

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ALIMENTOS  
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

TATIANE FRANCIELLI VIEIRA

## **EQUILÍBRIO HIGROSCÓPICO DA CASCA DO CAFÉ ARÁBICA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2015

TATIANE FRANCIELLI VIEIRA

## **EQUILÍBRIO HIGROSCÓPICO DA CASCA DO CAFÉ ARÁBICA**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Diplomação, do Curso Superior de Engenharia de Alimentos, do Departamento Acadêmico de Alimentos – DALIM – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Bogdan Demczuk  
Junior

CAMPO MOURÃO

2015



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Campo Mourão

Departamento Acadêmico de Alimentos  
Engenharia de Alimentos



---

## TERMO DE APROVAÇÃO

### EQUILÍBRIO HIGROSCÓPICO DA CASCA DO CAFÉ ARÁBICA

por

TATIANE FRANCIELLI VIEIRA

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado dia 26 de junho de 2015 como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof. Dr. Bogdan Demczuk Junior

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Roberta de Souza Leone

---

Prof. Dr. Evandro Bona

---

**Nota:** O documento original e assinado pela banca examinadora encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Alimentos da UTFPR campus Campo Mourão.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, pela vida, saúde e fé, que me foi sustento em quaisquer situações, me fazendo acreditar que a realização de mais esta etapa seria possível.

Aos meus pais Sônia Maria Vieira e Natal Vieira, minha eterna gratidão, por acreditarem em mim, pelo incentivo, amor e cuidado de sempre, por não medirem esforços para que pudesse me dedicar exclusivamente aos estudos, pelas palavras por vezes confortantes que me fizeram ter esperança, me mostrando sempre o melhor caminho a ser seguido.

Ao meu irmão Richard e toda minha família pelo apoio.

À minha tia Sandra Garcia Neves, pelos ensinamentos, que mesmo quando distante, não me negou auxílio, que comemorou comigo desde o início desta jornada cada uma das minhas conquistas, até que esta se realizasse, seu exemplo foi essencial.

Ao meu namorado Mário Landi Neto, por acreditar em mim, pela paciência, por estar ao meu lado em momentos de alegria e também naqueles em que me vi em desespero, pelo amor, carinho e atenção que dedicou a mim, por cada mimo que me proporcionou em horas e mais horas de estudo, não me esquecerei dos chocolates, lanches, sushis e afins que deixaram meus estudos menos tediosos.

Ao Orientador Dr. Bogdan Demzuk Junior, pela oportunidade de realizar este projeto, por todo ensinamento, paciência e confiança depositada a mim.

As minhas amigas Gabriele, Rafaela e Camila, que por tantas vezes dividiram comigo momentos especiais, por todas as risadas e tristezas compartilhadas, por me apoiarem e estarem sempre presente para o que eu precisasse.

À minha amiga Camila Bissaro, em especial, pelo ombro amigo desde o primeiro dia de aula, se tornando essencial em minha vida, por sua amizade verdadeira, pelos seus conselhos, pelas vezes que não me deixou desanimar e com toda paciência ouviu meus choros e reclamações.

As amigas Monise, Carolina e Sara pelos conselhos e companheirismo, principalmente nos momentos finais desta jornada.

Aos professores da banca examinadora, Dr. Evandro Bona e Dra. Roberta S. Leone, por sugestões e críticas construtivas.

A todos os professores que me instruíram nestes cinco anos de graduação, agregando em minha vida grande conhecimento.

“Feliz do homem que encontrou a sabedoria, daquele que adquiriu a inteligência, porque mais vale esse lucro que o da prata, e o fruto que se obtém é melhor que o fino ouro”.

Provérbio 3 : 13-14

## RESUMO

VIEIRA, Tatiane Francielli. **Equilíbrio higroscópico da casca do café arábica**. 2015. 43f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Engenharia de Alimentos), Departamento Acadêmico de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2015.

O Brasil é o maior produtor e exportador mundial de café. No processo de industrialização dos grãos de café, grandes quantidades de resíduos são geradas, (cerca de 50 % da massa processada), sendo a casca o principal resíduo do processamento por via seca. Como todo material higroscópico, a casca de café tem a capacidade de ceder ou absorver água do ambiente, buscando manter uma relação de equilíbrio entre o seu teor de umidade e a umidade relativa do ar ambiente. Mesmo tendo baixo teor de umidade, a casca de café é alvo de poucos estudos de investigação do seu comportamento higroscópico. Assim, objetivou-se avaliar o equilíbrio higroscópico das cascas de café a 25 °C através do uso do método estático gravimétrico com soluções salinas saturadas e selecionar os modelos matemáticos que descrevem com maior precisão as isotermas de adsorção das cascas de café arábica. Os modelos matemáticos utilizados foram BET, GAB, Khün, Khün simplificado, Halsey e Peleg. Para o ajuste dos modelos matemáticos, foi realizada análise de regressão não linear, pelo método Gauss-Newton, utilizando-se o programa computacional Statística 7.1. No decorrer do experimento, sob umidades relativas controladas, também foi avaliado o teor de cafeína para cada ponto de equilíbrio gravimétrico. Nas amostras mantidas nos ambientes com as soluções saturadas de NaCl e KCl e umidades relativas 75 e 84%, respectivamente, foi verificado visualmente o desenvolvimento de fungos, sendo portanto, desconsideradas para a obtenção da isoterma. A partir dos parâmetros das diversas equações utilizadas para o ajuste dos dados de umidade relativa para a casca de café e dos valores de coeficientes de determinação ( $R^2$ ), erros percentuais (P) e erros padrão (SE), verificou-se que os modelos selecionados tiveram ajustes satisfatórios aos dados experimentais, sendo o melhor ajuste obtido pelo modelo de BET. A isoterma obtida para a temperatura estudada foi caracterizada com o comportamento tipo II. Os teores de cafeína encontrados variaram de 72,95 a 100,88 mg.100g<sup>-1</sup>, com teor médio igual a 86,67 mg.100g<sup>-1</sup> de casca.

**Palavras-chave:** Casca de café. Isotermas. Modelagem Matemática. Cafeína.

## ABSTRACT

VIEIRA, Tatiane Francielli. **Hygroscopic equilibrium of *Coffea arabica* husks.** 2015. 43f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Engenharia de Alimentos), Departamento Acadêmico de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2015.

Brazil is the largest producer and exporter of coffee. The process of industrialization provides large amounts of waste from coffee beans (about 50% of total mass), and the coffee husks are the main residue from dry method process. As hygroscopic materials, the coffee husks have the ability to desorb or absorb ambient water, trying to maintain a balanced relationship between their moisture content and the relative humidity of air. Even with low moisture content, the coffee husks are subject to few research studies of hygroscopic behavior. The objective was to evaluate the hygroscopic behavior of coffee husks at 25 ° C using the gravimetric static method with saturated salt solutions and select the mathematical models that describe more precisely the adsorption isotherms of arabica coffee husks. The mathematical models used were BET, GAB, Kühn, Kühn simplified, Lewicki, Halsey and Peleg. To adjust the mathematical models, nonlinear regression analysis was performed by the Gauss-Newton method, using the computational program Statistica 7.1. During the experiment under controlled relative humidity, it was also evaluated the caffeine content for each point of gravimetric equilibrium. All samples maintained in environments saturated with NaCl and KCl solutions and relative humidity 75 and 84%, respectively, was checked visually the microbial growing, and therefore disregarded for obtaining the isotherm. From the equations of several parameters used for adjusting the relative humidity data for coffee husks and calculating coefficient values ( $R^2$ ) percentage error (P) and standard errors (SE), it was found that the models selected had satisfactory adjustments to the experimental data, with the best fit obtained by the BET model. The isotherm obtained for the studied temperature was characterized by the behavior type II. The caffeine levels found ranged from 72,95 to 100,88 mg.100g<sup>-1</sup>, with an average content of 86,67 mg.100g<sup>-1</sup> peel.

**Keywords:** Coffee husks. Isotherms. Mathematical Modeling. Caffeine.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – CASCA DE CAFÉ “ <i>IN NATURA</i> ”.....	17
FIGURA 2 – FÓRMULAS ESTRUTURAIS DA XANTINA E DERIVADOS.....	18
FIGURA 3 – DESENVOLVIMENTO DE FUNGOS NA CASCA DE CAFÉ MANTIDA EM AMBIENTE FECHADO COM SOLUÇÃO SALINA SATURADA DE KCl.....	27
FIGURA 4 – EQUILÍBRIO HIGROSCÓPICO DAS CASCAS DE CAFÉ A 25 °C EM DIFERENTES UMIDADES RELATIVAS.....	28
FIGURA 5 – TIPO DE ISOTERMA DE ACORDO COM CLASSIFICAÇÃO DE BLAHOVEC E YANNIOTIS (2009).....	31

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 –	ATIVIDADE DE ÁGUA DE SOLUÇÕES SALINAS NA TEMPERATURA ESTUDADA.....	24
TABELA 2 –	MODELOS MATEMÁTICOS UTILIZADOS PARA AJUSTAR OS DADOS DE UMIDADE DE EQUILÍBRIO.....	25
TABELA 3 –	PARÂMETROS CALCULADOS, $R^2$ , P (%) E SE PARA AJUSTE DOS DADOS DE EQUILÍBRIO DE UMIDADE DE CASCA DE CAFÉ COM MODELOS MATEMÁTICOS SELECIONADOS A 25 °C.....	29
TABELA 4 –	MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES DE CAFEÍNA NAS AMOSTRAS DE CASCA DE CAFÉ PARA EXPERIMENTOS CONDUZIDOS A DIFERENTES ATIVIDADES DE ÁGUA.....	32

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>13</b>
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
3.1 CAFÉ.....	14
3.2 CASCA DO CAFÉ .....	16
3.3 CAFEÍNA.....	17
3.4 ISOTERMAS DE SORÇÃO.....	19
<b>4. MÉTODOS E PROCEDIMENTOS.....</b>	<b>23</b>
4.1 MATÉRIA-PRIMA.....	23
4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS .....	23
4.3 DETERMINAÇÃO DA CAFEÍNA .....	23
4.4 DETERMINAÇÃO DA UMIDADE DA CASCA.....	24
4.5 OBTENÇÃO DA ISOTERMA DE SORÇÃO DE UMIDADE.....	24
4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS .....	26
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>27</b>
<b>6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>35</b>

## 1. INTRODUÇÃO

De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (2015), o Brasil é o maior produtor e exportador mundial de café. Durante o processo de industrialização dos grãos, cerca de 50% da massa destes são considerados resíduos de fabricação (TONACO et al., 2010). Devido ao fato destes resíduos serem ricos em matéria orgânica, há possibilidade de se utilizar tecnologias para a obtenção de novos produtos a partir deles, visando sua valorização. No entanto, seu potencial poluente deve ser considerado, justificando, desta forma, a pesquisa de novas alternativas tecnológicas para as cascas dos grãos de café (TONACO et al. 2010).

A casca do café é rica em nutrientes e compostos orgânicos, além de conter compostos como cafeína, taninos e polifenóis (FERNANDES, 2007).

A cafeína pertence ao grupo das metilxantinas, é um derivado de bases purínicas sendo estruturalmente identificada como 1,3,7-trimetilxantina. É solúvel em água fria e quente e em determinados solventes. Geralmente está associada à teofilina e à teobromina, outros tipos de metilxantinas (TAVARES, 2003). É um dos alcalóides com atividade biológica mais ingeridos no mundo. Apresenta ação farmacológica variada provocando, dentre outros efeitos, alterações no sistema nervoso central, sistema cardiovascular e homeostase de cálcio (MARIA; MOREIRA, 2007).

Do fruto maduro, a casca representa 40%, sendo que esta retorna às lavouras de café como adubo orgânico ou perde-se por não ter utilização, produzindo grandes quantidades de resíduos que são, geralmente, lançados indevidamente nos cursos fluviais ocasionando sérios problemas ambientais (PARRA, 2006).

Para se ter uma ideia do impacto ambiental dos resíduos gerados no processamento do café, apenas 6% do café processado constitui a porção destinada à produção de pó de café, os outros 94% são subprodutos como água de lavagem, polpa e casca (FERNANDES, 2007).

No processamento pós-colheita das cerejas de café, os principais resíduos são a polpa na via úmida e a casca na via seca (SOCCOL, 2002).

A quantidade de resíduos gerados no processo de beneficiamento do café ocorre na proporção de 1:1 em relação à produção, ou seja, a cada safra a

quantidade de café beneficiado é igual à quantidade de resíduos gerados pelo seu beneficiamento (ZOCA, 2012).

As cascas secas, como todo material higroscópico, têm a capacidade de ceder ou absorver água do ambiente, buscando constantemente, manter uma relação de equilíbrio entre o seu teor de umidade e a umidade relativa do ar ambiente. O teor de água de equilíbrio, também denominada umidade de equilíbrio higroscópico, é o teor de água na qual a pressão de vapor d'água no produto é igual a do ar que o envolve (RIGUEIRA, 2005).

O estabelecimento de curvas de equilíbrio higroscópico é importante para definir limites de desidratação do produto, estimar as mudanças de umidade sob determinada condição de temperatura e umidade relativa do ambiente e para definir os teores de água favoráveis ao início de atividade de agentes que irão provocar a deterioração do produto (OLIVEIRA et al., 2009b).

Mesmo sendo um material de baixo teor de umidade, a casca de café é alvo de poucos estudos de investigação do seu comportamento higroscópico. Diante disto, identifica-se a possibilidade do conhecimento desse comportamento e no levantamento de informações que podem ser tomadas como base no dimensionamento de equipamentos ou técnicas que busquem o reaproveitamento do co-produto.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO PRINCIPAL

O objetivo deste trabalho foi avaliar o equilíbrio higroscópico da casca do café com a obtenção experimental de isotermas de adsorção de umidade através do método estático gravimétrico a 25 °C.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar os modelos matemáticos capazes de representar o comportamento da adsorção de umidade;
- Estimar o limite crítico de umidade para armazenamento;
- Monitorar o teor de cafeína do material ao longo dos experimentos.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 CAFÉ

O café é originário da Etiópia, região central da África. Por volta do século VI foi levado para a Arábia e de lá se propagou para a Europa por volta de 1500. A partir desta época, houve a transferência de mudas de café do continente Europeu para a América Central e do Sul, chegando ao Brasil em 1727 (ARAUJO, 2007). O nome café é originário da palavra árabe “qahwa”, que significa vinho. Devido a isto, o café era conhecido como "vinho da Arábia" quando levado para Europa no século XIV. O seu cultivo gerou e continua gerando um impacto social e econômico que faz com que o café ocupe um lugar de destaque na história do país (ARAUJO, 2007).

É pertencente à família Rubiaceae e existem mais de 70 espécies, no entanto duas são comercialmente produzidas, *Coffea arabica* L. (75% da produção mundial) e *Coffea canéfora* (25% da produção mundial). A primeira espécie apresenta melhores propriedades sensoriais enquanto a segunda é mais resistente às pragas (MUSSATTO et al., 2011). No Brasil, a quase totalidade das lavouras de café *canephora*, genericamente conhecido por robusta, é da cultivar conilon (ALVES et al., 2006). A província de Kaffa, na Etiópia é considerada o habitat original do café arábica, enquanto o café robusta é nativo da África Central (MURTHY; NAIDU, 2012).

Os teores médios dos principais constituintes químicos dos grãos crus de *Coffea arabica* L., são água (8 a 12%); proteínas (9 a 16%); minerais (2,5 a 4,5%); lipídios (10 a 18%); carboidratos (20 a 25%); sólidos solúveis (24 a 31%); açúcares totais (5 a 10%); ácidos clorogênicos (2 a 8,4%); cafeína (0,6 a 1,5%); potássio (1,35 a 1,88%) e trigonelina (0,7 a 1,4%).

Entretanto, a composição química do café cru depende da espécie e da variedade em questão, e também de outros fatores como práticas agrícolas, grau de maturação do fruto do café, processamento primário e condições de estocagem. Durante a torrefação, ocorrem consideráveis mudanças químicas responsáveis pelo aroma e sabor final da bebida, sendo o café um dos produtos mais modificados durante o processamento (TOCI; TRUGO, 2006; FERREIRA, 2010).

A bebida é consumida em vários países, sendo os maiores mercados os Estados Unidos, Brasil e Alemanha. No entanto quanto ao consumo *per capita*, a Alemanha lidera com 6,3 kg de café/habitante/ano, seguida pela Itália (5,7), França (5,4), Brasil (5,3) e Japão (4,8) (SILVA, 2012).

Atualmente são produzidas mais de 9 milhões de toneladas anuais de café em todo o mundo, sendo o Brasil o maior produtor com 3 milhões de toneladas ao ano, seguido do Vietnã e Colômbia, como segundo e terceiro produtores mundiais, responsáveis por mais da metade da oferta mundial de café (INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION, 2014).

Assim como acontece com a produção mundial, o café arábica corresponde a mais de 70% da produção brasileira. O Brasil colheu, na safra 2014, mais de 45,3 milhões de sacas beneficiadas, sendo 32,3 milhões de café arábica e 13,0 milhões de conilon. Minas Gerais é o maior estado produtor e responde por mais de 50% da produção nacional, onde predomina o cultivo do café arábica. O Espírito Santo, segundo maior estado produtor, cultiva predominantemente o café conilon e produziu quase 80% da safra brasileira desta espécie (CONAB, 2015).

Basicamente, o café pode ser processado por dois métodos: via seca e via úmida. O processamento por via seca consiste em secar os frutos na sua forma integral, ou seja, com exocarpo (casca), produzindo frutos secos, conhecidos como café em coco ou natural. Esse método é largamente utilizado em regiões tropicais onde há uma estação seca característica durante o período de colheita, sendo o método mais utilizado no Brasil. Na via úmida são produzidos os cafés em pergaminho (descascado, despulpado e desmucilado) (ISQUIERDO, 2011). Em geral, os cafés produzidos pela via seca apresentam atributos sensoriais que os distinguem dos cafés produzidos pela via úmida, como menor acidez e maior corpo (ISQUIERDO, 2011).

O café é uma das bebidas mais consumida e um dos cultivos mais importantes no mundo. No Brasil, a indústria do café, segundo maior produto negociado no mundo, apenas depois do petróleo, é responsável pela geração de grande quantidade de resíduos agroindustriais, que são geradas após a sua produção e processamento (HERMOSA, 2014). Estima-se que anualmente são geradas 225 milhões de toneladas de resíduos líquidos e 9,9 milhões de toneladas de resíduos sólidos em nível mundial (HERMOSA, 2014).

### 3.2 CASCA DO CAFÉ

A casca do café é rica em nutrientes e compostos orgânicos, além de conter compostos como cafeína, taninos e polifenóis (FERNANDES, 2007).

De acordo com Badocha et al. (2003) citado por Andrade (2011), a quantidade de casca de café gerada durante o processamento é equivalente ao total de grãos beneficiados. Apesar da grande quantidade de resíduos gerados no meio agrícola e agroindustrial, apenas uma pequena porcentagem é aproveitada em razão do desconhecimento do potencial energético e pela falta de equipamentos apropriados para sua utilização. Da geração dos resíduos agrícolas no Brasil, a casca de arroz, o bagaço de cana e a casca de café são os predominantes (ANDRADE, 2011).

A casca representa 40% do fruto maduro, sendo que este material retorna às lavouras de café como adubo orgânico ou perde-se por não ter utilização, produzindo resíduos, que geralmente são lançados indevidamente nos cursos fluviais causando sérios danos ambientais (PARRA, 2006).

A casca de café normalmente é empregada na alimentação de ruminantes. No entanto, ela é considerada antinutricional devido à presença de substâncias tóxicas a estes animais, como cafeína, taninos e polifenóis. A cafeína, composto ativo que causa o efeito estimulante do café, está presente na casca numa concentração de 1,3%, em base seca (ANDRADE, 2011).

Estudos vêm sendo realizados com palhas de café ao longo do tempo, com diversas finalidades. Dentre alguns trabalhos com a casca e a polpa, está sua utilização como substrato para crescimento de microrganismos, ração para animais, combustível (gerando aproximadamente  $3.500 \text{ kcal.kg}^{-1}$ ), adubo orgânico, etc. (ZOCA, 2012).



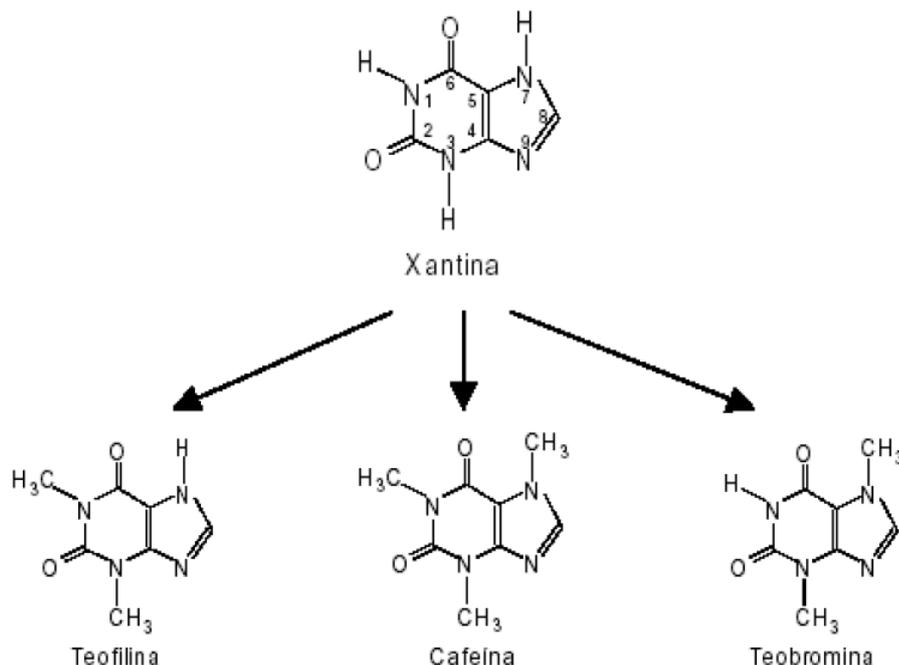
Figura 1 - Casca de café “*in natura*”.

### 3.3 CAFEÍNA

A qualidade do café, além dos atributos sensoriais, pode ser avaliada através da quantificação de componentes, tais como a cafeína, que está associada à saúde humana, a trigonelina e os ácidos clorogênicos que são responsáveis pela formação do *flavor* durante a torrefação (BAGGIO, 2006).

Quimicamente conhecida por 1,3,7-trimetilxantina ou trimetildioxipurina, a cafeína é um composto químico que foi descoberto e isolado do café pelo químico Ferdinand Runge em 1820 na Alemanha. Em 1827 ela foi isolada do chá preto por Ourdry (FERNANDES, 2007).

A cafeína faz parte do grupo das bases de purina. A purina, em si, não ocorre na natureza, mas inúmeros derivados são biologicamente significativos (FERNANDES, 2007). Está geralmente associada à teofilina (1,3 – dimetilxantina) e a teobromina (3,7 – dimetilxantina) e que são todas derivadas da xantina, quimicamente conhecida por 2,6-dioxipurina (ALTIMARI et al., 2005).



**Figura 2 - Fórmulas estruturais da xantina e derivados.**

**Fonte: ALTIMARI et al., 2001.**

Este alcalóide é encontrado em grande quantidade nas sementes de café e nas folhas de chá verde (*Camilla sinensis*). Também pode ser encontrada em outros produtos vegetais, particularmente no cacau (*Theobroma cocoa*), no guaraná (*Paullinia cupana*) e na erva-mate (*Ilex paraguayensis*). Mesmo que uma pequena parcela da população consuma cafeína na forma de fármacos, como os antigripais, grande parte desta substância é ingerida na forma de bebidas (MARIA; MOREIRA, 2007).

A cafeína é encontrada em todas as partes do cafeeiro, sendo mais abundante nas flores, nas sementes e nas folhas mais novas (CHAVES et al., 2004). O teor de cafeína nas sementes do cafeeiro depende da espécie. No *C. arabica*, o conteúdo médio é de  $12 \text{ g.kg}^{-1}$ , já no *C. canephora*, em torno de  $22 \text{ g.kg}^{-1}$  (CHAVES et al., 2004).

Quando pura é inodora, com sabor amargo, estável a variações de temperatura e pH extremos normalmente encontrados no processamento de alimentos (PARRA, 2006). A cafeína é rapidamente absorvida pelo trato gastrointestinal e distribuída para todos os tecidos do corpo, sendo quase que

totalmente metabolizada pelo fígado e seus metabólitos são excretados pelos rins (PARRA, 2006).

Um dos métodos de análise de cafeína citado por Maria e Moreira (2007) é através da espectrofotometria. A absorção de radiação eletromagnética na região do ultravioleta (UV) pela cafeína foi descrita no início do século 20 por Hartley (MARIA; MOREIRA, 2007). Posteriormente, Holiday descreveu que a cafeína apresentou um limite máximo de absorção no UV entre os comprimentos de onda de 271 e 275 nm. De acordo com Maria e Moreira, um método espectrofotométrico de baixo custo para análise de cafeína em produtos do café foi desenvolvido por Ishler et al. (1948). A proposta baseia-se no tratamento do extrato aquoso da matriz com óxido de magnésio e ferrocianeto de zinco para remoção de trigonelina e outros compostos interferentes. A quantificação da cafeína pode ser conduzida com base na análise da absorbância no comprimento de onda de 272 nm. Os autores justificam que este método é mais rápido, simples e preciso que as técnicas gravimétricas e de análise do nitrogênio total, porém os resultados ainda podem ser superestimados pela presença de interferentes (MARIA; MOREIRA, 2007).

### 3.4 ISOTERMAS DE SORÇÃO

A água em produtos biológicos é um dos fatores mais importantes para a sua conservação e armazenagem, influenciando sobre o sucesso, ou não, da manutenção da qualidade do produto e do seu tempo de duração em prateleira (ANSELMO; MATA; RODRIGUES, 2008).

Todos os produtos agrícolas têm a capacidade de ceder ou absorver água do ambiente, convergindo, constantemente, para uma relação de equilíbrio entre o seu teor de água e as condições do ar ambiente (RESENDE et al., 2006).

As moléculas de água em um mesmo alimento existem com diferentes propriedades e distribuições. Uma porcentagem de água permite o crescimento de microrganismos, podendo ser usada como meio de reações e é congelável, chamada de água livre, e outra chamada de água combinada, que não possui essas capacidades. Deste modo, a água livre é a água fracamente ligada ao substrato, que funciona como solvente e que é facilmente eliminada. A água combinada, por sua

vez, é fortemente ligada ao substrato, mais dificilmente eliminada e não é utilizável como solvente (TONELI, 2006). No caso de um substrato que apresente baixa atividade de água, há interrupção do metabolismo dos microrganismos presentes, inibindo o seu desenvolvimento ou reprodução (GARCIA, 2004).

A disponibilidade de água para diversas reações em alimentos é expressa através da atividade de água ( $a_w$ ), que representa a pressão de vapor de água do alimento em relação à pressão da água pura, sob a mesma condição de temperatura (TONELI, 2006). No caso da água pura, a relação entre as pressões é 1. Entretanto a atividade de água dos alimentos é sempre inferior a 1, pois os constituintes químicos presentes imobilizam parcialmente a água (PEDRO, 2009). Para garantir a estabilidade do produto, o controle da umidade relativa é fundamental, pois quando a pressão de vapor da água na superfície do material é diferente a do ar que a envolve, ocorre transferência de massa a fim de alcançar o equilíbrio, com ganho ou perda de umidade (MATOS; SAMPAIO; PAULA, 2014).

A atividade de água ( $a_w$ ) é um dos fatores intrínsecos dos alimentos e é uma medida qualitativa, ao passo que o teor de umidade é uma medida meramente quantitativa, medindo o percentual em peso, de toda água presente no alimento, tanto livre quanto ligada (GARCIA, 2004). Visto a importância desse conceito, nas inúmeras aplicações no campo do processamento, na secagem e na armazenagem de alimentos, têm-se empregado esforços para a obtenção de equações que expressem o teor de umidade de equilíbrio ou a atividade de água para cada produto, como função das condições ambientais (CORRÊA et al., 2002).

No equilíbrio, existe uma relação entre a atividade de água ( $a_w$ ) de um alimento e a umidade relativa no equilíbrio (URE) do ar (expressa como porcentagem) no ambiente fechado em que se encontra, e, portanto é sempre 100 vezes maior que o valor de  $a_w$  (DITCHFIELD, 2000):

$$a_w = \frac{\% \text{ URE}}{100}$$

O estudo da atividade de água pode ser feito mediante a avaliação de isotermas, que consistem em curvas que descrevem a relação entre o conteúdo de umidade dos alimentos e a  $a_w$  para temperatura e pressão constantes (HOFSKY VIEIRA; FIGUEIRÊDO; QUEIROZ, 2007). Quando o produto ganha umidade, tem-se

a isoterma de adsorção e o inverso, o produto perdendo umidade, tem-se a isoterma de dessorção (AFONSO JUNIOR, 2001; ZIEGLER, 2006).

As isotermas de sorção de um alimento apresentam-se como a melhor opção na obtenção de dados sobre a estabilidade de determinado produto (CASSINI MARCZAK; NOREÑA, 2004). O estabelecimento de curvas de equilíbrio higroscópico é importante para definir limites de desidratação do produto, estimar as mudanças de umidade sob determinada condição de temperatura e umidade relativa do ambiente e para definir os teores de água favoráveis ao início de atividade de agentes que irão provocar a deterioração do produto (OLIVEIRA et al., 2009b). Além da secagem, as isotermas também fornecem dados relevantes para etapas como embalagem e o armazenamento do produto (CASSINI MARCZAK; NOREÑA, 2004).

Normalmente, dois métodos são utilizados para determinar as curvas de umidade de equilíbrio. O método dinâmico e o método estático (MORAIS, 2007). No método dinâmico o grão é submetido a fluxos de ar sob condições controladas de temperatura e umidade relativa até que seja atingido o equilíbrio. No método estático o equilíbrio higroscópico entre o produto e o ambiente sob condições controladas é atingido sem movimentação do ar (SOUSA; RESENDE; COSTA, 2013).

O comportamento das isotermas de sorção pode ser previsto a partir do ajuste dos dados experimentais por modelos propostos por diversos autores, que são úteis no conhecimento das características dos produtos (MATOS; SAMPAIO; PAULA, 2014). Os modelos matemáticos são de interesse especial em muitos aspectos de conservação de alimentos por desidratação (MARIZ et al., 2002). Tais modelos facilitam a predição de um maior número de pontos partindo de poucos pontos experimentais, devido à limitação de medida dos higrômetros em baixos níveis de atividade de água ( $a_w$ ) e ao rápido desenvolvimento de fungos em altos níveis de  $a_w$  (SILVA; SILVA; PENA, 2008).

Atualmente, na literatura, existem mais de 200 equações propostas para representar o fenômeno de equilíbrio higroscópico dos produtos agrícolas. Estes modelos diferem na sua base teórica ou empírica e na quantidade de parâmetros envolvidos (MULET et al., 2002). No entanto, devido à complexa composição e estrutura química dos alimentos, a predição matemática do comportamento de sorção é dificultada (KAYMAK-ERTEKIN; GEDIK, 2004).

Alguns modelos matemáticos empíricos e teóricos têm sido propostos para o ajuste das curvas de umidade de equilíbrio de vários produtos, em função da

atividade de água e também da temperatura do ar, em que, dentre os mais comuns e por sua relativa precisão e generalidade de uso, podem ser citados o de Brunauer, Emmet, Teller (BET), Guggenheim, Anderson, DeBoer (GAB), Halsey e Oswin. O uso desses modelos é de grande importância tanto no armazenamento quanto na secagem. Durante a secagem e devido às variações contínuas de temperatura e umidade relativa do ar em contato com o produto, ocorrem mudanças no teor de umidade de equilíbrio e o seu cálculo é facilitado com o auxílio dessas equações (SILVA; GOUVEIA; ALMEIDA, 2002).

## 4. MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

### 4.1 MATÉRIA-PRIMA

As cascas de café utilizadas para a realização deste experimento foram fornecidas pela Coamo Agroindustrial Cooperativa de Campo Mourão, resultantes do beneficiamento de grãos da espécie *Coffea arabica*, provenientes da safra de 2014.

### 4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

As cascas foram homogeneizadas e trituradas em processador doméstico (Mini Processador Black e Decker HC32).

### 4.3 DETERMINAÇÃO DA CAFEÍNA

Para a determinação do teor de cafeína foi utilizada a metodologia de Kitzberger et al. (2013), na qual foram tomados 0,2 g de amostra homogeneizada com ácido ascórbico e adicionados 0,2 g de MgO e 15 mL de água destilada fervente e extraído em banho-maria a 80 °C por 30 minutos. Após o resfriamento, transferiu-se o extrato para o balão e o volume foi completado com água destilada para 50 mL. O extrato foi filtrado e 2,0 mL deste foram adicionados a 0,2 mL de solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:9) e 4,0 mL de clorofórmio, em tubo de ensaio rosqueado. Realizou-se a agitação por 10 minutos e separou-se a fase clorofórmio em tubo de ensaio (2,0 mL), para posterior evaporação do solvente em banho-maria. O extrato foi diluído em 10 mL de água fervente, e fez-se a leitura em espectrofotômetro UV-VIS (Red Tide, modelo USB650 UV, Ocean Optics, Duneden, EUA), com interface computadorizada (SpectraSuit 2.0.162, Ocean Optics, Duneden, EUA) a 272 nm. A quantificação foi realizada por comparação com uma curva analítica construída pela leitura em triplicata

da solução padrão em seis concentrações diferentes ( $2,89 \times 10^{-4}$  mg.mL<sup>-1</sup> a  $1,445 \times 10^{-3}$  mg.mL<sup>-1</sup>) de cafeína (Isofar, 98% de pureza), baseadas nas faixas esperadas dos seus teores nas amostras.

O teor de cafeína foi determinado na amostra inicial e para cada ponto de equilíbrio gravimétrico.

#### 4.4 DETERMINAÇÃO DA UMIDADE DA CASCA

O conteúdo de umidade das cascas (g de água.100 g<sup>-1</sup> de sólido seco) foi determinado por secagem durante 24 h em estufa a 105 °C (AOAC, 2010), em triplicata.

#### 4.5 OBTENÇÃO DA ISOTERMA DE SORÇÃO DE UMIDADE

As isotermas de sorção de umidade da casca do café foram obtidas experimentalmente a partir da metodologia adaptada do procedimento estático proposto por Kimura e Maeda (1993), na qual utilizaram potes plásticos hermeticamente fechados, com umidade relativa constante. Soluções salinas saturadas foram usadas para criar atmosferas com umidade relativa controlada variando de 11% a 84%, de acordo com Kitic et al. (1986) (Tabela 1).

**Tabela 1 - Atividade de água de soluções salinas na temperatura estudada.**

SAL	ATIVIDADE DE ÁGUA
	25 °C
Cloreto de lítio (LiCl)	0,11
Cloreto de magnésio (MgCl <sub>2</sub> . 6 H <sub>2</sub> O)	0,32
Carbonato de potássio (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	0,43
Nitrato de magnésio [Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	0,53
Nitrito de sódio (NaNO <sub>2</sub> )	0,64
Cloreto de sódio (NaCl)	0,75
Cloreto de potássio (KCl)	0,84

Fonte: KITIC et al. (1986).

Duas amostras de casca de café (2 g e 3 mm de espessura) foram dispostas em recipientes plásticos com 40 mm de diâmetro. Os recipientes foram acondicionados em potes (170 mm x 170 mm x 120 mm) contendo as soluções saturadas. Cada ambiente foi tampado e transferido para uma estufa, nas temperaturas controladas de  $25 \pm 1$  °C. A massa das amostras foi monitorada com pesagens sucessivas até atingir o equilíbrio gravimétrico, em balança analítica (SHIMADZU, modelo AY220). Com a finalidade de verificar a confiabilidade dos resultados, o ensaio foi realizado em duplicata, nas mesmas condições.

A predição do comportamento higroscópico das cascas de café foi realizada através da utilização de modelos matemáticos teóricos (Tabela 2), propostos por diversos autores (LEWICKI, 2008).

**Tabela 2 – Modelos matemáticos utilizados para ajustar os dados de umidade de equilíbrio.**

Modelo	Equação
BET (Brunauer, Emmet, Teller)	$M_{eq} = x_m C a_w / [(1 - a_w)(1 + (C - 1)a_w)]$
GAB (Guggenheim, Anderson, DeBoer)	$M_{eq} = (x_m C K a_w) / [(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)]$
Lewicki	$M_{eq} = A [(1/a_w) - 1]^{B-1}$
Kühn	$M_{eq} = K (1/a_w)^z - B$
Kühn simplificada	$M_{eq} = (K_1 / \ln a_w) + K_2$
Peleg	$M_{eq} = [(K_1 a_w^{n1}) + (K_2 a_w^{n2})]$
Halsey	$M_{eq} = [A / \log(1/a_w)]^{1/B}$

Onde:

$M_{eq}$  = conteúdo de umidade de equilíbrio (g de água/g de matéria seca);

$x_m$  = conteúdo de umidade na monocamada (g de água/g de matéria seca);

$a_w$  = atividade de água;

$A, B, C, n1, n2, K, K1, K2, z$  = constantes das equações.

Para verificar a qualidade do ajuste de cada modelo matemático, foi realizada a análise de regressão não linear, através do método de Gauss-Newton, utilizando o programa computacional Statistica 7.1. A seleção dos modelos ocorreu de acordo com o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), do erro percentual ( $P$ ) e do erro padrão ( $SE$ ), calculados conforme definido a seguir:

$$P(\%) = \frac{100}{N} \sum \left( \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \right) \quad (1)$$

$$SE = \left[ \frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{N - p} \right]^{0.5} \quad (2)$$

onde  $Y$  e  $\hat{Y}$  são os valores de umidade de equilíbrio experimental e calculado pelo modelo, respectivamente,  $N$  é o número de dados experimentais e  $p$  é o número de constantes no modelo. Um modelo é considerado aceitável se o valor de  $P$  for menor que 10%, se apresentar alto valor de  $R^2$  e baixos valores de  $SE$  (LEWICKI, 2008).

#### 4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Os resultados médios das determinações do teor de cafeína em cada ponto de equilíbrio foram submetidos à análise de variância (ANOVA) com nível de 5% de significância, e as médias comparadas pelo Teste de Tukey, através da ferramenta computacional Statistica 7.1.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O conteúdo de umidade inicial das amostras foi de  $10,47 \text{ g.}100\text{g}^{-1} \pm 0,4$ , valor próximo aos encontrados na literatura. Estudos realizados por Brand et al. (2000), Barcelos e Pérez (2001) e Matos (2014) mostraram para a casca de café umidades de  $11,98 \text{ g.}100\text{g}^{-1}$ ,  $11,63 \text{ g.}100\text{g}^{-1}$  e  $13,13 \text{ g.}100\text{g}^{-1}$ , respectivamente.

O equilíbrio gravimétrico à temperatura constante de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  foi verificado após 38 dias. Nas amostras mantidas nos ambientes com as soluções saturadas de NaCl e KCl e umidades relativas 75 e 84%, respectivamente, foi verificado visualmente o desenvolvimento de fungos (Figura 3), sendo portanto, desconsideradas para a obtenção da isoterma.

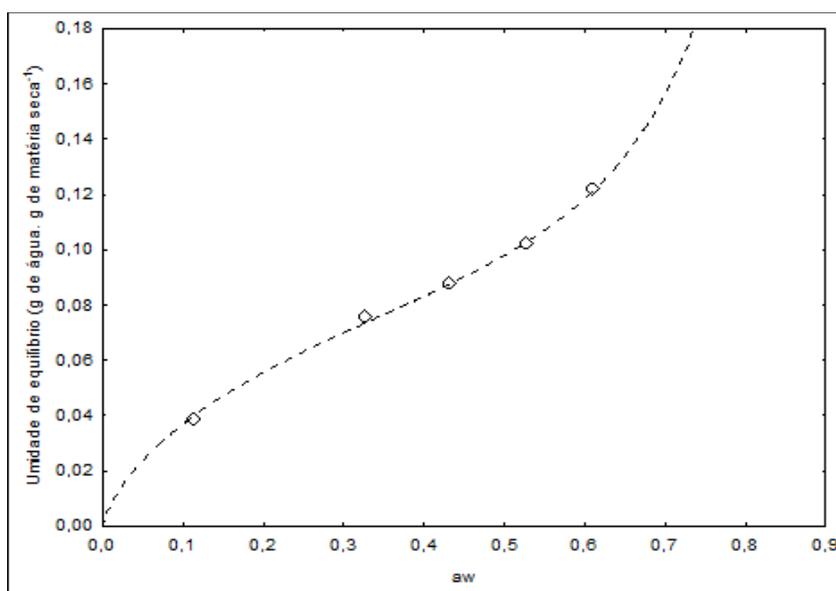


**Figura 3 - Desenvolvimento de fungos na casca de café mantida em ambiente fechado com solução salina saturada de KCl e umidade relativa de 75%.**

Socol (2002) comenta que a casca de café é um substrato apropriado para o desenvolvimento de fungos, devido ao seu teor adequado de açúcares fermentescíveis. De acordo com Afonso Junior, Corrêa e Ribeiro (2003) o aumento do teor de umidade induz o aumento da taxa respiração e o aumento da taxa metabólica dos fungos presentes na superfície e no interior de grãos. Os autores

ainda citam que a atividade de água influencia o comportamento dos principais fungos em diversos produtos de origem vegetal, sob condições ótimas de temperatura (26 a 30°C) e indicaram que atividades de água entre 0,70 e 0,85 são altamente favoráveis à sobrevivência e desenvolvimento desses microrganismos. Os fungos dos gêneros *Fusarium* e *Cladosporium* apresentam maior ocorrência na casca e mucilagem dos frutos de café, enquanto as espécies *Penicillium* sp., *Aspergillus ochraceus* e *A. niger* apresentam maior incidência em grãos armazenados, sendo, portanto, preocupantes para o armazenamento do café (FERREIRA, 2010).

A partir dos valores médios da umidade de equilíbrio, foram obtidos os pontos experimentais utilizados para a análise da curva de adsorção da casca de café para a temperatura estudada, como mostrado na Figura 4.



**Figura 4 – Equilíbrio higroscópico das cascas de café a 25 °C em diferentes umidades relativas. Os pontos representam os dados experimentais e a linha tracejada representa o ajuste pelo modelo de BET.**

Os valores dos parâmetros das diversas equações utilizadas para o ajuste dos dados de umidade relativa para a casca de café encontram-se na Tabela 3, com os respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$ ), erro percentual (P) e erro padrão SE para a temperatura estudada.

**Tabela 3 - Parâmetros calculados,  $R^2$ , P (%) e SE para ajuste dos dados de equilíbrio de umidade de casca de café com modelos matemáticos selecionados a 25°C.**

MODELO	PARÂMETROS	25°C			DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS
		$R^2$	P(%)	SE	
BET	$X_m = 139,86$ $C = 0,041$ $n = 0,037$	0,994	0,0066	0,0023	Aleatória
GAB	$X_m = 0,069$ $C = 10,92$ $K = 0,787$	0,993	0,0080	0,0030	Aleatória
Lewick	$A = 0,099$ $B = 0,559$	0,991	0,0107	0,0029	Aleatória
Kühn	$K = 0,162$ $Z = -1,058$ $B = -0,023$	0,988	0,0141	0,0034	Aleatória
Kühn simplificado	$K1 = -0,051$ $K2 = 0,023$	0,958	0,0497	0,0062	Sistemática
Halsey	$A = 0,024$ $B = 1,445$	0,989	0,0269	0,0045	Sistemática
Peleg	$K1 = 0,082$ $n_1 = 0,703$ $K_2 = 0,082$ $n_2 = 0,703$	0,991	0,0218	0,0045	Aleatória

A análise dos valores encontrados para  $R^2$ , P e SE, indica que os modelos selecionados apresentaram bons ajustes, representando satisfatoriamente as isotermas de adsorção em casca de café.

Nota-se que para todos os modelos os valores do erro percentual (P) foram inferiores a 10%, estando de acordo com o proposto por Lewicki (2008). Os modelos de BET e GAB apresentaram os melhores coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e também menores erros percentuais (P) quando comparados com os demais. No entanto, verifica-se que o modelo de BET, evidenciou, em geral, o melhor ajuste, descrevendo com maior precisão as isotermas de adsorção, apresentando um maior coeficiente de determinação (0,994) e menor erro percentual (0,0066%).

Com relação à distribuição de resíduos, verificou-se que apenas os valores residuais dos modelos de Halsey e Kühn simplificado apresentaram-se de forma sistemática ou tendenciosa. Segundo Gonelli (2008), um modelo é considerado aleatório se os valores residuais se encontrarem próximos da faixa horizontal, em torno de zero, e também quando não formarem figuras definidas, não indicando

tendenciosidade dos resultados. Se apresentar distribuição aleatória ou randomizada, o modelo é considerado adequado para representar o fenômeno estudado.

Conforme Timmermann, Chirife e Iglesias (2001), o modelo de GAB foi recomendado como fundamental para representar dados de sorção de umidade pelo *European Project Group COST 90 on Physical Properties of Food*. Os autores fizeram a recomendação com base na capacidade do modelo de GAB de representar adequadamente os dados em uma ampla faixa de atividade de água em alimentos (entre 0,1 e 0,9). Os mesmos autores ainda estabeleceram que a constante  $k$  do modelo de GAB auxilia na determinação do perfil da isoterma a altas atividades de água, regulando a inclinação após a faixa intermediária de atividade de água. Quanto maior o valor de  $k$ , mais significativa é a inclinação.

Ao estudar isotermas de dessorção da coroa de abacaxi em temperaturas de 25, 30, 35 e 40 °C, Oliveira et al. (2009a) obteve melhor ajuste dos dados experimentais pelo modelo de BET, resultado também obtido por Mohamed et al. (2005) no estudo das isotermas de sorção de laranja (*Citrus aurantium*) nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C.

Com base nas classificações propostas por Blahovec e Yanniotis (2009), a isoterma obtida para a temperatura estudada foi caracterizada com o comportamento tipo II. Essa classificação comparativa foi estabelecida a partir da plotagem dos valores de  $a_w/U_{eq}$  versus  $a_w$ , como mostra a Figura 5.

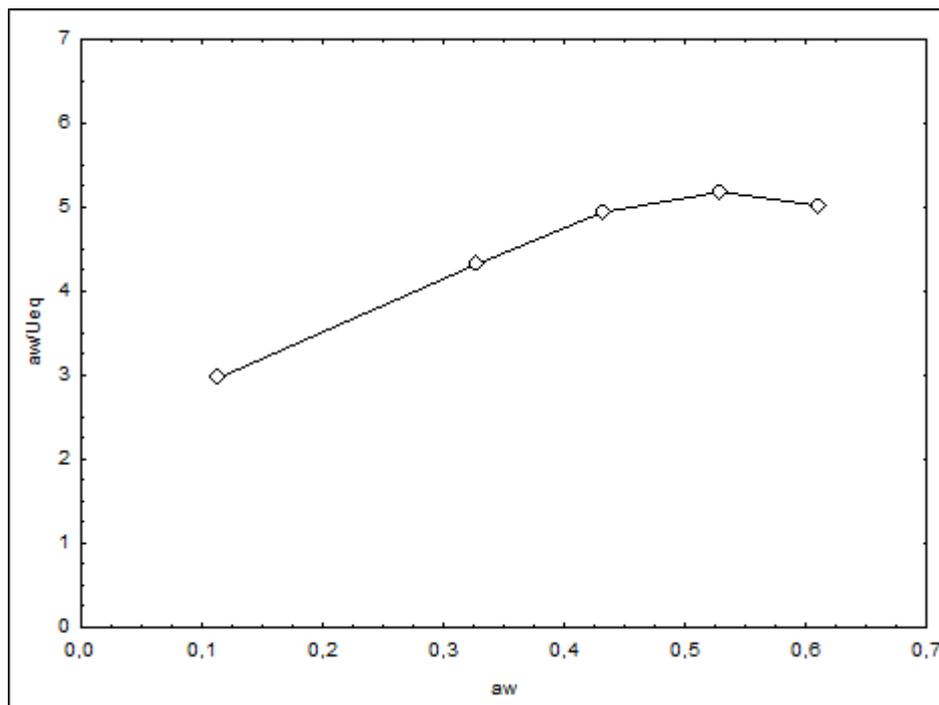


Figura 5 – Tipo de isoterma de acordo com classificação de Blahovec e Yanniotis (2009).

O perfil sigmoide exibido pela isoterma em forma de Tipo II, conforme classificação de BET, é típico para a maioria dos produtos biológicos, incluindo os grãos e sementes (PRADO; SARTORI, 2009).

As concentrações de cafeína nas cascas foram calculadas através da equação da reta da curva de calibração de cafeína ( $y = 597,61x - 0,0049$ ), na qual a absorbância obtida é representada por  $y$  e a concentração de cafeína ( $\text{mg.mL}^{-1}$ ) por  $x$ .

Os teores de cafeína médios, monitorados na casca de café *in natura* na amostra inicial e para cada equilíbrio gravimétrico nas diferentes atividades de água as quais o experimento foi conduzido estão apresentados na Tabela 4. Pode-se observar, com relação à amostra inicial ( $111,91 \pm 1,22 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$  casca), que o teor de cafeína diminuiu quando foi submetida a diferentes  $a_w$  controladas.

Através da aplicação do teste de Tukey, observou-se que o teor de cafeína nas cascas de café ao longo do experimento conduzido em  $a_w$  iguais a 0,328, 0,432 e 0,529 mostrou-se estatisticamente igual ao teor de cafeína na amostra inicial.

**Tabela 4 - Média das concentrações de cafeína nas amostras de casca de café para experimentos conduzidos a diferentes atividades de água.**

<b>Atividade de água (<math>a_w</math>)</b>	<b>Média das concentrações de cafeína (mg .100 g<sup>-1</sup> casca) em base seca</b>
Inicial	111,91 <sup>a</sup> ± 1,23
0,113	77,06 <sup>b</sup> ± 15,68
0,328	89,16 <sup>ab</sup> ± 16,57
0,432	100,88 <sup>a</sup> ± 23,65
0,529	86,99 <sup>ab</sup> ± 13,13
0,61	72,95 <sup>b</sup> ± 10,19

Letras diferentes sobrescritas às médias indicam diferença significativa ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

Os teores de cafeína encontrados variaram de 72,95 a 100,88 mg.100g<sup>-1</sup>, com teor médio igual a 86,67 mg.100g<sup>-1</sup> de casca, valores inferiores aos verificados em literatura. Matos (2014) quantificou na casca de café teores que variaram de 140,94 a 158,31 mg.100g<sup>-1</sup> por extração à quente com hidrólise ácida e separação por Cromatografia Líquida e Alta Eficiência. Teores de 1300 mg.100 g<sup>-1</sup> foram encontrados por Soccol (2002) e Andrade (2009), que obtiveram teores de cafeína de 270 mg.100g<sup>-1</sup> para café torrado e 80 mg.100g<sup>-1</sup> para casca de café foram encontrados através da técnica de análise gravimétrica, similar à utilizada no presente trabalho.

Acredita-se que diversos fatores possam ter influenciado na diferença do teor de cafeína obtido quanto ao valor de literatura, tais como metodologia utilizada, composição química do café, a qual depende de fatores como espécie, variedade, práticas agrícolas, grau de maturação do fruto do café, processamento primário, condições de estocagem e torrefação, influenciado, portanto no teor de cafeína da casca.

A cafeína possui comprovada estabilidade, inclusive às altas temperaturas empregadas nos processos de torrefação do grão de café (VARNAM; SUTHERLAND, 1994; CLARKE; VITZTHUM, 2001).

Embora não existam dados comparativos na literatura sobre o efeito da atividade de água na variação do teor de cafeína, analisando os dados da Tabela 4, verifica-se que atividades de água entre 0,328 e 0,529 tiveram menor influência sobre o teor de cafeína da casca de café. Pode-se relacionar a diferença significativa entre os tratamentos empregados no presente trabalho a outros fenômenos.

Costa (1994) explica que a cafeína apresenta-se, em sua forma natural, unida a taninos, ao ácido clorogênico e a açúcares e seus ésteres. Acredita-se que a complexação da cafeína com esses compostos seja responsável pela sua retenção no interior das células vegetais. Assim, o autor afirma que as maiores quantidades de cafeína encontradas nas determinações podem ser reflexo da degradação do ácido clorogênico.

Segundo Ribeiro e Seravalli (2007) é possível que a velocidade das reações químicas e enzimáticas aumente se a atividade de água estiver na faixa de 0,40 a 0,8 devido à elevação nas concentrações dos reagentes. Para valores de  $a_w$  maiores que 0,8 esses constituintes são diluídos, fazendo com que taxa de reação diminua (FENNEMA et al., 2010). Portanto, para as atividades de água intermediárias às quais a casca de café foram submetidas no presente estudo, acredita-se que tenha havido uma degradação do ácido clorogênico. A degradação pode ser reflexo da maior velocidade das reações verificadas nessas condições, havendo quebra do complexo entre a cafeína e os polifenóis.

Santos (2004), ao estudar diferentes embalagens no armazenamento de erva-mate por 180 dias, verificou um aumento significativo tanto de cafeína como de polifenóis totais. O autor também atribui essa variação à perda do complexo entre cafeína e polifenóis, apesar de afirmar que os dados não são conclusivos e sugerir que é necessário um acompanhamento mais detalhado das substâncias e mecanismos envolvidos.

Barcelos et al. (2001) também não estabeleceu uma explicação biológica para o aumento significativo (11,7%) do teor de cafeína da casca e da polpa desidratada de café armazenado por 12 meses. Os autores afirmam que a diminuição dos teores de compostos fenólicos podem estar relacionados a maior estimativa do conteúdo de cafeína.

## CONCLUSÃO

As condições estabelecidas no presente trabalho se mostraram adequadas para predizer o comportamento higroscópico das cascas de café.

Os modelos matemáticos de BET, GAB, Lewicki, Kühn, Kühn simplificada, Halsey e Peleg apresentam ajustes satisfatórios aos dados experimentais, sendo o modelo de BET o que evidenciou melhor ajuste, descrevendo com maior precisão as isotermas de adsorção das cascas de café.

A isoterma de adsorção obtida para a temperatura estudada foi caracterizada com o comportamento tipo II.

Umidades relativas acima de 64% são críticas para o armazenamento das cascas de café, pois em umidades superiores a esta verificou-se visualmente o desenvolvimento de fungos.

Valores extremos de umidade relativa resultaram em menores teores de cafeína das cascas de café.

## 6. REFERÊNCIAS

AFONSO JUNIOR, P. C. **Aspectos físicos, fisiológicos e de qualidade do café em função da secagem e do armazenamento**. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

AFONSO JUNIOR, P. C.; CORRÊA, P. C.; SILVA, F. S.; RIBEIRO, D. M. Atividade de água, crescimento microbiológico e perda de matéria seca dos grãos de café (*Coffea arabica* L.) em diferentes condições de armazenamento. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 5, n. 1, p. 17-24, 2003.

ALTIMARI, L. R.; CYRINO, E. S.; ZUCAS, S. M.; OKANO, A. H.; BURINI, R. C. Cafeína: ergogênico nutricional no esporte. **Revista Brasileira de Ciência e Movimento**, Brasília, v. 9, n. 3, p. 57-64, jul. 2001.

ALTIMARI, L.; MELO, J.; TRINDADE, M.; TIRAPGUI, J.; CYRINO, E. Efeito ergogênico da cafeína na performance em exercícios de média e longa duração. **Revista Portuguesa de Ciências do Desporto**, v. 5, n. 1, p. 87-101, 2005.

ALVES, S. T.; DIAS, R. C. E.; BENASSI, M. T. Metodologia para análise simultânea de ácido nicotínico, trigonelina, ácido clorogênico e cafeína em café torrado por cromatografia líquida de alta eficiência. **Revista Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 29, n. 6, p. 1164-1168, 2006.

ANDRADE, A. P. S. **Análise química e avaliação do potencial alelopático da casca do café (*Coffea arabica*)**. 2009. 107 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

ANDRADE, K. S. **Avaliação das técnicas de extração e do potencial antioxidante dos extratos obtidos a partir de casca e borra de café (*Coffea arabica* L.)**. 2011. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

ANSELMO, G. C. S.; MATA, M. E. R. M. C.; RODRIGUES, E. Comportamento higroscópico do extrato seco de urucum (*Bixa orellana* L.). **Revista Ciência e agrotecnologia**, Lavras, v. 32, n. 6, p. 1888-1892, nov./dez., 2008.

AOAC. **Official methods of analysis of AOAC international**. 18. ed. Gaithersburg, 2010.

ARAUJO, F. A. **Café (*Coffea arabica*, L.) submetido a diferentes condições de torrefação: caracterização química e avaliação da atividade antioxidante e sensorial**. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

BAGGIO, J. **Avaliação dos resíduos (casca e pó orgânico) de café (*Coffea arabica* L.) como provável fonte de substâncias bioativas**. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

BARCELOS, A. F.; PÉREZ, J. R. O. Composição da casca e polpa desidratada de café. **Anais do II Simpósio de pesquisas dos cafés do Brasil**. Vitória, p. 818-825, 2001.

BARCELOS, A. F.; PAIVA, P. C. A.; PEREZ, J. R. O.; SANTOS, V. B.; CARDOSO, R. M. Fatores antinutricionais da casca e da polpa desidratada de café (*Coffea arabica*, L.) armazenada em diferentes períodos. **Revista Brasileira de Zootecnia**. v. 30, n. 4, 2001.

BLAHOVEC, J. YANNIOTIS, S. Modified classification of sorption isotherms. **Journal of Food Engineering**, n. 91, p. 72-77, 2009.

BRAND, D.; PANDEY, A.; ROUSSOS, S.; SOCCOL, C. R. Biological detoxification of coffee husk by filamentous fungi using a solid state fermentation system. **Enzime and Microbial Technology**. v. 27, p. 127-133, 2000.

CASSINI, A. S.; MARCZAK, L. D. F.; NOREÑA, C. P. Z. Determinação das isotermas de adsorção da proteína texturizada vegetal. **Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering -- ABCM**, Rio de Janeiro, Brazil, Nov. 29 - Dec. 03, 2004.

CHAVES, J. C. D.; MIYAZAWA, M.; BLOCH, M. F. M.; YAMAKAMI, J. K. Estimativa do teor de cafeína nas sementes de café baseada na sua concentração nas folhas de mudas e de plantas adultas. **Revista Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, v. 26, n. 3, p. 287-292, 2004.

CLARKE, R. J.; VITZTHUM, O. G. **Coffee: Recent advances**. Londres: Blackwell, 2001.

CONAB, 2015. Conselho Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira – café.** Disponível em: <<http://www.sapc.embrapa.br/arquivos/consorcio/levantamento/2015-Levantamento-de-safra-1.pdf>>. Acesso em: 09 mar. 2015.

CORRÊA, P. C.; AFONSO JÚNIOR, P. C.; STRINGHETA, P. C.; CARDOSO, J. B. Equilíbrio higroscópico e atividade de água para ovo integral processado em “Spray Dryer”. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 4, n. 1, p.15-22, 2002.

COSTA, A. F. **Farmacognosia**. 4. ed. v. 2. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1994.

DITCHFIELD, C. **Estudo dos métodos para a medida da atividade de água.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

FENNEMA, O. R.; PARKIN, K. L.; DAMODARAN, S. **Química de Alimentos de Fennema**. 4. ed. São Paulo: Artmed, 2010.

FERREIRA, G. F. P. **Avaliação da qualidade física, química, sensorial e da composição fúngica de grãos de cafés beneficiados.** 2010. 121 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação de Mestrado em Agronomia, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Vitória da Conquista, 2010.

FERNANDES, G. **Extração e purificação de cafeína da casca de café.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

GARCIA, D. M. **Análise de atividade de água em alimentos armazenados no interior de granjas de integração avícola.** Dissertação (Mestrado em Ciências Veterinárias na Área de Sanidade Avícola) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Veterinárias, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

GONELI, A. L. D. **Variação das propriedades físico-mecânicas e da qualidade da mamona (*Ricinus communis* L.) durante a secagem e o armazenamento.** 2008. 199f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

HERMOSA, V. A. B. **Aproveitamento de resíduos do processamento semi-seco do café para a produção de compostos de valor agregado**. 2014. 77 f. Tese (Mestre) – Programa de Pós-Graduação em Microbiologia Agrícola, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

HOFISKY VIEIRA, A.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. Isotermas de adsorção de umidade da pitanga em pó. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, Paraíba, v. 7, n. 1, 2007.

INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION. Disponível em: <<http://www.ioc.org/>>. Acesso em: 06 mai. 2015.

ISQUIERDO, E. P. **Cinética de secagem de café natural e suas relações com a qualidade para diferentes temperaturas e umidades relativas do ar**. 2011. 160 f. Tese (Doutor) – Programa de Pós-Graduação Stricto-Sensu em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

KAYMAK-ERTEKIN, F.; GEDIK, A. Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 37, p. 429–438, 2004.

KIMURA, I. A.; MAEDA, M. Determinação de isotermas de adsorção de umidade: influência da concentração da solução e da variação no volume de recipiente. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 79-87, 1993.

KITIC, D.; JARDIM, D. C. P.; FAVETTO, G. J.; RESNIK, S. L.; CHIRIFE, J. Theoretical prediction of the water activity of standard saturated salt solutions of various temperatures. **Journal of Food Science**, v. 51, p. 1037-1041, 1986.

KITZBERGER, C. S. G.; SCHOLZ, M. B. S.; PEREIRA, L. F. P. P.; BESSANI, M. T. Composição química de cafés arábica de cultivares tradicionais e modernas. **Revista Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 48, n. 11, p. 1498-1506, nov. 2013.

LEWICKI, P. P. **Data and Models of Water Activity. II: Solid Foods**. CRC Press, Boca Raton, 2008.

MARIA, C. A.; MOREIRA, R. F. A. Cafeína: revisão sobre métodos de análise. **Revista Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 30, n. 1, 99-105, 2007.

MARIZ, I. F. A.; PAIS, L. S.; BARREIRO, F. F.; SILVA, J. A. C. **Equilibrium Moisture Content and Heat of Desorption of Garlic**. Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2002.

MATOS, E. N. V.; SAMPAIO, R. M.; PAULA, M. L. Determinação das isotermas de adsorção e do calor de sorção de farinha de babaçu comercial. **Revista Caderno de Pesquisa**, São Luís, v. 21, n. especial, jul. 2014.

MATOS, L. P. C. **Compostos fitoquímicos e atividade antioxidante de casca de café**. 2014. 31 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Alimentos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.

MOHAMED, A. L.; KOUHILA, M.; JAMALI, A. LAHSASNI, S.; MAHROUZ, M. Moisture sorption isotherms and heat of sorption of bitter orange leaves (*Citrus aurantium*). **Journal of Food Engineering**, v. 67, n. 4, p. 491 - 498, 2005.

MORAIS, S. J. S. **Construção e avaliação de um equipamento para determinação da umidade de equilíbrio de produtos agrícolas de baixo custo**. 2007. 116 f. Monografia (Bacharel em Engenharia Agrícola) – Unidade de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2007.

MULET, A.; GARCÍA-PASCUAL, P.; SANJUÁN, N.; GARCÍA-REVERTER, J. Equilibrium isotherms and isosteric heats of morel (*Morchella esculenta*). **Journal of Food Engineering**, v. 53, p. 75–81, 2002.

MUSSATTO, S. I.; MACHADO, E. M. S.; MARTINS, S.; TEIXEIRA, J. A. Production, composition and application of coffee and its industrial residues. **Food Bioprocess Technology**, v. 4, p. 661–672, 2011.

MURTHY, P. S.; NAIDU, M. M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition - A review. **Resource, conversation and recycling**, v. 66, p. 45-58, 2012.

OLIVEIRA, M. M.; CAMPOS, A. R. N.; GOUVEIA, J. P. G.; SILVA, F. L. H. Isotermas de dessecção da coroa do abacaxi. **Revista Tecnologia e Ciência Agropecuária**, João Pessoa, v. 3, n. 1, p. 47-52, fev. 2009a.

OLIVEIRA, P. D.; ISQUIERDO, E. P.; RIBEIRO, F. C.; FIGUEIREDO, L. P.; BARBOSA, J. N.; BORÉM, F. M. Caracterização das isotermas de dessecção do

exocarpo e endocarpo de café arábica. In: EMBRAPA-CAFÉ. (Org.). **VI Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil**. Vitória, 2009b.

PARRA, A. R. P. **Utilização da casca de café na alimentação de suínos na fase de crescimento e terminação**. Dissertação (Mestrado em Zootecnia). Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.

PEDRO, M. A. M. **Influência de encapsulantes e do método de secagem nas propriedades físico-químicas e atributos de qualidade de polpa de maracujá (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) em pó**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2009.

PRADO, M. M.; SARTORI, D. J. M. Moisture desorption isotherms of seeds having mucilage coating. **Revista Biosystems Engineering**, n. 103, p. 187 – 197, 2009.

RESENDE, O.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; RIBEIRO, D. M. Isotermas e calor isostérico de sorção do feijão. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 3, p. 626-631, jul./set. 2006.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2007.

RIGUEIRA, R. J. A. **Avaliação da qualidade do café processado por via úmida, durante as operações de secagem e armazenagem**. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.

SANTOS, K. A. Estabilidade de erva mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill) em embalagens plásticas. **Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos)**. Universidade Federal do Paraná. 2004.

SILVA, M. M.; GOUVEIA, J. P. G.; ALMEIDA, F. A. C. Dessorção e calor isostérico em polpa de manga. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 6, n.1, p.123-127, 2002.

SILVA, A. L.; SILVA, L. H. M.; PENA, R. S. Comportamento higroscópico do açaí e cupuaçu em pó. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 4, p. 895-901, out./dez. 2008.

SILVA, L. C. Café- fruto, grão, bebida. **Revista Grãos Brasil: Da Semente ao Consumo**, Campus de Alegre, n. 52, p. 13 - 18, jan./fev. 2012.

SOCCOL, C. R. Resíduo de café: um substrato promissor para a produção industrial de bioprodutos com alto valor agregado. In: EMBRAPA-CAFÉ. (Org.). **I Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil**. 1 ed. Brasília: EMBRAPA, v. 1, p. 83-98, 2002.

SOUSA, K. A.; RESENDE, O.; COSTA, L. M. Isotermas de dessecção das sementes de nabo forrageiro obtidas pelos métodos dinâmico e estático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 2, p. 216–222, 2013.

TAVARES, A. M. A. C. **Avaliação da casca de café como alimento para vacas leiteiras Holandês – Zebu**. 59 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2003.

TIMMERMANN, E. O.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? **Journal of Food Engineering**, n. 48, p. 19-31, 2001.

TOCI, A.; FARAH, A.; TRUGO, L. C. Efeito do processo de descafeinação com diclorometano sobre a composição química dos cafés arábica e robusta antes e após a torração. **Revista Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 965-971, 2006.

TONACO, I. A.; BOTREL, M. C. G; RODRIGUES, B. O. R.; XAVIER, F. B.; CARNEIRO, R. H. C. Utilização de casca de café como substrato para produção de mudas de *Eucalyptus urophylla*. **Anais III Semana de Ciência e Tecnologia do IFMG Campus Bambuí**, 2010.

TONELI, J. T. C. L. **Processos de separação física e secagem de inulina obtida a partir de raízes de chicória (*Cichorium intybus* L.)**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

VARNAN, A. H.; SUTHERLAND, J. P. **Beverages: Technology, chemistry and microbiology**. Londres: Chapman & Hall, 1994.

ZIEGLER, F. L. F. **Desenvolvimento de um produto dietético funcional para idosos**. 269 f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) - Faculdades de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

ZOCA, S. M. **Avaliação da liberação de potássio por resíduos do benefício do café**. 2012. 67 f. Dissertação (Mestre em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP, Botucatu, 2012.