mais sustentável na química moderna (ABBOTT et al., 2003).

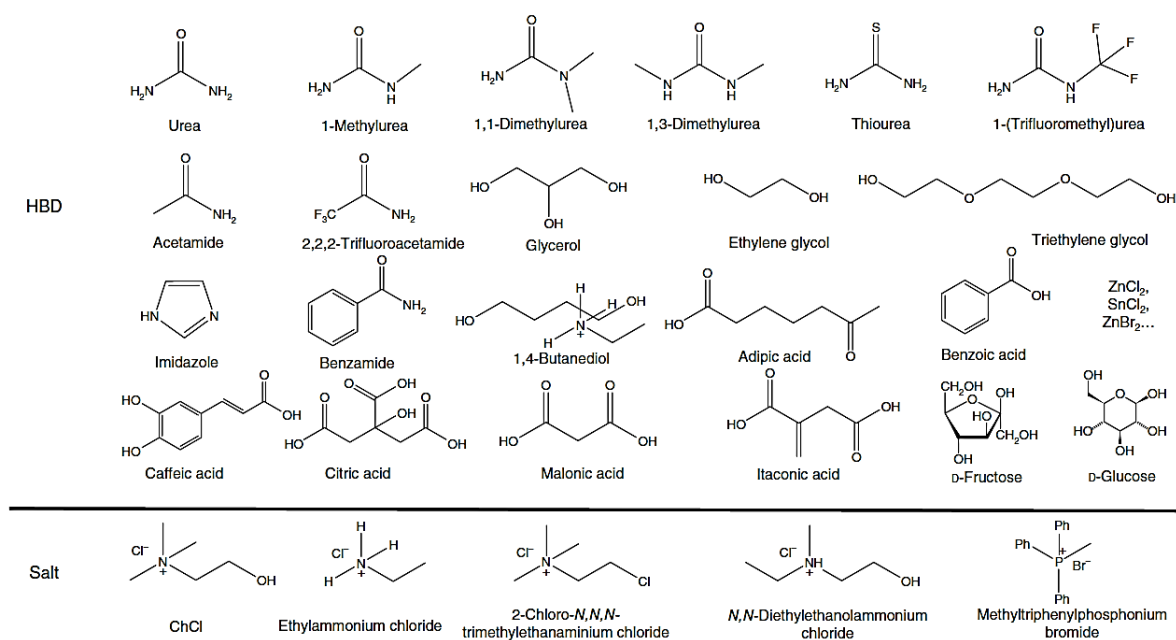
3.3. Solventes eutéticos profundos

Os solventes eutéticos profundos (DES) surgiram como uma alternativa sustentável aos solventes tradicionais utilizados na indústria química e em processos laboratoriais. Esses solventes são formados por uma combinação de doadores e aceitadores de ligações de hidrogênio (Hydrogen Bond Donor e Hydrogen Bond Aceptor), o que resulta em um abaixamento significativo do ponto de fusão em comparação com seus componentes individuais. Essa característica permite a formação de misturas eutéticas com propriedades únicas e amplas aplicações (PAIVA et al., 2014).

As origens dos DES estão ligadas à busca por solventes mais ecológicos e eficientes, especialmente como substitutos dos líquidos iônicos, que, apesar de inovadores, apresentam alto custo e toxicidade. Os DES, por outro lado, possuem vantagens como baixo custo, biodegradabilidade, baixa toxicidade e fácil preparo, tornando-se promissores para diversas aplicações industriais e científicas (MA, 2024; REN, 2024). Os primeiros DES foram desenvolvidos a partir de combinações simples, como cloreto de colina com ácidos orgânicos (exemplo: ácido láctico e ácido cítrico), demonstrando capacidade de dissolver uma ampla gama de compostos, incluindo polímeros e biomoléculas, sem os impactos ambientais negativos dos solventes tradicionais (ABBOTT, 2003; MA, 2024).

A **Figura 2** apresenta alguns exemplos de possíveis solventes eutéticos que podem ser sintetizados partindo-se dos HBD e de sais de haletos.

Figura 2. Estruturas químicas de componentes doadores e aceptores de ligação de hidrogênio.



Fonte: RAMON & GUILLENA, 2020.

Nos últimos anos, suas propriedades, como alta solubilidade para pequenos compostos e a formação de redes supramoleculares, têm sido exploradas para aprimorar reações químicas e a produção de materiais de alto desempenho. Além disso, o potencial dos DES como solventes para reações sintéticas e catalíticas tem sido amplamente investigado, com aplicações crescentes em áreas como engenharia de materiais e bioquímica (MA, 2024). Seu uso emergiu como uma estratégia promissora dentro da química verde, sendo amplamente

empregado na análise ambiental e na extração de compostos bioativos (RODRÍGUEZ-RAMOS et al., 2021).

Uma das principais vantagens dos DES é sua capacidade de substituir solventes orgânicos voláteis, que apresentam riscos como inflamabilidade, toxicidade e baixa biodegradabilidade. A facilidade e o baixo custo de preparação dos DES, aliados à sua menor toxicidade e alta biodegradabilidade, impulsionaram a pesquisa e aplicação desses solventes nos últimos anos (PAIVA et al., 2014; RODRÍGUEZ-RAMOS et al., 2021). Um exemplo promissor é o desenvolvimento de uma nova família de solventes eutéticos profundos hidrofóbicos, compostos por parabenos e amônio quaternário, utilizados para a extração e separação eficiente de cromo hexavalente de soluções aquosas, demonstrando sua eficácia na remediação de metais pesados (SHI et al., 2020).

No campo da extração de compostos bioativos, os DES têm sido empregados em técnicas como a extração assistida por ultrassom para fitoterápicos chineses, destacando sua versatilidade e eficiência. Essas características reforçam seu papel como uma solução inovadora e sustentável para desafios químicos modernos, consolidando os DES como um avanço significativo na química verde e nos processos analíticos contemporâneos (DAI et al., 2013).

A cafeína é uma molécula polar, e contém na sua estrutura grupos aceptores de ligações de hidrogênio (HBA), que são amidas terciárias e aminas. Por sua vez, os ácidos como o cítrico e o láctico possuem grupos doadores de ligações de hidrogênio (HBD).

As **figuras 3, 4 e 5** exibem as estruturas moleculares da cafeína, e dos DES1 e DES2 e nelas pode-se verificar a presença dos sítios ou regiões das possíveis interações entre elétrons dos átomos de nitrogênio da cafeína com os hidrogênios dos solventes eutéticos.

Figura 3. Estrutura química molecular da cafeína.

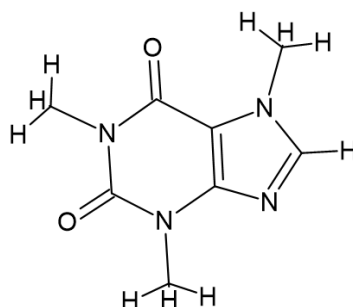


Figura 4. Estrutura química dos componentes precursores do DES1 – ChCaLa 2:1:2. A – Cloreto de colina; B – ácido cítrico; C – ácido láctico.

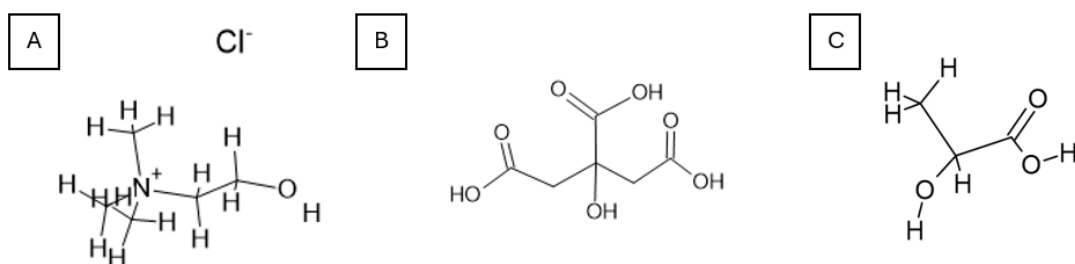
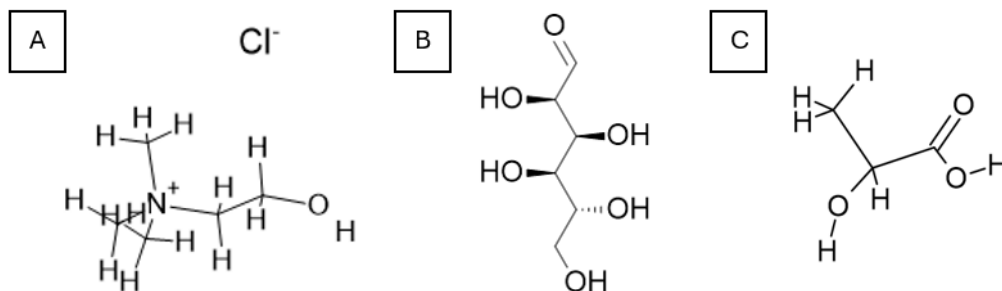


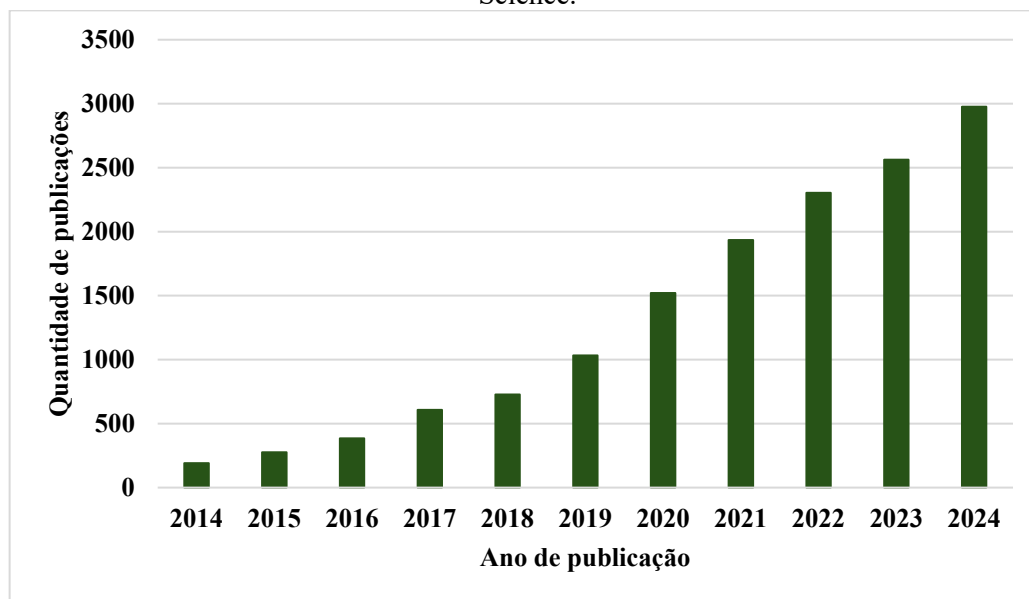
Figura 5. Estrutura química dos componentes precursores do DES2 – ChGuLa 5:2:1. A – Cloreto de colina; B – glicose; C – ácido láctico.



Fonte: De autoria própria (2024).

Em pesquisa realizada na base de dados Web of Science nos últimos 10 anos, de 2014 até 2024, a quantidade de publicações mostra uma curva ascendente de interesse na área de solventes eutéticos como termo de busca, como mostrado na **Figura 6**.

Figura 6. Número de publicações com o termo “Deep Eutectic Solvent” nos últimos 10 anos Web of Science.



Fonte: Elaboração própria a partir de dados da plataforma Web of Science (2024).

A quantidade de publicações envolvendo solventes eutéticos na base de dados Web of Science tem mostrado uma tendência crescente de interesse desde 2014. Os dados indicam que em 2014 foram 191 publicações. O número de publicações cresceu de forma consistente, e a partir de 2019, o número de publicações superou a faixa de mil, com 1033 publicações, alcançando 2976 em 2024.

A tendência geral demonstra um crescimento significativo no número de publicações, o que reflete um aumento no interesse e na pesquisa sobre solventes eutéticos. Esse aumento pode estar relacionado ao avanço das pesquisas e novas aplicações dos solventes eutéticos, o que justifica o crescente número de artigos publicados ao longo dos anos.

O crescente número de publicações sobre Solventes Eutéticos Profundos (DES) na última década, como observado nos dados da Web of Science, reflete um maior interesse acadêmico e industrial em suas aplicações potenciais. Inicialmente introduzidos em 2003 por Abbott e colaboradores, os DES ganharam considerável atenção devido às suas propriedades ecológicas e suas aplicações versáteis em vários processos químicos, incluindo catálise e sistemas de solventes para reações químicas sustentáveis. O uso do DES é impulsionado pelo seu potencial em reduzir resíduos químicos perigosos, melhorar a eficiência das reações e aumentar a sustentabilidade dos processos industriais (SMITH et al, 2014; ZHANG et al, 2023).

O uso de DES nas extrações líquido-líquido (LLE) e sólido-líquido (SLE) são amplamente utilizadas em diversas áreas industriais, sendo constantemente aprimoradas para

melhorar a eficiência e sustentabilidade dos processos. No que tange à extração líquido-líquido, métodos como microextração em fase líquida (LPME) e extração assistida por micro-ondas (MAE) têm sido destacados por sua alta eficiência e menor uso de solventes. Essas técnicas têm sido aplicadas com sucesso na análise de compostos diversos, evidenciando a crescente tendência de substituir os métodos convencionais por alternativas mais rápidas e precisas, além de serem mais amigáveis ao meio ambiente.

A combinação das condições de solvente, temperatura e tempo tem mostrado ser fundamental para otimizar a solubilidade dos compostos alvo e a eficiência do processo. Em um estudo realizado por More et al. (2022), foi observada uma melhoria significativa na recuperação de compostos bioativos, ajustando essas variáveis, o que contribui diretamente para a eficiência dos processos de extração e reduz o impacto ambiental.

Nos últimos anos, o uso de solventes eutéticos profundos na extração de cafeína de café em pó tem sido investigado com crescente interesse, especialmente devido ao seu baixo impacto ambiental, biodegradabilidade e capacidade de dissolver tanto compostos polares quanto apolares. Vários estudos recentes têm explorado o uso desses solventes como alternativas sustentáveis aos solventes tradicionais (DHEYAB et al, 2021; RODRÍGUEZ-RAMOS et al., 2021).

Um estudo importante de Syakfanaya et al. (2019) utilizou um DES à base de betaína e sorbitol para extrair cafeína e ácidos clorogênicos de grãos de café verde (*Coffea canephora*). Os resultados mostraram um rendimento de cafeína de $7,89 \text{ mg g}^{-1}$ após 30 minutos de extração por ultrassom, destacando o impacto da composição do DES e do tempo de extração na eficiência do processo.

Cai et al. (2019) realizaram um estudo similar com amostra de chá escuro chinês, utilizando um DES formado por cloreto de colina e ácido láctico. A extração foi bem-sucedida, e os pesquisadores observaram uma recuperação de cafeína de até $26,78 \text{ mg g}^{-1}$, demonstrando a viabilidade do uso de DES para aproveitar resíduos de café. O processo de extração envolveu a otimização de vários fatores, como concentração de DES, proporção líquido-sólido, tempo de extração e temperatura para atingir o rendimento máximo de cafeína. O estudo também destaca o uso de resinas macroporosas para recuperar a cafeína do extrato bruto de DES, indicando que o método de extração é eficaz e simples.

Em uma pesquisa de Ruesgas-Ramón (2020), para uma extração de cafeína de uma amostra de polpa de café foram utilizados DES formados por cloreto de colina ou betaína como HBA e glicerol, ácido láctico e 1,4-butanodiol como HBD. A pesquisa demonstrou um rendimento de cafeína, chegando a $3,9 \text{ mg g}^{-1}$, com uma extração eficiente após 60 minutos e

a 60°C. Porém, utilizando solvente etanol o rendimento foi de 5,9 mg g⁻¹. Esse estudo também destacou a importância do tempo de extração e da composição do DES para otimizar o processo.

Esses estudos dos DES são uma alternativa promissora e eficiente para a extração de cafeína, não só de grãos de café frescos ou verdes, mas também de resíduos, como borras e café torrado e moído. Além disso, esses processos são mais ecológicos e econômicos, alinhando-se com as práticas de sustentabilidade na indústria de alimentos e bebidas.

Os solventes eutéticos ternários (DES) têm sido aplicados em diversas áreas de extração, incluindo a extração de compostos bioativos de plantas e alimentos. Vários estudos recentes exploraram o uso desses solventes em extrações usando café e outras amostras vegetais.

Um exemplo de aplicação de DES ternários na extração de compostos bioativos inclui o uso de uma mistura de cloreto de colina, ácido oxálico e etileno glicol em proporção 1:1:3, para extrair flavonoides de *Ginkgo biloba*. Sob condições otimizadas de temperatura e tempo, foi possível extrair 1,11 mg g⁻¹ de myricetina e 1,40 mg g⁻¹ de quercetina (PLASTIRAS et al, 2022).

Estudos semelhantes como o de Wan (2019) investigou o uso de cloreto de colina e ácido acético para a extração de flavonoides de flores de *Abelmoschus Manihot* (Linn.) Medicus, com 1,11 mg g⁻¹ de myricetina, 5,64 mg g⁻¹ de isoquercitrina, e 11,57 mg g⁻¹ de hiperósido sendo extraídos sob condições 30 °C por 30 min. Além disso, em uma pesquisa na extração de antocianinas de mirtilos, um DES ternário composto por cloreto de colina, glicerol e ácido cítrico (na proporção 0,5:2:0,5) foi utilizado. Este solvente mostrou-se eficaz para extrair os compostos desejados, apresentando boas eficiências de extração.

Esses exemplos ilustram como os solventes eutéticos ternários oferecem vantagens significativas na extração de compostos bioativos, podendo ser ajustados para diferentes amostras e condições de extração, o que inclui a extração de cafeína de diferentes fontes, como o café, com alto rendimento e eficiência.

A utilização de solventes eutéticos ternários tem mostrado ser uma grande contribuição para a área de extração de compostos bioativos, especialmente quando comparados aos sistemas binários. Estudos recentes demonstraram que a combinação de três componentes em uma mistura eutética permite um ajuste mais preciso das propriedades do solvente, o que resulta em uma maior eficiência na extração de compostos. Por exemplo, o uso de uma mistura ternária composta por cloreto de colina, ácido oxálico e etileno glicol foi eficaz na extração de flavonoides do *Ginkgo biloba*, com rendimentos significativos de

myricetina e quercetina (PLASTIRAS et al, 2022). Outro estudo, que envolveu o uso de cloreto de colina, ácido acético e glicerol, apresentou uma extração eficiente de flavonoides de flores de *Abelmoschus Manihot* (Linn.) *Medicus*, destacando a versatilidade dos solventes ternários em diversas fontes vegetais (WAN et al., 2019).

A flexibilidade dos solventes ternários, combinada com sua capacidade de otimizar o processo de extração em diferentes condições, demonstra sua vantagem sobre os solventes binários, resultando em uma melhor eficiência e melhores rendimentos. Além disso, estudos como o de Da Silva et al. (2021), que extraíram antocianinas de mirtilos com solventes eutéticos ternários, comprovam que esses sistemas podem ser ajustados para oferecer uma maior recuperação de compostos bioativos em relação aos sistemas tradicionais (DA SILVA et al., 2021).

3.4. Extração da cafeína da borra do café com solventes eutéticos

A cafeína extraída da borra de café tem se tornado uma alternativa promissora dentro da economia circular, reduzindo desperdícios e agregando valor a um resíduo que antes era descartado. A borra de café, abundante e frequentemente tratada como lixo orgânico, contém uma quantidade significativa de cafeína que pode ser recuperada e reutilizada em diversas indústrias. Esse reaproveitamento não apenas minimiza o impacto ambiental do descarte inadequado, mas também permite a criação de novos produtos e oportunidades de negócios sustentáveis (BONFIM, 2022; GARCÍA-ROLDAN, 2023).

A extração da cafeína da borra de café tem aplicações relevantes na indústria farmacêutica e de suplementos alimentares. Devido às suas propriedades estimulantes do sistema nervoso central, a cafeína recuperada pode ser utilizada na formulação de energéticos, medicamentos e termogênicos voltados para o desempenho físico e mental. Essa abordagem sustentável reduz a necessidade de depender exclusivamente de fontes tradicionais de cafeína, otimizando recursos naturais e promovendo uma cadeia produtiva mais ecológica.

Além do setor farmacêutico, a indústria cosmética tem aproveitado a cafeína extraída da borra de café em produtos para cuidados com a pele e cabelos. Cremes para celulite, loções e shampoos fortalecedores frequentemente utilizam esse ativo devido às suas propriedades antioxidantes e estimulantes da circulação sanguínea. O reaproveitamento dessa cafeína não só reduz custos de matéria-prima, mas também agrega um apelo sustentável aos produtos, alinhando-se à crescente demanda dos consumidores por cosméticos ecológicos e éticos (DE FREITAS, 2023).

A aplicação da cafeína extraída da borra de café também se estende ao setor alimentício e de bebidas, sendo utilizada na produção de energéticos naturais e até mesmo na formulação de novos sabores e produtos funcionais. Esse processo evita o desperdício e possibilita que empresas inovem ao criar alternativas mais sustentáveis para a cafeína sintética ou de fontes convencionais. Dessa forma, há uma valorização não apenas do composto em si, mas também das práticas empresariais que incorporam princípios de responsabilidade ambiental e eficiência produtiva.

Com a crescente preocupação com o meio ambiente e a busca por soluções sustentáveis, a valorização da cafeína extraída da borra de café representa uma tendência inovadora e economicamente viável. Além de mitigar impactos ambientais, esse processo fortalece a economia circular, impulsiona a pesquisa por novas aplicações e gera valor para diferentes indústrias. À medida que mais empresas e consumidores reconhecem os benefícios desse reaproveitamento, a cafeína residual se consolida como um recurso estratégico para o futuro da sustentabilidade industrial (BONFIM, 2022; DE FREITAS, 2023).

Nos últimos anos, o uso de solventes eutéticos profundos (DES) na extração de cafeína de café em pó tem sido investigado com crescente interesse, especialmente devido ao seu baixo impacto ambiental, biodegradabilidade e capacidade de dissolver tanto compostos polares quanto apolares. Vários estudos recentes têm explorado o uso desses solventes como alternativas sustentáveis aos solventes tradicionais (DHEYAB et al, 2021; RODRÍGUEZ-RAMOS et al., 2021).

Em pesquisa realizada por García-Roldán et. al. (2023), os autores utilizaram os solventes eutéticos formados por betaína com trielilenoglicol e colina com 1,2-propanodiol como extratores de polifenóis da borra de café. No trabalho, foram obtidos os seguintes rendimentos após o planejamento e otimização das condições utilizando o DES de betaína 1,1% de peso seco de ácidos cafêicos e 1,4% para o DES de colina.

Fanali e colaboradores (2020) estudaram a extração de ácidos clorogênicos da borra do café. Para isso, sintetizaram na razão 1:2 o total de 15 diferentes DES formados por cloreto de colina e betaína como aceptores de ligação de hidrogênio combinados com diferentes doadores de ligação de hidrogênio sendo álcoois, ácidos orgânicos, açúcar e ureia. Nas análises, eles constataram que o DES de betaína e trielilenoglicol na razão 1:2 com adição de 30% de água se apresentou como melhor solvente extrator para o planejamento realizado obtendo $4,64 \text{ mg g}^{-1}$ de ácidos clorogênicos.

3.5. Espectroscopia UV-Vis na quantificação da cafeína

A espectroscopia UV-Vis encontra aplicações em vários campos, incluindo farmacêutico, monitoramento ambiental, análise de alimentos e ciência de materiais. É uma técnica versátil que pode ser utilizada para análises qualitativas e quantitativas de uma ampla gama de compostos, tornando-se uma ferramenta indispensável em química analítica. É particularmente útil para analisar a absorbância de moléculas devido à sua sensibilidade ao nível de transições dos elétrons dentro da molécula e mostra a interação de moléculas com a luz. Esse método permite analisar a absorção da radiação eletromagnética pelas moléculas, fornecendo informações sobre sua composição e propriedades (SILVA et al., 2020). Está baseada no princípio de que as moléculas absorvem comprimentos de onda específicos de luz, levando a transições eletrônicas dentro da molécula.

Quando uma molécula absorve luz na faixa de comprimentos de onda UV (200 a 400 nm) ou visível (400 a 700 nm), ela sofre uma transição do estado fundamental para um estado excitado, resultando na absorção de energia. Esta absorção é quantificada medindo a absorbância da amostra em diferentes comprimentos de onda, o que fornece informações valiosas sobre a concentração e as propriedades da molécula que está sendo analisada (CARVALHO e SANTOS, 2021; MOURA et al., 2019; FERREIRA e ALMEIDA, 2022).

O espectro de absorção obtido na análise UV-Vis pode fornecer informações sobre a estrutura, pureza e concentração da amostra. Medições da absorbância em comprimentos de onda específicos, permitem identificar a presença de grupos funcionais, monitorar reações químicas e quantificar a quantidade de um determinado composto numa mistura.

Muitas das determinações quantitativas de substâncias em solução são realizadas por espectroscopia UV-Vis e utilizam a relação direta entre a concentração do analito e a intensidade da absorção de luz descrita pela Lei de Lambert-Beer (CARVALHO et al., 2022). Esse método é altamente sensível e oferece vantagens significativas, como custo reduzido e facilidade operacional, quando comparado a outras técnicas espectroscópicas mais complexas (OLIVEIRA et al., 2023).

A cafeína tem sido determinada/quantificada pela espectroscopia UV-Vis. A banda característica da cafeína encontra-se na região de 270 a 280 nm, o que permite a sua quantificação e identificação. Ao medir sua absorbância, podemos determinar a sua concentração numa amostra, avaliar a sua pureza e estudar as suas interações com outras moléculas (BELAY et al., 2008)

A extração de cafeína de amostras como o café usando espectroscopia UV-Vis tem se mostrado eficiente porque combina a simplicidade da análise espectroscópica com precisão quantitativa. O método baseia-se na capacidade da cafeína de absorver comprimentos de onda específicos de luz, permitindo que ela seja detectada e quantificada em solução. Recentemente, diversas inovações têm sido desenvolvidas para melhorar a extração de cafeína, incluindo o uso de métodos modernos como a microextração assistida por micro-ondas, que pode proporcionar melhores rendimentos e maiores eficiências em comparação aos métodos tradicionais de refluxo térmico (WALE & GIRMA, 2023).

Por ser uma técnica não destrutiva, a espectroscopia UV-Vis é muito utilizada para a determinação da cafeína, particularmente quando associada a extrações eficazes como a microextração assistida por micro-ondas. Esta metodologia se baseia na absorção de luz UV, onde a cafeína, devido à sua estrutura molecular, apresenta picos de absorção em torno de 273 nm (WALE & GIRMA, 2023). A maior vantagem deste método é a possibilidade da análise imediata após a extração, sem a exigência de procedimentos complexos de preparação da amostra.

Ademais, a seleção do método de extração tem um impacto considerável na qualidade dos resultados. É possível combinar a extração com solventes comuns, como etanol ou água, com a espectroscopia UV-Vis para assegurar uma recuperação eficaz da cafeína. Por exemplo, o método de microextração assistida por micro-ondas não apenas aumenta o rendimento, como também reduz o uso de solventes e o tempo de processamento, tornando-o mais ecológico em relação aos métodos convencionais (GLIGOR et al., 2023).

Neste cenário, a união da espectroscopia UV-Vis com técnicas de extração contemporâneas, como a microextração assistida por micro-ondas, tem se mostrado um recurso eficaz para a determinação da concentração de cafeína. A eficácia desses métodos está intrinsecamente ligada à melhoria do processo de extração, fator essencial para usos que envolvem a avaliação e controle de qualidade de bebidas à base de café e outros itens que possuem cafeína.

Os artigos recentes mostram a extração de cafeína e sua quantificação utilizando espectroscopia UV-Vis, diferentes técnicas de extração foram aplicadas para otimizar a recuperação da cafeína de amostras como grãos de café.

Wale e Girma (2023) destacam que técnicas de extração, como a extração convencional por refluxo térmico e a microextração assistida por micro-ondas, foram aplicadas a grãos de café. A extração, considerada mais eficiente, foi realizada utilizando etanol como solvente, e a cafeína foi quantificada utilizando espectroscopia UV-Vis a 273

nm. Os rendimentos de cafeína variaram dependendo da técnica utilizada, sendo que a microextração assistida por micro-ondas proporcionou rendimentos mais altos e utilizou menores volumes de solvente em comparação com o método tradicional. A quantidade de cafeína extraída variou, mas os resultados indicaram uma eficiência significativamente maior para a microextração assistida por micro-ondas, com extrações de até 2,5% de cafeína nos grãos de café, dependendo das condições experimentais (tempo, potência e solvente).

Em um estudo de Wale e Girma (2023), o processo de extração de cafeína foi conduzido com amostras de café moído, usando diferentes solventes, como água e etanol. A quantificação foi realizada via espectroscopia UV-Vis, e os rendimentos de cafeína variaram entre 1,0% e 2,8% dos grãos, dependendo do solvente e da técnica aplicada. O estudo comparou métodos tradicionais e modernos de extração, mostrando que a microextração assistida por micro-ondas não apenas reduziu o tempo de extração, mas também aumentou a quantidade de cafeína extraída devido à melhor penetração do solvente nas partículas de café, resultando em maior eficiência de recuperação.

Esses estudos demonstram como a escolha do método de extração impacta significativamente o rendimento de cafeína e as características da amostra. Técnicas como microextração assistida por micro-ondas, combinadas com espectroscopia UV-Vis, têm se mostrado eficientes e ecologicamente favoráveis, especialmente quando comparadas a métodos convencionais que exigem mais solvente e tempo.

3.6. Planejamento experimental

O planejamento experimental é uma ferramenta essencial para conduzir pesquisas científicas de maneira sistemática, eficiente e com a garantia de que os resultados obtidos são confiáveis e válidos. Em seu livro *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria* (2000), Barros Neto, Scarminio e Bruns ressaltam que um bom planejamento experimental permite que os recursos sejam usados da forma mais eficiente possível, ao mesmo tempo em que controla as variáveis envolvidas, minimizando o erro experimental.

Nos últimos anos, o campo do planejamento experimental tem evoluído com a utilização de métodos como o planejamento de experimentos fracionados, que permitem a redução do número de experimentos necessários para alcançar conclusões precisas. Um exemplo disso é o trabalho sobre o uso de planejamento experimental fracionado para otimizar a extração de compostos bioativos realizados por Avila et al. (2019). No estudo, os

autores aplicaram o delineamento composto central rotacional (DCCR) para avaliar o impacto da temperatura e do pH na extração de compostos fenólicos e antocianinas da casca de jabuticaba liofilizada, garantindo precisão e eficiência no processo de extração. Esse tipo de abordagem ajuda a identificar quais variáveis possuem maior influência sobre o resultado, permitindo a otimização dos processos de forma mais prática e econômica.

Além disso, o uso de designs de experimentos como o Central Composite Design tem se mostrado muito eficaz em estudos recentes, destacando a importância de realizar um número reduzido de experimentos sem comprometer a qualidade das conclusões. Tais designs, como destacado por Barros Neto et al. (2000), são úteis em situações em que há interação entre várias variáveis e quando se deseja explorar a relação entre elas para maximizar ou minimizar uma resposta.

Em resumo, o planejamento experimental não só permite a obtenção de resultados mais precisos e confiáveis, mas também contribui para a redução de custos e tempo na realização de experimentos. A aplicação de métodos como designs fracionados e métodos de superfície de resposta tem se mostrado uma abordagem eficaz para otimizar processos e maximizar a eficiência experimental.

4. METODOLOGIA

4.1. Coleta de pó de café usado

O estudo foi realizado utilizando o pó de café usado da espécie *Coffea arabica*. Para testes preliminares, a borra de café foi adquirida em uma cafeteria local da cidade de João Pessoa. A borra foi seca em estufa com circulação de ar por 48h a 72h a 105°C para remoção de toda a umidade do material de estudo. Um total de sete amostras foi utilizado neste estudo.

4.2. Síntese dos solventes eutéticos profundos (DES) à base de cloreto de colina

Foram sintetizados solventes eutéticos DES empregando os reagentes cloreto de colina como acceptor de ligação de hidrogênio (HBA) e glicose, ácido láctico e ácido cítrico, como doadores de ligação de hidrogênio (HBDs) nas proporções molares apresentadas na **Tabela 1**. Os solventes foram selecionados com base em estudo de Da Costa (2023) que caracterizou e sugeriu como substitutos eletivos de solventes convencionais para diferentes finalidades como extração de compostos bioativos.

Tabela 1. Solventes Eutéticos Profundos Ternários Sintetizados.

Abreviação	Componentes		Razão molar
	HBA	HBD	
DES1 ChCaLa	Cloreto de colina	Ác. Cítrico:Ác. Láctico	2:1:2
DES2 ChGuLa	Cloreto de colina	Glicose:Ác. Láctico	5:2:1

Fonte: De autoria própria (2024).

Em tubos de fundo cilíndrico de centrífuga de 50 mL foram colocadas as massas calculadas e medidas em balança analítica de HBAs e seus respectivos HBDs e vedados com tampa. Os tubos foram levados a banho com aquecimento entre 65°C a 70°C até que todo o sistema se apresentasse incolor e homogêneo. Os tubos foram levados ao vórtex por 30 segundos com intervalos de 10 min para promover melhor mistura entre os componentes. Em seguida, os tubos foram armazenados em dessecador para evitar absorção de umidade e mantidos até as etapas posteriores.

4.3. Solução controle

A água foi utilizada como solução de controle para comparação com as extrações realizadas com soluções eutéticas, pois é um dos solventes mais comuns na extração de compostos bioativos do café. Além disso, apresenta menor toxicidade em comparação a solventes como o diclorometano, amplamente empregado na recuperação de cafeína do café.

4.4. Curva analítica para o padrão de cafeína

A solução estoque de padrão de cafeína foi adquirida na Sigma-Aldrich com concentração 100 mg L^{-1} e foram realizadas diluições em solvente água e as mesmas foram denominadas de soluções C1 = $1,00 \text{ mg L}^{-1}$, C3 = $3,00 \text{ mg L}^{-1}$, C6 = $6,00 \text{ mg L}^{-1}$, C9 = $9,00 \text{ mg L}^{-1}$, C12 = $12,00 \text{ mg L}^{-1}$ e C15 = $15,00 \text{ mg L}^{-1}$ e C20 = $20,00 \text{ mg L}^{-1}$ para construção da curva analítica. As soluções foram levadas ao Agilent HP 8453 UV-Vis Spectrophotometer (190 nm a 1100 nm) para leitura.

4.5. Caracterização dos DES

As interações formadas entre os precursores para os sistemas eutéticos profundos foram caracterizadas utilizando a espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total, FTIR – ATR, usando um equipamento SHIMADZU – IRPrestige21. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e 4 varreduras.

4.6. Extração de cafeína

A etapa de extração de cafeína foi realizada com a metodologia adaptada de Fanali (2020).

Para os testes preliminares foi realizado um planejamento fatorial 2^2 com ponto central para a otimização da melhor razão volume de solvente e adição de água. Cada amostra de borra de café (0,1g) foi colocada em um tubo plástico de fundo cilíndrico de centrífuga (tubo Falcon) de 15 mL e em seguida, adicionou-se os volumes para cada DES. Os tubos foram levados ao vórtex e centrifugados por 5 minutos a 9500 rpm. Em seguida, foram colocados em banho com aquecimento a 65°C por 20 minutos. Os frascos foram centrifugados e o sobrenadante foi recolhido e filtrado em membrana microporosa de $0,45 \mu\text{m}$ e armazenados em geladeira para análise posterior.

Com os resultados obtidos no primeiro planejamento, um segundo planejamento foi realizado, agora 2² composto central para otimização da temperatura e do tempo.

4.7. Determinação e quantificação da cafeína a partir da técnica UV-Vis

A Lei de Lambert-Beer relaciona a absorção de luz por uma substância com sua concentração, expressa pela equação $A = \varepsilon \times c \times l$, onde A é a absorbância, ε é a absortividade molar, c é a concentração da substância e l é o caminho óptico. Para quantificar uma substância, é necessário calibrar o equipamento com soluções padrão, construir uma curva de calibração e determinar a absortividade molar. Em seguida, mede-se a absorbância da solução desconhecida e calcula-se a concentração (HOLLER, 2018).

O espectro de absorção UV-vis da cafeína está na região de 273 a 275 nm à temperatura ambiente. Essa faixa é utilizada para sua detecção no espectrofotômetro de absorção. A absorção ocorre devido às transições eletrônicas em grupos cromóforos presentes na estrutura molecular da cafeína (BELAY, et al, 2008).

Após filtrados em membrana microporosa de 0,45 μm , os extratos foram levados a aparelho Agilent HP 8453 UV-Vis Spectrophotometer (190 nm a 1100 nm) em cubeta de quartzo de 10 mm para obtenção dos espectros na região do ultravioleta e visível.

O comprimento de onda (λ – “lâmbda”, em unidade de nanômetros, nm) foi selecionado em 273 nm correspondente à região de absorção da cafeína.

4.8. Planejamento experimental 2² com pontos centrais

O planejamento foi realizado para otimizar a razão entre solvente extrator e a adição de água. Dois solventes ternários foram usados nesse planejamento denominados de DES1 (cloreto de colina + ácido cítrico + ácido láctico) e DES2 (cloreto de colina + glicose + ácido láctico). Foram selecionados os seguintes fatores para o design experimental: 1) Volumes de solvente eutético: 3,00 mL, 5,00 mL (ponto central) e 7,00 mL; e, 2) Adição de água ao solvente eutético: 10%, 20% (ponto central) e 30% m/m.

A **Tabela 2** apresenta a matriz de planejamento, ordenamento codificado e a **Tabela 3** não codificado de 4 pontos fatoriais combinados entre menores e maiores pontos, bem como, réplica de 3 pontos centrais combinados de volumes de solvente eutético e adição de água. A temperatura de 65°C e tempo de 20 minutos.

Tabela 2. Planejamento 2^2 com pontos centrais codificada. Os sinais – e + representam os níveis inferior e superior, respectivamente.

Ordem	Volume de DES	Adição de água	Pontos
1	-	-	Fatoriais
2	+	-	
3	-	+	
4	+	+	
5	0	0	Centrais
6	0	0	
7	0	0	

Fonte: De autoria própria (2024).

Tabela 3. Planejamento 2^2 com pontos centrais não codificada.

Ordem	Volume de DES	Adição de água	Pontos
1	3 mL	10 %	Fatoriais
2	7 mL	10 %	
3	3 mL	30 %	
4	7 mL	30 %	
5	5 mL	20 %	Centrais
6	5 mL	20 %	
7	5 mL	20 %	

Fonte: De autoria própria (2024).

4.9. Planejamento experimental 2^2 composto central

Com os resultados do planejamento do tópico anterior, foi realizado um planejamento composto central para da otimização do processo de extração. A melhor razão DES + % de água foi selecionada para esse planejamento (3 mL de DES para 10% de adição de água). A **Tabela 4** apresenta a matriz de planejamento com os fatores temperatura (°C) e tempo (minutos). A análise estatística dos resultados foi realizada usando o software Statistica®.

Tabela 4. Planejamento 2^2 composto central não codificada.

Ordem randômica	Temperatura (°C)	Tempo (min)
8	60,00	51,21
1	35,00	15,00
7	60,00	8,79
6	95,36	30,00
9	60,00	30,00
2	35,00	45,00
3	85,00	15,00
10	60,00	30,00
5	24,64	30,00
4	85,00	45,00
11	60,00	30,00

Fonte: De autoria própria (2024).

4.10. Determinação de umidade da amostra de borra de café

A determinação do teor de umidade em amostras de pó de café usado é crucial para avaliar a qualidade, a estabilidade e o potencial de reutilização do resíduo. A umidade elevada pode favorecer a proliferação de microrganismos, acelerar processos de deterioração e impactar a utilização sustentável desses resíduos, seja para compostagem, produção de biocombustíveis ou outros fins industriais.

Dentre os diferentes métodos para a determinação da umidade em amostras de pó de café usado, foi escolhido o de secagem em estufa. Este método é amplamente utilizado por sua simplicidade e precisão. Consiste em secar a amostra a temperaturas entre 105°C e 110°C por aproximadamente 24 horas, até atingir massa constante. Esse método é considerado padrão por órgãos como a *International Organization for Standardization* (ISO 1446, 2001) e tem sido empregado em estudos como o de Bonfim et al. (2022), que analisaram a composição do pó de café residual e seu potencial de aplicação como fertilizante.

O teor de umidade em pó de café usado é diretamente relacionado à sua estabilidade e potencial de reaproveitamento. Por exemplo, o excesso de umidade pode limitar seu uso em processos de pirólise ou torrefação para obtenção de biocarvão (RAMBO et al., 2013). Além disso, para aplicações em compostagem, controlar a umidade é essencial para otimizar a decomposição e evitar a formação de odores desagradáveis (SANT'ANNA et al., 2017).

As amostras foram colocadas em cápsulas de alumínio por 24h e levadas para a estufa de circulação de ar (105°C) e análise amostral até que as massas permanecessem constantes.

A estufa de circulação de ar mantém a amostra em uma temperatura constante por um determinado período (geralmente algumas horas) até que toda a água seja removida por evaporação. A circulação de ar garante que o vapor de água seja constantemente levado para fora da estufa, acelerando o processo de secagem.

Após o tempo de secagem, a amostra foi retirada da estufa e colocada para esfriar em um dessecador (um recipiente fechado com sílica ou outro agente secante para evitar que a amostra absorva umidade do ambiente). Quando atingida a temperatura ambiente, foi realizada uma nova pesagem.

O cálculo para a umidade foi realizado seguindo a **Equação 1**.

$$\%Umidade = \frac{A \times 100}{Pa} \quad \text{Equação 1.}$$

Onde: A = água evaporada = [(peso da cápsula de alumínio + peso da amostra) – peso da cápsula de alumínio com amostra seca]; e , P_a = peso da amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Determinação de umidade da amostra de borra de café

A **Tabela 5** apresenta os resultados para a determinação de umidade de uma amostra de café em triplicata.

Tabela 5. Determinação de umidade da amostra de borra de café.

Cápsula de alumínio (g)	Pa (g)	Cápsula com amostra seca (g)	Água evaporada (A)	Umidade (%)	Média (%)
9,3592	2,0010	11,3000	0,0602	3,01	3,11
11,3292	2,0010	13,2639	0,0663	3,31	
8,5695	2,0008	10,5102	0,0601	3,00	

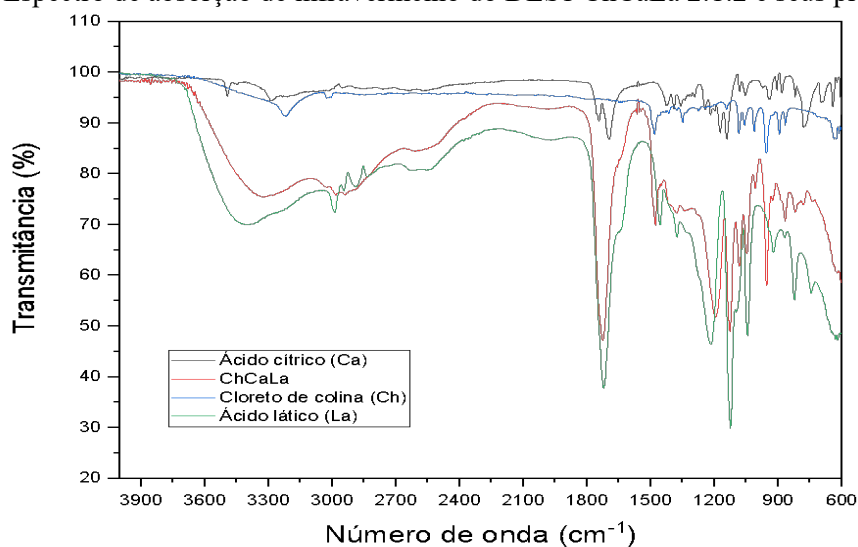
Fonte: De autoria própria (2024).

As cápsulas de alumínio apresentaram uma variação significativa, devido a diferenças na fabricação das mesmas, com média = 7,5631 g e desvio padrão = 4,3546. O peso da amostra (Pa) se manteve estável com uma média de 2,0010 g e desvio padrão de 0,0006. Já a cápsula com amostra seca mostrou média = 11,6914 g e desvio padrão de 1,4039. Por fim, a água evaporada apresentou média = 0,0622 g com desvio igual a 0,0034. E a umidade com média igual a 3,1085% e desvio de 0,1578. A água evaporada e umidade exibiram variações baixas.

5.2. Caracterização dos DES

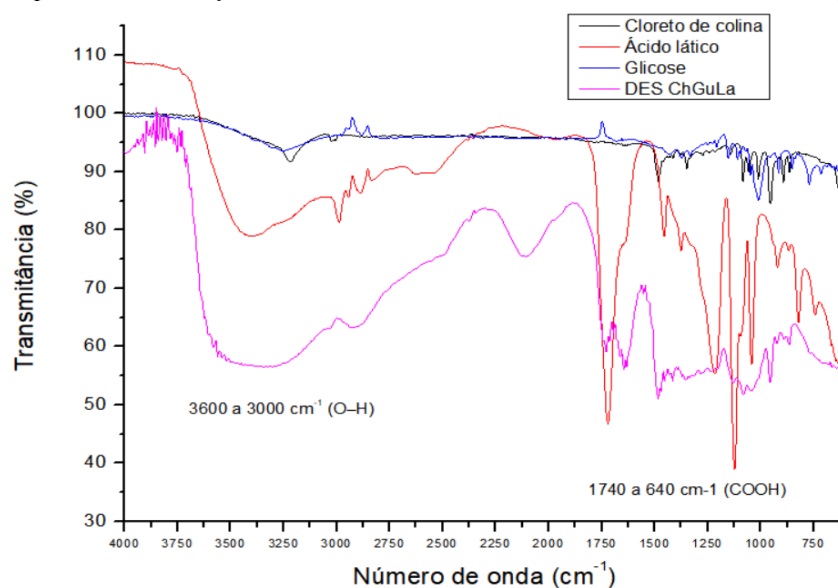
Nas **Figuras 7 e 8** estão apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho característicos dos precursores e dos DES1 – ChCaLa e DES2 – ChGuLa.

Figura 7. Espectro de absorção de infravermelho do DES1 ChCaLa 2:1:2 e seus precursores.



Fonte: De autoria própria (2024).

Figura 8. Espectro de absorção de infravermelho do DES2 ChGuLa 5:2:1 e seus precursores.



Fonte: De autoria própria (2024).

O componente ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) apresenta bandas nas regiões correspondentes aos grupos funcionais de OH (álcool) em $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ (larga e intensa), C=O (ácido carboxílico) em $1750-1650\text{ cm}^{-1}$ (forte e estreita), C-O (éster) em $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ (múltiplas bandas), CH (alcano) em $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ (múltiplas bandas), C-C (alceno) em $1650-1600\text{ cm}^{-1}$ (fraco) (MARCH, 2001; PAVIA, 2010).

O ácido láctico ($C_3H_6O_3$) possui bandas nas regiões correspondentes aos grupos funcionais de OH (álcool) em $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ (larga e intensa), C=O (ácido carboxílico) em $1750-1650\text{ cm}^{-1}$ (forte e estreita), C-O (éster) em $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ (múltiplas bandas), CH (alcano) em $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ (múltiplas bandas), C-H (alceno) em $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ (fraco) (MARCH, 2001; PAVIA, 2010).

O cloreto de colina ($C_5H_{14}ClNO$) tem bandas nas regiões correspondentes aos grupos funcionais de N-H (amina) em $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ (larga e intensa), C-H (alcano) em $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ (múltiplas bandas), C-N (amina) em $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ (múltiplas bandas), Cl (cloreto) em $600-500\text{ cm}^{-1}$ (forte e estreita), C-C (alceno) em $1650-1600\text{ cm}^{-1}$ (fraco) (MARCH, 2001; PAVIA, 2010).

A glicose ($C_6H_{12}O_6$) exibe bandas nas regiões correspondentes aos grupos funcionais de O-H (hidroxila) em $3000-3600\text{ cm}^{-1}$, C-H (metilênico) em $2800-3000\text{ cm}^{-1}$, C-O (éter) em $1000-1200\text{ cm}^{-1}$, C-C (vibração) em $1200-1400\text{ cm}^{-1}$, C-OH (hidroxila) em $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ (MARCH, 2001; PAVIA, 2010).

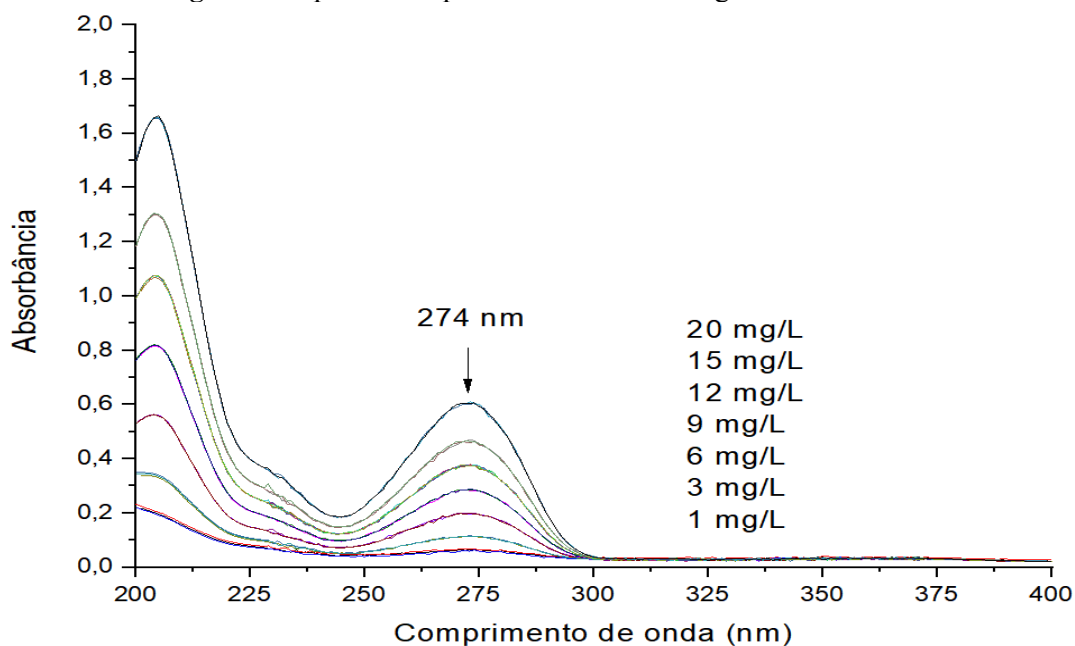
As bandas entre $3600\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$ e entre $1740\text{ a }640\text{ cm}^{-1}$ correspondem a deslocamentos na formação de ligações de hidrogênio entre os componentes cloreto de colina,

ácido láctico, ácido cítrico e glicose e, consequentemente a formação dos solventes eutéticos (DA COSTA, 2023).

5.3. Curva analítica de padrão de cafeína

Os espectros de absorção UV-Vis obtidos para as concentrações do padrão de cafeína estão apresentados na **Figura 9**.

Figura 9. Espectros do padrão de cafeína na região de UV-Vis.



Os picos de absorção UV-Vis encontrados para a cafeína, utilizando água como solvente, apresentaram características específicas. O pico máximo de absorção ocorreu em 274 nm, indicando a presença do grupo funcional xantina, típico da cafeína. Além disso, observaram-se picos menores em 200 nm e 250 nm, sugerindo transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$, enquanto o pico em 300 nm indica estabilidade molecular. Esses resultados estão de acordo com a literatura, confirmando a pureza e estabilidade da cafeína (SILVERSTEIN et al., 2014; ANDERSON et al., 2004; CLARKE, et al., 1987).

A cafeína possui uma estrutura contendo anéis heterocíclicos e ligações duplas conjugadas, que permitem transições eletrônicas quando exposta à luz ultravioleta. Essas transições, do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, são responsáveis por seus espectros característicos na região UV. A absorção principal ocorre em torno de 272 nm devido às transições $\pi \rightarrow \pi^*$, conforme descrito por Silverstein et al. (2014). Além desse pico intenso, podem ser observadas outras bandas menores na faixa de 205-210 nm, atribuídas às transições

envolvendo elétrons não ligantes dos átomos de nitrogênio presentes na estrutura (CLARKE, et al., 1987; SILVERSTEIN et al., 2014).

A intensidade dessa absorção pode ser expressa pelo coeficiente de extinção molar (ϵ), que é relativamente alto para o pico, facilitando a detecção e a quantificação da cafeína em soluções. A espectroscopia UV-Vis permite a aplicação da Lei de Beer-Lambert, possibilitando a determinação da concentração de cafeína em amostras diversas com boa precisão (HARRIS, 2017). Alterações no solvente ou no pH da solução podem influenciar ligeiramente a posição e a intensidade das bandas de absorção, mas, em geral, solventes polares como água ou metanol são utilizados para solubilizar a cafeína e obter resultados consistentes (HOLLER et al., 2018).

A curva de calibração da cafeína foi elaborada a partir do preparo de padrões de cafeína em concentrações conhecidas (1,00 mg L⁻¹; 3,00 mg L⁻¹; 6,00 mg L⁻¹; 9,00 mg L⁻¹; 12,00 mg L⁻¹; 15,00 mg L⁻¹ e 20,0 mg L⁻¹). As absorbâncias desses padrões foram medidas em triplicatas na faixa de 274 nm usando um espectrofotômetro UV-Vis. Os dados da tabela 6 foram usados para construir a curva de calibração da **Figura 10**. Os limites de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) foram determinados em 0,1325 mg L⁻¹ e 0,4419 mg L⁻¹ respectivamente.

A curva foi ajustada a uma equação da reta ($y = 0,028x - 0,0015$) determinada a partir do método dos mínimos quadrados usando o programa Microsoft Excel. A equação permite determinar as concentrações reais das amostras analisadas. O coeficiente de determinação (R^2) próximo de 1 (0,9999) valida o ajuste da curva. As concentrações reais de cafeína nas amostras (da borra de café) foram calculadas usando a equação da reta. A **Tabela 6** apresenta os valores de absorbância para o padrão de cafeína.

Tabela 6. Curva analítica da cafeína em mgL⁻¹. C é a concentração do padrão; M-ABS é a média das medidas das absorbâncias; e, DP é o desvio padrão.

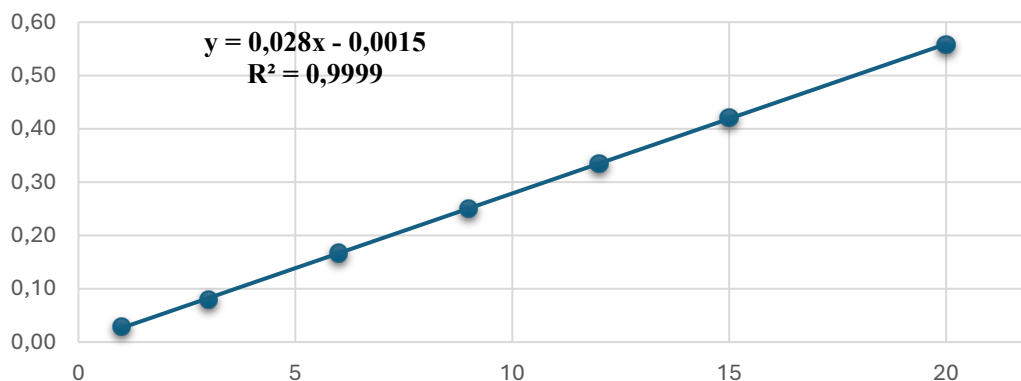
C (mg L ⁻¹)	1	3	6	9	12	15	20
M-ABS	0,0287	0,0801	0,1670	0,2498	0,3350	0,4206	0,5584
DP	0,0027	0,0025	0,0017	0,0013	0,0022	0,0054	0,0049

Fonte: De autoria própria (2024).

A **Figura 10** mostra a curva analítica obtida para o padrão de cafeína com as respectivas concentrações e absorções.

Figura 10. Curva de calibração da cafeína em mg L^{-1} . y = resposta medida (absorbância); x = concentração; 0,028 = inclinação da curva analítica (sensibilidade); e, 0,0015 = intersecção com o eixo y ($x=0$).

Curva Analítica da Cafeína



Fonte: De autoria própria (2024).

5.4. Determinação da cafeína a partir da técnica UV-Vis

5.4.1. Quantificação da cafeína

A concentração de cafeína foi calculada a partir da equação da curva de calibração ($y = 0,028x - 0,0015$) usando o programa Microsoft Excel. A **Tabela 7** mostra os resultados para a concentração de cafeína extraída usando os solventes eutéticos e água como a referência.

A recuperação de cafeína mostrou melhor resultado com uso do solvente ternário ChCaLa 2:1:2 (**Tabela 7**). Sendo a razão de volume mínimo de solvente de 3 mL e 10% de adição de água a mais eficiente na extração da cafeína com quantidade média de $19,80 \text{ mg g}^{-1}$. As razões de 3 mL e 30%, 7 mL e 10% e, 7 mL e 30% também apresentaram resultados semelhantes $18,70 \text{ mg g}^{-1}$; $17,34 \text{ mg g}^{-1}$ e $16,90 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. A razão 5 mL de solvente eutético e 20% de água mostrou os menores resultados com média de $9,88 \text{ mg g}^{-1}$. Extrações com a água apresentaram resultados próximos dos DES ChGuLa, o que mostrou eficácia semelhante.

Tabela 7. Concentração de cafeína em mg g^{-1} a partir da extração com solventes eutéticos compostos por cloreto de colina-ácido cítrico-ácido láctico na proporção 2:1:2, cloreto de colina-glicose-ácido láctico na proporção 5:2:1 e solvente controle água.

Solvente	V DES (mL)	% H₂O	C caf. (mg g⁻¹)
ChCaLa 2:1:2	3,0	10	19,80
	3,0	30	18,69
	7,0	10	17,34
	7,0	30	16,90
	5,0	20	11,23
	5,0	20	9,493
	5,0	20	8,933
	5,0	20	8,933
ChGuLa 5:2:1	3,0	10	10,86
	3,0	30	9,432
	7,0	10	3,764
	7,0	30	4,301
	5,0	20	5,770
	5,0	20	6,723
	5,0	20	7,336
	5,0	20	7,336
H₂O	3,0		11,71
	7,0		5,147
	5,0		6,680

Fonte: De autoria própria (2024).

Os solventes eutéticos ternários sintetizados apresentam altos valores de viscosidades sendo necessária a adição de água aos mesmos com a finalidade de minimizar essas taxas. Isso confere melhores tratamentos nas transferências dos líquidos e aprimoramentos nas extrações. Assim, foram feitas adições máximas de 30% de água, já que esse é o limite para que se mantenham as ligações de hidrogênio dos solventes eutéticos sem perdas de suas propriedades extratoras. O DES ChCaLa apresenta viscosidade de 728.35 ± 8.24 CP sem adição de água. Ao acrescentar 10% de água esse valor diminui para 91.58 ± 17.22 CP. Já o DES ChGuLa tem 777.66 ± 3.65 CP de viscosidade e reduz para 208.04 ± 1.95 CP com acréscimo de 10% de água. (DA COSTA, 2023).

5.4.2. *Planejamento experimental 2² composto central*

A razão ideal entre solvente e adição de água para extração foi de 3 mL para 10%, respectivamente. A partir disso foi elaborado o planejamento composto central. As respostas de concentração de cafeína (mg g^{-1}) estão apresentadas nas **Tabelas 8 e 9**.

Tabela 8. Concentração de cafeína a partir da extração com solvente eutético ChCaLa 2:1:2.

Código	Temperatura (°C)	tempo (min)	Concentração de cafeína (mg g⁻¹)
7	60	8,79	17,58
6	95,36	30	41,25
2	35	45	10,22
8	60	51,21	32,35
5	24,64	30	4,099
1	35	15	6,228
4	85	45	42,89
3	85	15	34,28
9	60	30	28,75
10	60	30	25,97
11	60	30	31,55

Fonte: De autoria própria (2024).

Tabela 9. Concentração de cafeína a partir da extração com solvente eutético ChGuLa 5:2:1.

Código	Temperatura (°C)	tempo (min)	Concentração de cafeína (mg g⁻¹)
7	60	8,79	14,1173
6	95,36	30	26,4787
2	35	45	15,6312
8	60	51,21	15,2880
5	24,64	30	14,3727
1	35	15	13,5946
4	85	45	28,7697
3	85	15	20,1380
9	60	30	15,8348
10	60	30	16,2661
11	60	30	15,7903

Fonte: De autoria própria (2024).

Os dados das Tabelas (**Tabela 8** e **Tabela 9**) foram analisados no programa Statistica e seus resultados foram tratados em tabelas e gráficos os quais apresentam significância dos efeitos, teste t, desvio e intervalo de confiança.

As maiores concentrações foram alcançadas quando o maior tempo de interação entre a amostra e o solvente extrator foi utilizado. Esse resultado evidencia que o tempo de extração desempenha um papel crucial no processo, uma vez que, à medida que o período de contato entre os componentes aumenta, também cresce a quantidade de substâncias extraídas, refletindo em concentrações mais elevadas. Essa relação direta entre tempo e eficiência de extração reforça a importância de ajustar esse parâmetro para otimizar os resultados (MYERS e MONTGOMERY, 2017).

Além do tempo, o fator temperatura mostrou-se igualmente determinante para alcançar melhores resultados. Temperaturas mais elevadas tendem a favorecer a solubilidade dos

compostos, bem como acelerar as interações químicas envolvidas no processo de extração. Assim, a combinação de um tempo prolongado de interação e condições de temperatura controladas constitui uma estratégia eficaz para maximizar as concentrações obtidas, confirmando a relevância de ajustar ambos os fatores na metodologia aplicada (BOX e DRAPER, 2007).

A temperatura de degradação da cafeína varia de acordo com as condições, como a presença de oxigênio, pressão e outros fatores. Em geral, a cafeína começa a se decompor termicamente a partir de 230°C a 240°C. Nessas temperaturas, a estrutura molecular da cafeína começa a quebrar, levando à formação de subprodutos. O seu ponto de fusão é de 236 °C e sublima a 178 °C. Vale notar que, sob condições normais de armazenamento, a cafeína é bastante estável em temperaturas ambiente e até um pouco mais elevadas, sem degradação significativa (LAKOWICZ, 2006).

Devido à sua estrutura, que contém grupos nitrogenados e oxigenados, a cafeína interage com o solvente por meio de ligações de hidrogênio com os grupos –OH ou –COOH do HBD presente no DES, o que contribui na sua solubilização e recuperação subsequente.

Ademais, o ambiente altamente polar dos DES facilita a quebra das interações entre os compostos bioativos e a matriz sólida vegetal, permitindo que esses compostos sejam liberados no meio extrator. A eficiência do processo é consideravelmente afetada pela viscosidade do solvente e pela temperatura da extração, uma vez que solventes de alta viscosidade geralmente dificultam a difusão dos solutos, ao passo que temperaturas mais altas diminuem a viscosidade e aumentam a solubilidade.

Assim, a eficácia de um solvente eutético profundo em uma extração depende da compatibilidade química entre o solvente e o soluto, da estrutura molecular dos compostos alvo, das condições operacionais (como temperatura e duração) e da composição do DES em relação ao HBA e HBD. A seleção adequada desses componentes pode fazer com que os DES sejam altamente seletivos e eficazes na recuperação de compostos específicos de uma matriz complexa.

Tabela 10. Estimativa dos efeitos da extração com solvente eutético ChCaLa.

R²=0,98217					Ajuste:0,96433	
Fator	Efeito	Erro puro	Teste t	p (0,05)	Intervalo de confiança	
					-95%	95%
Intercepto	28,75823	1,481134	19,41637	0,000007	24,9509	32,5656
(1)T (°C)(L)	28,31720	1,814011	15,61027	0,000020	23,6541	32,9802
T (°C)(Q)	-6,29166	2,159105	-2,91401	0,033244	-11,8418	-0,7415
(2)t (min)(L)	8,37134	1,814011	4,61483	0,005762	3,7083	13,0344
t (min)(Q)	-3,99751	2,159105	-1,85147	0,123316	-9,5477	1,5526
1L x 2L	2,30895	2,565399	0,90004	0,409354	-4,2856	8,9035

Fonte: De autoria própria (2024).

Tabela 11. Estimativa dos efeitos da extração com solvente eutético ChGuLa.

R²=0,9289					Ajuste:0,8578	
Fator	Efeito	Erro puro	Teste t	p (0,05)	Intervalo de confiança	
					-95%	95%
Intercepto	15,963733	1,121526	14,233946	0,000031	13,0807	18,8467
(1)T (°C)(L)	9,200592	1,373583	6,698245	0,001122	5,6696	12,7314
T (°C)(Q)	5,446567	1,634890	3,331457	0,020746	1,2439	9,6491
(2)t (min)(L)	3,080980	1,373583	2,243025	0,074930	-0,4499	6,6118
t (min)(Q)	-0,276483	1,634890	-0,169114	0,872336	-4,4791	3,9261
1L x 2L	3,297550	1,942539	1,697546	0,150352	-1,6959	8,2910

Fonte: De autoria própria (2024).

Observando-se a **Tabela 10**, nota-se que os termos lineares e quadráticos de temperatura e o termo linear de tempo são significativos ($p < 0,05$). Bem como, percebe-se que não houve falta de ajuste, o erro experimental e o termo de interação (1L x 2L) entre as variáveis independentes são pequenos.

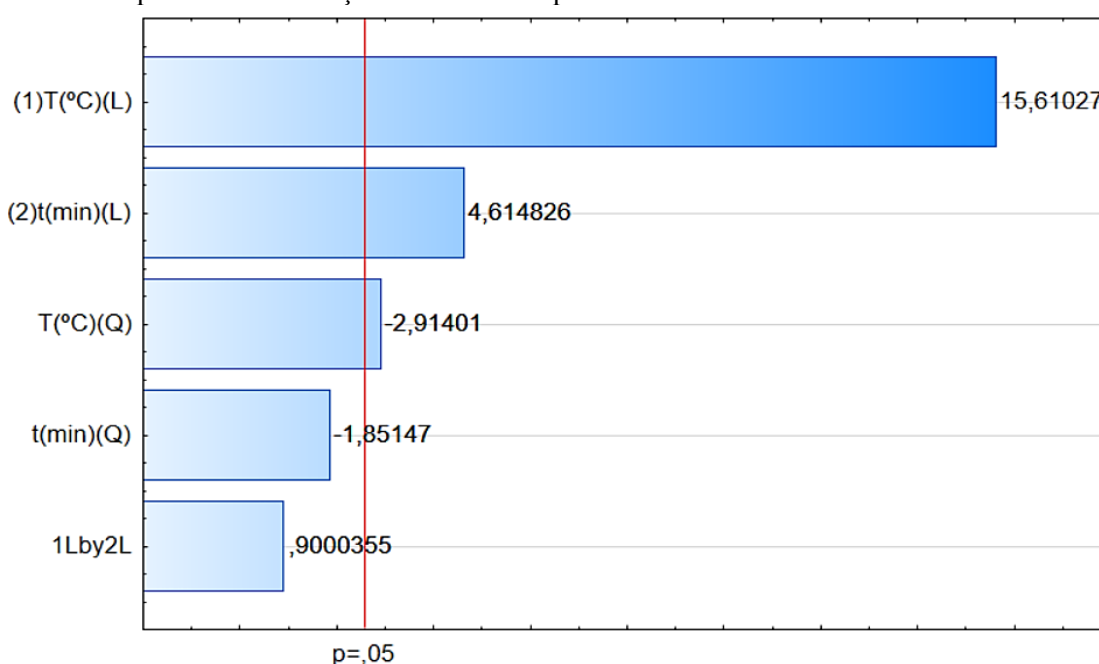
Já a **Tabela 11**, percebe-se que os termos linear e quadrático de temperatura são significativos ($p < 0,05$). E a variável tempo não se mostrou significativa. Nota-se também que não houve falta de ajuste, bem como, o erro experimental e o termo de interação (1L x 2L) entre as variáveis independentes são pequenos.

O coeficiente de determinação (R^2) mede o quanto o modelo explica a variação total dos dados. Um valor próximo de 1 indica que o modelo ajusta bem os dados. Os valores de 0,98217 e 0,9289 indicam que o modelo explica 98,2% e 92,89% da variabilidade na variável de resposta, o que é excelente (**Tabela 10 e Tabela 11**). O ajuste representa o R^2 ajustado, que leva em conta o número de fatores no modelo e evita superestimativas. Assim, os valores de 0,96433 e 0,8578 mostram que o modelo é confiável mesmo após ajustar para a complexidade e indicam um excelente desempenho.

O efeito linear de (1) Temperatura é o mais influente com um efeito positivo significativo. Para o ChCaLa esse efeito mostrou quase o dobro (28,75) quando comparado ao ChGuLa (9,20) com $t = 15,61025$ muito alto e para o ChGuLa de $t = 6,69824$ confirmando a importância do fator temperatura.

As **Figuras 11 e 12** apresentam os gráficos de Pareto, que mostra a influência das variáveis e de suas interações sobre as variáveis de resposta no processo de extração de cafeína no pó de café usado utilizando ChCaLa e ChGuLa.

Figura 11. Influência das variáveis e de suas interações sobre as variáveis de resposta no processo de extração de cafeína no pó de café usado utilizando ChCaLa.



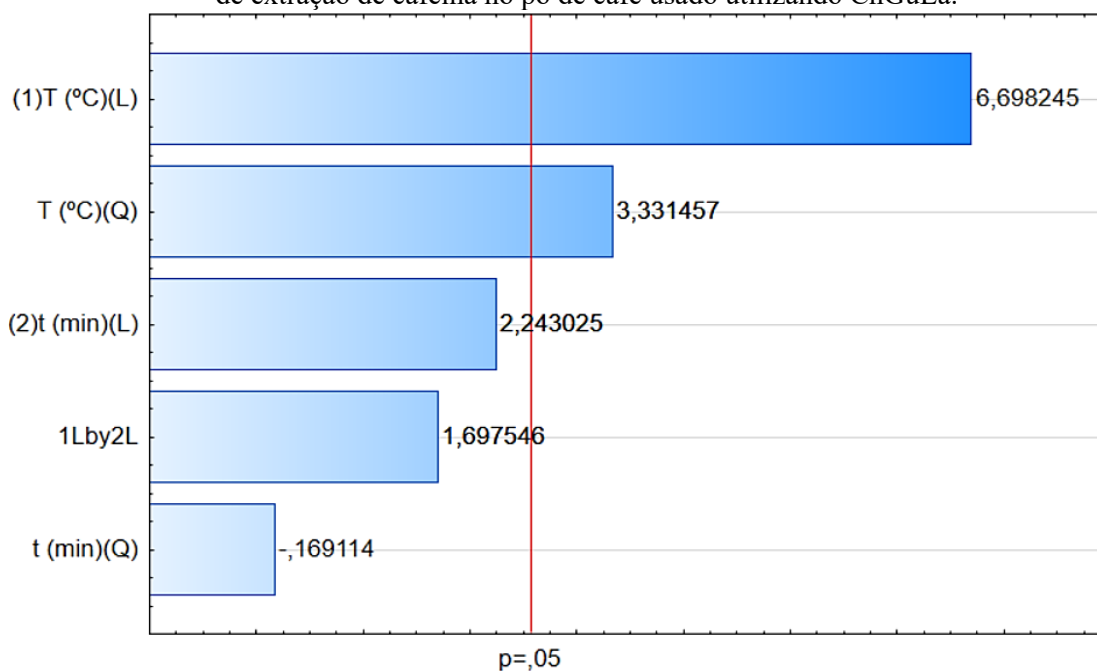
Fonte: De autoria própria (2024).

O gráfico de Pareto (**Figura 11**) apresentado exibe os efeitos dos fatores do experimento ordenados pela magnitude, indicando a importância relativa de cada um deles. No eixo vertical estão os fatores analisados, como o efeito linear da temperatura (T(°C)(L)), o efeito linear do tempo (t(min)(L)), os efeitos quadráticos da temperatura (T(°C)(Q)) e do tempo (t(min)(Q)), além da interação linear entre dois fatores (1Lby2L). Já no eixo horizontal, são representados os valores dos efeitos, positivos e negativos, permitindo visualizar a influência de cada fator no experimento. A linha vertical vermelha, posicionada no nível de $p = 0,05$ (ou 5%), define o limite de significância estatística. Portanto, efeitos cujas barras (em azul) ultrapassam essa linha são considerados estatisticamente significativos ao nível de 5% (ou 95% de confiança).

Entre os fatores, destaca-se $T(^{\circ}\text{C})(\text{L})$ com o maior efeito positivo, registrando 15,61027. Esse resultado indica que a variação linear da temperatura exerce a influência mais significativa no experimento. Em seguida, o efeito linear do tempo, representado por $t(\text{min})(\text{L})$, apresenta um valor de 4,614826, sugerindo que a duração do processo também tem impacto relevante, embora menor em comparação com a temperatura. Por outro lado, o efeito quadrático da temperatura, $T(^{\circ}\text{C})(\text{Q})$, apresenta um valor negativo de -2,91401, indicando que a variação quadrática da temperatura também influencia o processo, mas de forma inversa. De maneira semelhante, o efeito quadrático do tempo, $t(\text{min})(\text{Q})$, com um valor de -1,85147, mostra uma influência negativa, mas de menor magnitude.

Por fim, a interação entre os fatores, representada por 1Lby2L, possui o menor efeito, com um valor de 0,9000355, o que sugere que essa interação não é significativa dentro do nível de confiança adotado. Assim, com base no critério de significância estabelecido em $p = 0,05$, conclui-se que apenas os efeitos $T(^{\circ}\text{C})(\text{L})$ e $t(\text{min})(\text{L})$ são estatisticamente significativos, enquanto os efeitos quadráticos e a interação não possuem influência considerável no experimento. Esse tipo de análise permite identificar e priorizar os fatores que mais impactam o resultado do processo, facilitando decisões estratégicas para otimização.

Figura 12. Influência das variáveis e de suas interações sobre as variáveis de resposta no processo de extração de cafeína no pó de café usado utilizando ChGuLa.



Fonte: De autoria própria (2024).

O fator com o maior efeito (**Figura 12**) é o $T(^{\circ}\text{C})(\text{L})$, que representa o efeito linear da temperatura, com um valor de 6,698245. Isso indica que a variação linear da temperatura

exerce a maior influência positiva no experimento e ultrapassa o critério de significância estabelecido em $p = 0,05$, mostrando-se estatisticamente relevante. Em seguida, o efeito quadrático da temperatura, $T(^{\circ}\text{C})(Q)$, apresenta um valor de 3,331457, o que também indica uma influência importante no processo, embora de menor magnitude em comparação com o efeito linear da temperatura.

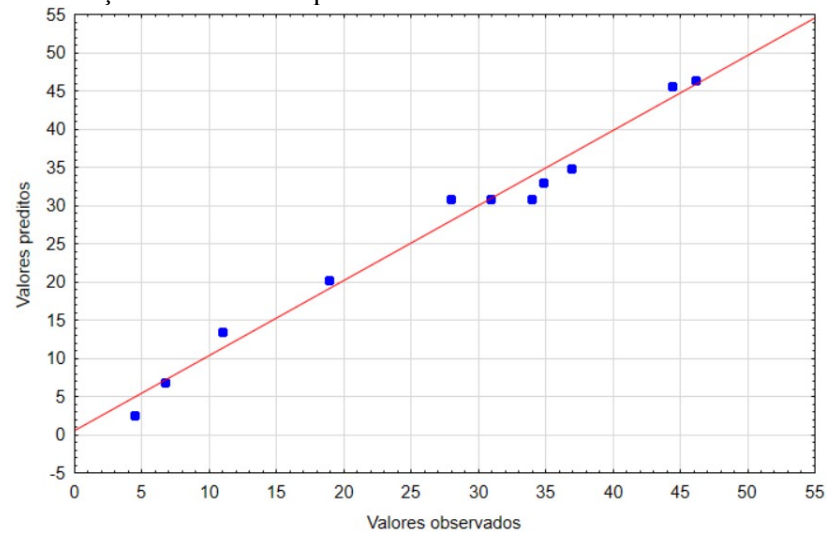
O efeito linear do tempo, representado por $t(\text{min})(L)$, tem um valor de 2,243025, mostrando que a variação linear do tempo tem impacto positivo e está próximo da linha de significância. Este fator deve ser considerado relevante, mas sua influência é menor que a da temperatura. Já a interação entre os fatores, $1L \text{ by } 2L$, apresenta um efeito de 1,697546, sugerindo uma influência positiva, porém abaixo do critério de significância, indicando que essa interação não é estatisticamente relevante para o experimento.

Por outro lado, o efeito quadrático do tempo, $t(\text{min})(Q)$, apresenta um valor negativo de -0,169114, o menor dentre os efeitos observados. Isso indica que a variação quadrática do tempo tem uma influência praticamente desprezível e não afeta significativamente o resultado do processo.

O efeito linear da temperatura ($T(^{\circ}\text{C})(L)$) é o fator mais significativo no experimento, seguido pelo efeito quadrático da temperatura ($T(^{\circ}\text{C})(Q)$) e pelo efeito linear do tempo ($t(\text{min})(L)$). A interação entre os fatores e o efeito quadrático do tempo não apresentam significância estatística. Essa análise permite focar nos fatores que mais influenciam a variável resposta, ajudando a otimizar os processos com base nos dados experimentais.

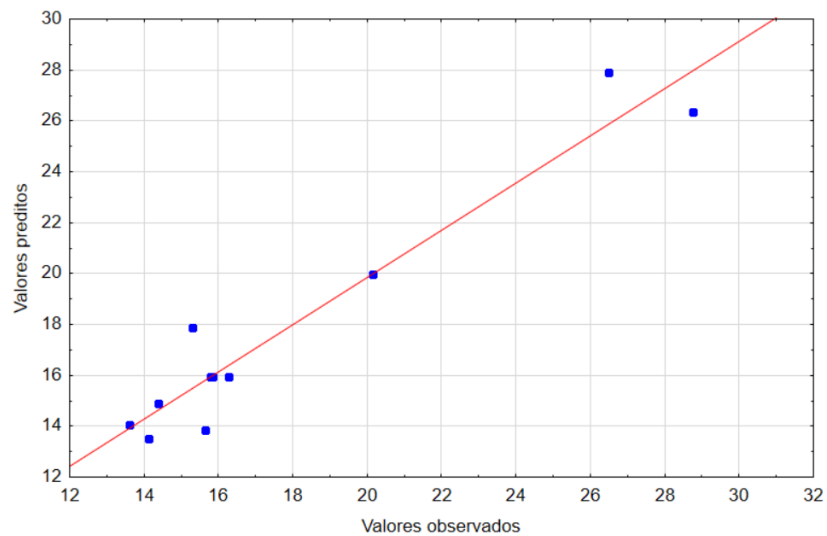
Os dados das **Figuras 13 e 14** comparam os valores observados com os valores preditos de um modelo, sendo uma ferramenta essencial para avaliar a qualidade do ajuste e a precisão das previsões dos resultados obtidos. Nos gráficos, os pontos azuis representam pares de valores observados e preditos, enquanto a linha vermelha é a linha de referência ideal, onde os valores observados são exatamente iguais aos valores preditos. A distribuição dos pontos em relação à linha vermelha reflete a performance do modelo.

Figura 13. Valores preditos e valores observados para a variável de resposta no processo de extração de cafeína do pó de café usado utilizando ChCaLa.



Fonte: De autoria própria (2024).

Figura 14. Valores preditos e valores observados para a variável de resposta no processo de extração de cafeína no pó de café usado utilizando ChGuLa.



Fonte: De autoria própria (2024).

Nos dados da **Figura 13** observa-se que a maioria dos pontos está relativamente próxima dessa linha, indicando que o modelo consegue prever os valores com boa precisão. Para um modelo ideal, todos os pontos deveriam estar exatamente sobre a linha vermelha, representando uma previsão perfeita. Pequenas dispersões ao redor da linha sugerem erros residuais, mas estes parecem ser pequenos e não sistemáticos.

No entanto, existem algumas pequenas discrepâncias entre os valores preditos e os observados, especialmente em regiões de valores baixos e altos. Isso pode sugerir que o

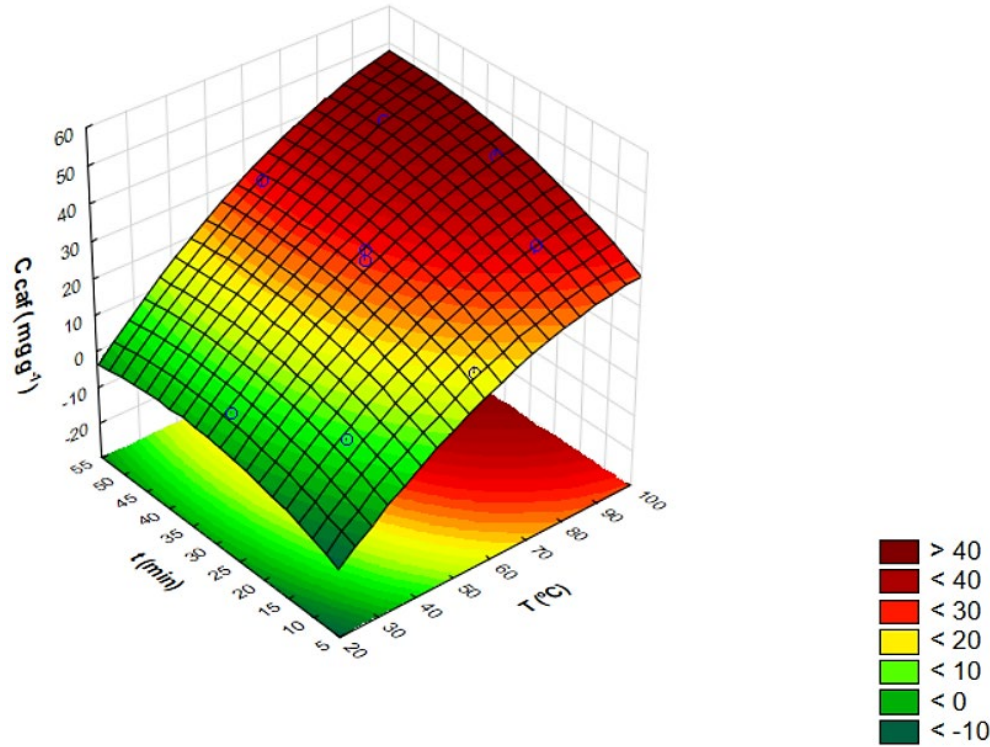
modelo apresenta ligeiras dificuldades quando há variabilidade grande dos dados. Mas de maneira geral, os pontos seguem uma tendência linear próxima da linha de referência.

A inclinação da linha e a distribuição uniforme dos pontos em ambos os lados dela indicam que o modelo não apresenta tendências significativas de subestimação ou superestimação. Em síntese, o gráfico revela que o modelo é adequado para representar os dados, mas pequenas melhorias podem ser feitas para aumentar a precisão em valores extremos. Esse tipo de análise é fundamental para validar o modelo e identificar possíveis ajustes para aprimorar as previsões.

Na **Figura 14** embora muitos pontos estejam próximos à linha, observa-se que há desvios significativos, especialmente em valores observados mais altos. Isso sugere que o modelo tende a ser menos preciso em faixas superiores, demonstrando uma possível necessidade de ajustes para melhorar as previsões nessas regiões. A presença de subestimações e superestimações indica que o modelo não consegue capturar totalmente a variabilidade dos dados.

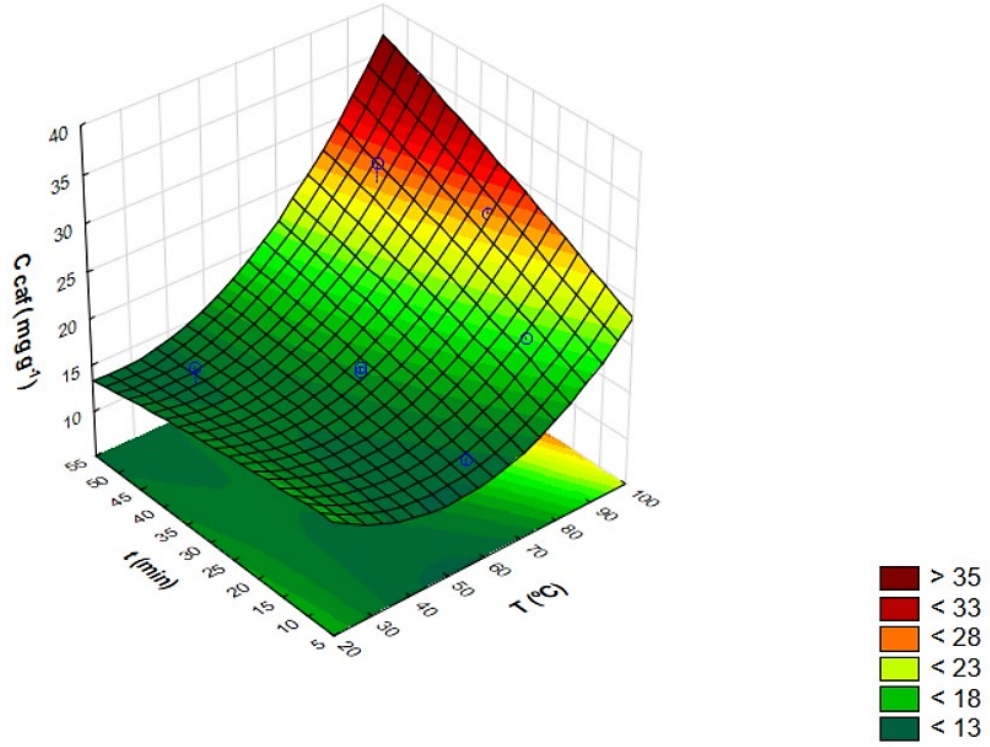
As **Figuras 15 e 16** exibem as superfícies de resposta do planejamento, ilustrando de maneira tridimensional a relação gráfica entre a resposta (Concentração de cafeína – C_{caf}) e as variáveis (tempo - t e Temperatura - T) analisadas. Já as **Figuras 17 e 18** representam as curvas de nível as quais servem para melhor definir a região de máximo rendimento e apresentam os pontos (em preto) do planejamento experimental previstos no Statistica e realizados na prática. Esses gráficos são ferramentas utilizadas para a avaliação, possibilitando a identificação visual da região ideal do sistema para a maximização da resposta.

Figura 15. Superfície de resposta de cafeína para os efeitos tempo e temperatura para ChCaLa.



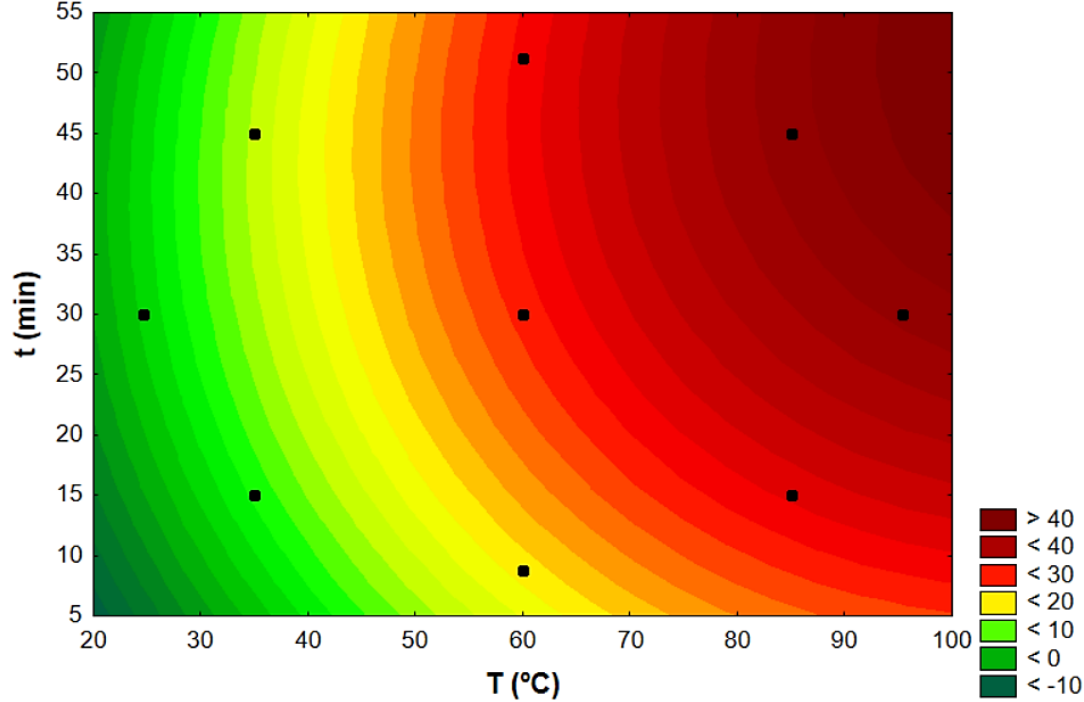
Fonte: De autoria própria (2024).

Figura 16. Superfície de resposta de cafeína para os efeitos tempo e temperatura para ChGuLa.



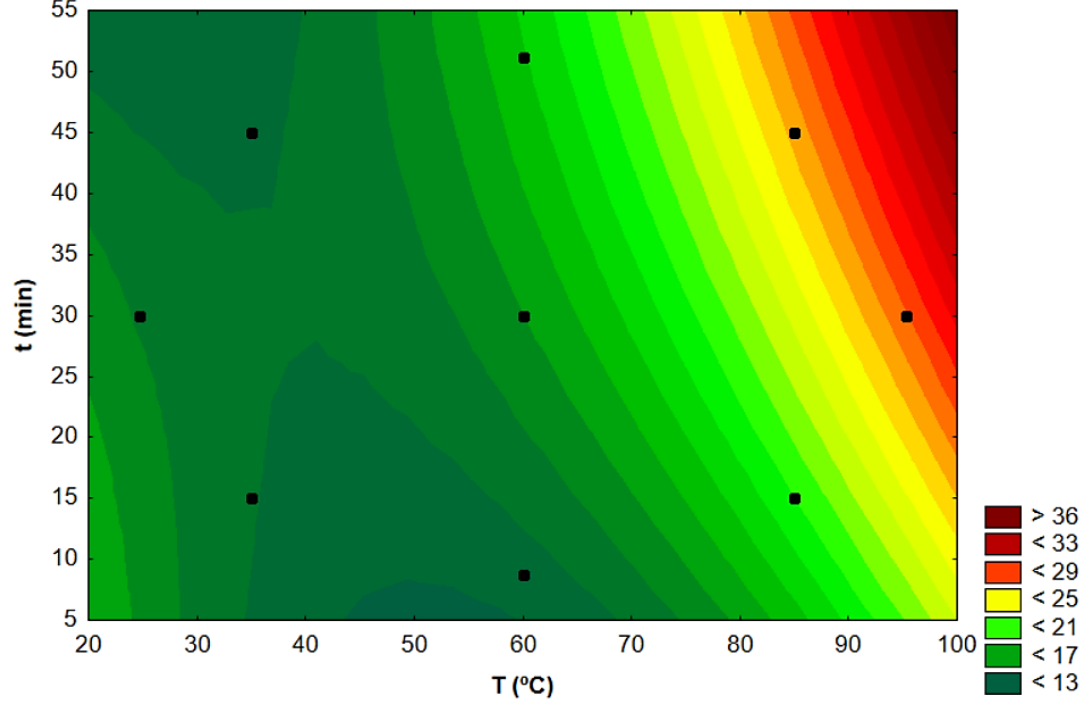
Fonte: De autoria própria (2024).

Figura 17. Resposta em curvas de nível de cafeína para os efeitos tempo e temperatura para ChCaLa.



Fonte: De autoria própria (2024).

Figura 18. Resposta em curvas de nível de cafeína para os efeitos tempo e temperatura para ChGuLa.



Fonte: De autoria própria (2024).

Os gráficos de superfície de resposta 3D fornecem uma representação visual clara da influência de duas variáveis independentes, tempo (t) e temperatura (T), sobre a variável de resposta, a concentração (C caf). Esses gráficos são ferramentas essenciais para compreender

como essas variáveis interagem e impactam o processo estudado, permitindo identificar tendências, regiões de eficiência máxima e áreas de baixa produtividade.

Na **Figura 15** constata-se que a concentração aumenta de forma não linear com o aumento simultâneo de tempo e temperatura. Em condições de temperatura elevada e tempos prolongados, a concentração ultrapassa 40 mg g^{-1} , conforme indicado pelas áreas em vermelho escuro. Essa região indica uma condição ideal para o processo, em que ocorre máxima eficiência na formação da concentração desejada. Em contrapartida, em baixas temperaturas e tempos curtos, a concentração permanece em níveis baixos ou até negativos, representados pelas áreas em verde. Isso sugere que nessas condições, o processo é ineficiente. A superfície apresenta uma curvatura ascendente, o que indica que há uma interação entre tempo e temperatura; o efeito combinado desses fatores é maior do que o impacto individual de cada variável isoladamente.

Já na **Figura 16**, observa-se uma tendência semelhante, mas com uma faixa de concentração menor, chegando a valores ligeiramente superiores a 28 mg g^{-1} . As concentrações intermediárias, que variam entre 18 mg g^{-1} e 33 mg g^{-1} , aparecem em tons de amarelo e laranja, indicando que há um intervalo de tempo e temperatura que ainda gera bons resultados, mas não chega ao pico máximo da **Figura 15**. Em baixas temperaturas e tempos curtos, a concentração permanece abaixo de 13 mg g^{-1} , conforme indicado pelas áreas em verde escuro, reforçando a ideia de ineficiência nessas condições. Neste gráfico, a superfície apresenta uma inclinação mais acentuada, o que significa que a concentração C caf é sensível a pequenas variações de tempo e temperatura. Esse padrão indica que ajustes finos nessas variáveis podem resultar em mudanças significativas na concentração.

A partir das curvas de nível (**Figuras 17 e 18**) constata-se que o rendimento é mais sensível a mudanças na temperatura do que no tempo, fato já observado pelo maior coeficiente do termo (Temperatura) e pelas **Figuras 15 e 16**.

De maneira geral, ambos os gráficos de superfície de resposta (**Figuras 15 e 16**) mostram que a relação entre tempo, temperatura e concentração (resposta) é não linear e que o sucesso do processo depende da otimização desses dois fatores. Os melhores resultados são alcançados em condições de tempo e temperatura elevados, onde a concentração atinge seus valores máximos. A interação entre essas variáveis destaca a importância de considerar seu efeito conjunto, uma vez que aumentos isolados em apenas uma das variáveis não são suficientes para atingir concentrações elevadas de concentração de cafeína (Ccaf). Por outro lado, áreas de baixas temperaturas e tempos curtos devem ser evitadas, pois resultam em concentrações muito baixas ou negativas, indicando um processo ineficaz.

Esses gráficos oferecem uma visão detalhada que pode ser utilizada para otimizar processos e ajustar parâmetros de forma precisa. A representação visual permite identificar rapidamente as condições ideais e facilita a tomada de decisões informadas.

As **Tabelas 12 e 13** tratam dos pontos críticos correspondentes às respostas do planejamento experimental. Isto é, quais são os valores críticos de maior rendimento na extração em determinada temperatura e tempo.

Tabela 12. Estimativa dos pontos críticos ou estacionários da extração com solvente eutético ChCaLa.

Fator	Valor mínimo observado	Valor crítico	Valor máximo observado
T (°C)	24,6446	124	95,3553
t (min)	8,7868	56	51,2132

Fonte: De autoria própria (2024).

Tem-se que os pontos que levam ao máximo do rendimento correspondem a uma temperatura de 124°C e a um tempo de 56 minutos para o DES ChCaLa e, de 37 °C e a um tempo de 32 minutos para o DES ChGuLa. Os valores estão em vermelho visto que os pontos críticos estão fora da faixa experimental das variáveis independentes (T e t). O que pode indicar que as temperaturas e tempos poderiam ser ampliadas para melhorar a resolução das respostas em um novo planejamento.

Tabela 13. Estimativa dos pontos críticos ou estacionários da extração com solvente eutético ChGuLa.

Fator	Valor mínimo observado	Valor crítico	Valor máximo observado
T(°C)	24,6446	37	95,35534
t(min)	8,7868	32	51,21320

Fonte: De autoria própria (2024).

Em se tratando de interações intermoleculares entre amostra e solvente extrator, o solvente eutético DES1 (ChCaLa) apresentou maior eficiência na extração de cafeína em comparação ao DES2 (ChGuLa), principalmente devido às ligações de hidrogênio entre o solvente e a cafeína, mediadas pela teoria de Bronsted-Lowry.

A **Tabela 14** exhibe alguns estudos sobre extração de cafeína usando solventes eutéticos, solventes convencionais e CO₂ supercrítico.

Tabela 14. Estudos sobre extração de cafeína usando métodos diversos.

Título	Autores	Ano	Resumo/Detalhes
Metodologias de extração de cafeína a partir de vegetais e viabilidade técnica de descafeinação	Teobaldo Silva et al.	2023	Discute métodos de extração de cafeína, incluindo solventes eutéticos e CO ₂ supercrítico.
Extração dos alcaloides: cafeína e trigonelina dos grãos de café com CO ₂ supercrítico	Saldaña et al.	2023	Explora a extração de cafeína com CO ₂ supercrítico e compara sua eficácia com outros métodos.
Solventes verdes para extração seletiva de compostos bioativos a partir de subprodutos da cadeia produtiva do café	Da Silva et al.	2023	Avalia a eficiência de diferentes solventes na extração de cafeína.
Solventes eutéticos profundos naturais como extração verde de polifenóis de borra de café com bioatividades aprimoradas	García-Roldán et al.	2023	Utiliza solventes eutéticos profundos para extrair polifenóis de resíduos de café, demonstrando alta eficiência e sustentabilidade.
Extração de cafeína, ácido clorogênico e catequina de resíduos de cereja de café usando solvente verde como solvente eutético profundo natural	Maimulyanti & Prihadi,	2024	Utiliza solventes verdes à base de cloreto de colina e xilose para extrair cafeína de resíduos de café, destacando a sustentabilidade do processo.

Fonte: De autoria própria (2024).

Os trabalhos da **Tabela 14** tratam diversas abordagens para extrações, explorando solventes eutéticos, técnicas sustentáveis e métodos convencionais.

Teobaldo Silva et al. (2023) analisam metodologias de extração de cafeína a partir de vegetais, incluindo café, chá verde e guaraná. O estudo aborda a viabilidade técnica de métodos como extração com solventes tradicionais (diclorometano e clorofórmio) e CO₂ supercrítico. Os autores identificam o CO₂ supercrítico como uma alternativa eficiente e com menor impacto ambiental em comparação aos métodos convencionais.

Saldaña et al. (2023) focam na extração de cafeína e trigonelina dos grãos de café utilizando CO₂ supercrítico. A pesquisa explora parâmetros termodinâmicos e demonstra a seletividade do CO₂ supercrítico para cafeína, oferecendo uma abordagem eficiente para a descafeinação e valorização de subprodutos como a trigonelina. O estudo registra solubilidades de cafeína variando entre 1,44 mg g⁻¹ a 8,90 mg g⁻¹ de grão de café, dependendo da temperatura e pressão aplicadas. As condições ideais foram observadas em 323 K (50 °C) e pressões de até 23,5 MPa.

Da Silva et al., (2023) para o resíduo de café torrado, utilizou o solvente composto por cloreto de guanidínio, ácido láctico e água na proporção 10:17:15 e comparou com água

obtendo extrações mais eficientes para a extração de cafeína com $15,09 \pm 0,93$ e $15,08 \pm 0,37$ mg g⁻¹, respectivamente.

Outra pesquisa de García-Roldán et. al. (2023), os autores utilizaram os solventes eutéticos formados por betaína com trielilenoglicol e colina com 1,2-propanodiol como extratores de polifenóis da borra de café. No trabalho, foram obtidos os seguintes rendimentos após o planejamento e otimização das condições utilizando o DES de betaína 1,1% de peso seco de ácidos caféicos e 1,4% para o DES de colina.

Maimulyanti & Prihadi, et al. (2024) investigaram a eficiência de solventes eutéticos profundos naturais à base de cloreto de colina e xilose. O estudo relatou rendimentos de 264 ppm de cafeína extraída dos resíduos de café.

Ao se comparar com o presente estudo, constata-se que foram obtidos valores recuperados superiores a 42 mg g⁻¹ de cafeína na extração por aquecimento assistida por vórtex.

Embora o uso de solventes eutéticos apresente um caminho promissor para a extração sustentável de cafeína, permanecem desafios na escalabilidade desses métodos para aplicações industriais. Mais pesquisas são necessárias para refinar essas técnicas e avaliar sua viabilidade econômica.

Em investigações futuras, um estudo mais aprofundado do método tratado na presente pesquisa pode ser realizado com os dados obtidos para se verificar melhores condições experimentais e melhoria na resolução no tratamento dos dados. Como, por exemplo, inserir mais variáveis ao planejamento, como pH, massa de amostra ou razão de biomassa *versus* volume de solvente bem como a granulometria para otimização. Além disso, deve-se avaliar metodologias de recuperação dos solventes eutéticos, analisar seu reuso em ciclos de extrações contínuas, bem como, estudar técnicas de purificação e possíveis aplicações da cafeína extraída da borra de café usado.

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho permitiu uma avaliação abrangente da viabilidade da extração de cafeína a partir da borra de café (*Coffea arabica*) utilizando solventes eutéticos ternários naturais, nos quais a colina atua como acceptor de ligações de hidrogênio e glicose, ácidos cítrico e láctico atuam como doadores. Essa abordagem representa uma alternativa sustentável e eficiente aos métodos convencionais, aproveitando os resíduos da borra de café, uma biomassa abundante e de baixo custo, para a recuperação de um composto de alto valor agregado.

Inicialmente, foram preparados e caracterizados os solventes eutéticos ternários naturais, nos quais a colina desempenha o papel de acceptor de hidrogênio. Esses solventes apresentam propriedades únicas, como baixo ponto de fusão, alta estabilidade térmica e capacidade de solubilização de compostos bioativos. A escolha da colina, um composto biodegradável e atóxico, contribui para a sustentabilidade do processo, minimizando os impactos ambientais associados ao uso de solventes tradicionais. A caracterização desses solventes, realizada por métodos físico-químicos, foi fundamental para confirmar sua adequação e eficiência na extração de cafeína.

Na sequência, foram estabelecidas as condições otimizadas de extração, levando em consideração parâmetros críticos, como temperatura, tempo de extração e a relação sólido-líquido (quantidade de borra de café em relação ao volume de solvente). A otimização desses parâmetros visou maximizar o rendimento de cafeína extraída, assegurando ao mesmo tempo a eficiência energética e a praticidade operacional. A análise das variáveis permitiu identificar as combinações ideais para promover uma extração eficiente, explorando a capacidade dos solventes eutéticos de dissolver e liberar a cafeína presente na matriz da borra de café.

Após a definição das condições ideais, procedeu-se à extração da cafeína utilizando os solventes eutéticos ternários preparados. Esse processo demonstrou-se eficaz, evidenciando a capacidade dos solventes em romper a estrutura da borra de café e solubilizar a cafeína. A extração com solventes eutéticos apresentou vantagens, como seletividade aprimorada, menor toxicidade e compatibilidade ambiental, em comparação com métodos convencionais que utilizam solventes orgânicos voláteis.

A quantificação da cafeína extraída foi realizada por meio de espectroscopia UV-Vis, uma técnica analítica rápida e precisa para determinar a concentração do composto em solução. A análise espectroscópica permitiu avaliar os rendimentos da extração e confirmar a eficácia dos solventes eutéticos ternários. Os resultados demonstraram que a utilização desses

solventes proporciona uma extração eficiente e consistente, validando a viabilidade técnica do método proposto.

Em síntese, o estudo mostrou que a extração de cafeína a partir da borra de café utilizando solventes eutéticos ternários naturais baseados em colina é uma alternativa promissora. Além de promover a valorização de resíduos de café, o processo contribui para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e de baixo impacto ambiental, alinhadas com as necessidades contemporâneas de economia circular e química verde.

7. REFERÊNCIAS

- ABBOTT, Andrew P. et al. **Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures.** Chemical communications, n. 1, p. 70-71, 2003.
- ABORZIZA, Mohamed et al. **Coffee bean and its chemical constituent caffeine and chlorogenic acid as promising chemoprevention agents: Updated biological studies against cancer cells.** *Molecules*, v. 29, n. 14, p. 3302, 2024.
- ALVES, Rita C.; CASAL, Susana; OLIVEIRA, Beatriz. **Benefícios do café na saúde: mito ou realidade?** *Química Nova*, v. 32, p. 2169-2180, 2009.
- ANDERSON, Rosaleen J.; BENDELL, David J.; GROUNDWATER, Paul W. **Organic spectroscopic analysis.** Royal Society of Chemistry, 2004.
- AOAC International. **Official Methods of Analysis of AOAC International.** 21^a edição, 2019. Método 925.10. A.O.A.C International, Gaithersburg, MD, EUA.
- AQUINO, M. D., Strieder, M. M., Bragagnolo, F., & Rostagno, M. A. (2023). **Avaliação de processo de termossonicação para extração de compostos bioativos de resíduo de café utilizando água como solvente.**
- AVILA, Luisa Bataglin et al. **Extração de compostos bioativos da casca da jabuticaba (Plinia cauliflora) liofilizada: Análise da influência da temperatura de extração e pH do solvente.** 2019.
- BELAY, A., Ture, K., Redi, M., & Asfaw, A. (2008). **Measurement of caffeine in coffee beans with UV/vis spectrometer.** *Food chemistry*, 108(1), 310-315.
- BONFIM, Anne Shayene Campos de et al. **Spent coffee grounds characterization and reuse in composting and soil amendment.** In: Waste. MDPI, 2022. p. 2-20.
- BOX, George EP; DRAPER, Norman R. **Response surfaces. Mixtures, and Ridge Analyses**, v. 649, 2007.
- CAI, Changyong et al. **Deep eutectic solvents used as the green media for the efficient extraction of caffeine from Chinese dark tea.** *Separation and Purification Technology*, v. 227, p. 115723, 2019.
- CALADO, V., & Montgomery, D. (2003). **Planejamento de Experimentos usando o Statistica.** Editora E-papers.
- CARDOSO, Liziane et al. **Caffeine decreases neuromuscular fatigue in the lumbar muscles—a randomized blind study.** medRxiv, p. 2020.06. 08.20122531, 2020.
- CETESB. **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos.** Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), 1999.
- CHEN, Z., et al. (2020). **Investigating the microstructure of DES mixtures.** *Journal of Molecular Liquids*.
- CHO, E.-J., Maskey, S., Nguyen, D.-T., & Bae, H.-J. (2023). **Value-Added Products from Coffee Waste: A Review.** *Molecules*.
- CLARKE, Ronald James; MACRAE, Robert (Ed.). **Coffee: Related Beverages.** Springer Science & Business Media, 1987.

CRAVEIRO, R. et al. **Properties and thermal behavior of natural deep eutectic solvents.** Journal of Molecular Liquids, v. 215, p. 534-540, 2016.

DA COSTA, W. A., De França, V. F., da Silva Souza, L. S., De Andrade, A. S. A., de Araújo, D. A. M., Moreira, E. D. T., & Pontes, L. F. B. L. (2023). **Physical–chemical and ecotoxic evaluation of different deep eutectic solvents for green analytical applications.** Environmental Science and Pollution Research, 30(27), 70701-70712.

DA SILVA, K. C., Caldeiraa, G. R. F., Nogueiraa, K. G., Canelab, M. C., Filgueirasc, P. R., & de Oliveira Souzaa, M. (2023). **Café com quimiometria: uma aplicação do planejamento fatorial fracionário 25.** Quim. Nova, 46(1), 98-107.

DA SILVA, Mariana Rodrigues et al. **Green solvents for the selective extraction of bioactive compounds from by-products of the coffee production chain.** Innovative Food Science & Emerging Technologies, v. 86, p. 103365, 2023.

DAI, Yuntao et al. **Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology.** Analytica chimica acta, v. 766, p. 61-68, 2013.

DE BARROS NETO, Benício; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa E Desenvolvimento Na Ciência E Na Indústria.** Grupo A-Bookman, 2000.

DE FREITAS, Caroline PM et al. **Exploring Spent Coffee Grounds Energy Potential In The Brazilian Scenario.** Engenharia Agrícola, v. 43, n. spe, p. e20220141, 2023.

DE SOUZA, Leonardo Moreira Borges et al. **Desempenho agrônomo e avaliação econômica de composto orgânico que contém borra de café na adubação da cultura do milho,** 2023.

DHEYAB, Ali Sami et al. **Deep eutectic solvents (DESs) as green extraction media of beneficial bioactive phytochemicals.** Separations, v. 8, n. 10, p. 176, 2021.

DOS SANTOS, R. S., Silva, V. F., Ferreira, J. D. P. B., do Nascimento, M. S., de Sousa, T. F., Quemel, G. K. C., & Rivera, J. G. B. (2023). **Análise das concentrações de cafeína em suplementos alimentares.** Research, Society and Development, 12(11), e53121143707-e53121143707.

DWAMENA, A. K. (2019). **Recent advances in hydrophobic deep eutectic solvents for extraction.** Separations, 6(1), 9.

FREITAS, L. C. F., & RENÓ, M. L. G. (2022). **Avaliação ambiental e econômica dos resíduos de café.** Engenharia Sanitaria e Ambiental, 27, 715-721.

GARCÍA-ROLDÁN, Aitor; PIRIOU, Léa; JAUREGI, Paula. **Natural deep eutectic solvents as a green extraction of polyphenols from spent coffee ground with enhanced bioactivities.** Frontiers in Plant Science, v. 13, p. 1072592, 2023.

GHAFFARI, F., Zafarani-Moattar, M. T., & Shekaari, H. (2024). **Harnessing natural deep eutectic solvents in biphasic systems for drug extraction.** RSC Advances.

GIRMA, Bealu; WALE, Kasahun. **Analytical Methods for Determining Metals Concentrations in Coffee (Coffea arabica L.) in Ethiopia: A Review.** American Journal of Applied Chemistry, v. 11, n. 4, p. 95-102, 2023.

GLIGOR, Octavia et al. **The effect of extraction methods on phytochemicals and biological activities of green coffee beans extracts.** *Plants*, v. 12, n. 4, p. 712, 2023.

GOUVÊIA, M. A. D. S., Melo, M. L. O. F., Augusti, R., Silva, V. D. M., Lobo, Y. J. G., Figueiredo, Y. G., ... & Santana, D. D. A. (2021). **Cafeína em alimentos e bebidas: uma revisão sobre métodos de extração.** *Ciência e tecnologia de alimentos: pesquisa e práticas contemporâneas*, 1(1), 148-161.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**, 9a edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro, 2017.

HOLLER, F. James; SKOOG, Douglas A.; CROUCH, Stanley R. **Princípios de análise instrumental.** Bookman, 2018.

ISO 712:2009. **Cereais e produtos de cereais — Determinação da umidade — Método de referência.** International Organization for Standardization, 2009. Disponível em: <https://www.iso.org/standard/44849.html>

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Green Coffee—Determination of Water Content—Basic Reference Method.** 2001.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy.** University of Maryland School of Medicine Baltimore, v. 132, 2006.

LUTZ, Adolfo. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, v. 2, 1985.

MA, Yunping et al. **Deep eutectic solvents as an emerging green platform for the synthesis of functional materials.** *Green Chemistry*, v. 26, n. 7, p. 3627-3669, 2024.

MARCH, J. **March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure-**/Michael B. Smith and Jerry March. New York: John Wiley, 2001.

MARTINS, A., Silva, F., & Oliveira, L. (2022). **Extração de cafeína de café moído utilizando solvente eutético profundo composto por ácido tartárico e glicose.** *Journal of Green Chemistry*, 45(3), 123-135.

MORE, Pavankumar Ramdas; JAMBRAK, Anet Režek; ARYA, Shalini Subhash. **Green, environment-friendly and sustainable techniques for extraction of food bioactive compounds and waste valorization.** *Trends in Food Science & Technology*, v. 128, p. 296-315, 2022.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. **Response surface methodology** (2002). Willey, New York, 2001.

ONU – ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. (2023). **Objetivos de Desenvolvimento Sustentável.** Disponível em: <https://www.un.org/sustainabledevelopment>. Acesso em: 6 dez. 2024.

PAIVA, Alexandre et al. **Natural deep eutectic solvents—solvents for the 21st century.** *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 2, n. 5, p. 1063-1071, 2014.

PAIVA, T. L., Santos, G. F., Coutinho, J. O. B., Mendonça, M. M. M., Dutra, D. S., de Moura Leite, J. A., ... & de Araújo, B. C. (2022). **A ingestão de cafeína como fator protetor no desenvolvimento e na progressão da Doença de Parkinson e na Doença de Alzheimer:**

uma revisão integrativa. Research, Society and Development, 11(8), e49811831424-e49811831424.

PAVIA, Donald L. et al. **Introdução à espectroscopia:** Tradução da 4ª edição norte-americana. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PINHEIRO, Patricia Fontes et al. **Avaliação da composição química de café arábica submetido a diferentes perfis de torra.** Revista Ifes Ciência, v. 6, n. 3, p. 124-133, 2020.

PLASTIRAS, Orfeas-Evangelos; SAMANIDOU, Victoria. **Applications of deep eutectic solvents in sample preparation and extraction of organic molecules.** Molecules, v. 27, n. 22, p. 7699, 2022.

RAMBO, M. K. D.; AMORIM, E. P.; FERREIRA, M. M. C. **Potential of visible-near infrared spectroscopy combined with chemometrics for analysis of some constituents of coffee and banana residues.** Analytica Chimica Acta, v. 775, p. 41-49, 2013.

RAMÓN, Diego J.; GUILLENA, Gabriela (Ed.). **Deep eutectic solvents: synthesis, properties, and applications.** 2020.

REN, Shuhang; MU, Tiancheng; WU, Weize. **Advances in Deep Eutectic Solvents: New Green Solvents.** Processes, v. 11, n. 7, p. 1920, 2023.

RODRÍGUEZ-RAMOS, Ruth et al. **Recent applications of deep eutectic solvents in environmental analysis.** Applied Sciences, v. 11, n. 11, p. 4779, 2021.

RUESGAS-RAMÓN, Mariana et al. **Biomolecules extraction from coffee and cocoa by- and co-products using deep eutectic solvents.** Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 100, n. 1, p. 81-91, 2020.

SALDAÑA, Marleny DA; MAZZAFERA, Paulo; MOHAMED, Rahoma S. **Extração dos alcalóides: cafeína e trigonelina dos grãos de café com CO₂ supercrítico.** Food Science and Technology, v. 17, p. 371-376, 1997.

SÁNCHEZ-CAMARGO, Andrea del Pilar et al. **On-line coupling of supercritical fluid extraction and chromatographic techniques.** Journal of separation science, v. 40, n. 1, p. 213-227, 2017.

SANT'ANNA, Voltaire et al. **Total polyphenols, antioxidant, antimicrobial and allelopathic activities of spend coffee ground aqueous extract.** Waste and Biomass Valorization, v. 8, p. 439-442, 2017.

SHI, Yueyue et al. **Highly efficient extraction/separation of Cr (VI) by a new family of hydrophobic deep eutectic solvents.** Chemosphere, v. 241, p. 125082, 2020.

SILVA, A., & Costa, T. (2021). **"Modelos internacionais de gestão de resíduos sólidos e sua aplicação nos países em desenvolvimento"**. Cadernos de Economia Circular, 7(1), 12-25.

TEOBALDO SILVA, Thamires et al. **Metodologias de extração de cafeína a partir de vegetais e viabilidade técnica de descafeinação.** 2017.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., & KIEMLE, D. J. (2014). **Spectrometric identification of organic compounds.** John Wiley & Sons.

SMITH, Emma L.; ABBOTT, Andrew P.; RYDER, Karl S. **Deep eutectic solvents (DESS) and their applications.** Chemical reviews, v. 114, n. 21, p. 11060-11082, 2014.

STRIEDER, Monique Martins et al. **Coffee biorefinery: The main trends associated with recovering valuable compounds from solid coffee residues.** Journal of Cleaner Production, v. 415, p. 137716, 2023.

SYAKFANAYA, Adisya Miftah; SAPUTRI, Fadlina Chany; MUN'IM, Abdul. **Simultaneously extraction of caffeine and chlorogenic acid from Coffea canephora bean using natural deep eutectic solvent-based ultrasonic assisted extraction.** Pharmacognosy Journal, v. 11, n. 2, 2019.

WALE, Kasahun; GIRMA, Bealu. **An Overview of Techniques for Extracting Caffeine from Coffee for Quantification.** Am. J. Chem. Biochem. Eng, v. 7, n. 2, p. 15-19, 2023.

WAN, Yuyan et al. **Extraction and determination of bioactive flavonoids from Abelmoschus manihot (Linn.) Medicus flowers using deep eutectic solvents coupled with high-performance liquid chromatography.** Journal of separation science, v. 42, n. 11, p. 2044-2052, 2019.

ZHANG, Mengying et al. **Advances of responsive deep eutectic solvents and application in extraction and separation of bioactive compounds.** Journal of Separation Science, v. 46, n. 15, p. 2300098, 2023.

ZHANG, Ye et al. **Timing Matters: Time of Day Impacts the Ergogenic Effects of Caffeine—A Narrative Review.** Nutrients, v. 16, n. 10, p. 1421, 2024.

ZHONG, Lingyun et al. **Phytochemical, antibacterial and antioxidant activity evaluation of Rhodiola crenulata.** Molecules, v. 25, n. 16, p. 3664, 2020.