

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MICHELI NOLASCO ARAUJO

EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ USANDO DIÓXIDO DE CARBONO
SUPERCRÍTICO E ETANOL ($\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$)

CURTIBA

2019

MICHELI NOLASCO ARAUJO

EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ USANDO DIÓXIDO DE CARBONO
SUPERCRTICO E ETANOL (scCO₂+EtOH)

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Marcos Lúcio Corazza

Coorientador: Fernando Augusto Pedersen Voll

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

A663e

Araujo, Micheli Nolasco

Extração de óleo de borra de café usando dióxido de carbono supercrítico e etanol (scCO₂+EtOH) [recurso eletrônico] / Micheli Nolasco Araujo. – Curitiba, 2019.

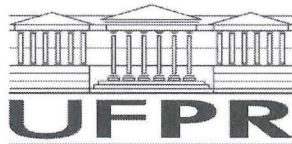
Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

Orientador: Marcos Lúcio Corazza – Coorientador: Fernando Augusto Pedersen Voll.

1. Borra de café. 2. Dióxido de carbono. 3. Etanol. 4. Biorrefinaria. I. Universidade Federal do Paraná. II. Corazza, Marcos Lúcio. III. Voll, Fernando Augusto Pedersen. IV Título.

CDD: 663.93

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



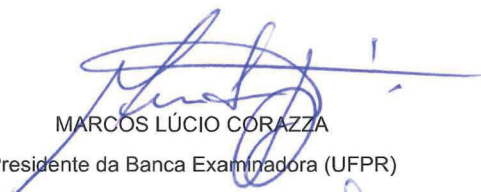
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA QUÍMICA
- 40001016056P9

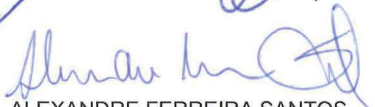
TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **MICHELI NOLASCO ARAUJO** intitulada: **Extração de óleo de borra de café usando dióxido de carbono supercrítico e etanol (scCO₂+EtOH)**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 27 de Março de 2019.


MARCOS LÚCIO CORAZZA
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


ALEXANDRE FERREIRA SANTOS
Avaliador Interno (UFPR)


JULIO CESAR DE CARVALHO
Avaliador Externo (UFPR)

Dedico este trabalho a Deus, que me mostrou que a verdadeira felicidade é estar na companhia Dele. Aos meus pais que são meus exemplos de humildade. E às minhas irmãs que me inspiraram na busca por uma carreira profissional de sucesso.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por tudo o que Ele é em minha vida.

Aos meus pais por todos ensinamentos, conselhos, amor e apoio. Às minhas irmãs que são meus exemplos de força, perseverança, dedicação e competência, pelo amor, amizade, apoio e torcida.

Ao Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza, pelos ensinamentos, paciência, parceria e pelo exemplo de profissionalismo.

Ao Prof. Dr. Fernando Augusto Pedersen Voll pelos ensinamentos científicos e parceria.

Aos meus amigos do LACTA pelos ensinamentos, companheirismo e cafezinhos após o almoço. Em especial Ana Querem Paladonai, Patrícia Juchen, Fabiane Hamerski, Damian Lopes, Luis Ricardo Kanda e Alexis.

Às células Akedah e Huios que se tornaram minha família em Curitiba. Em especial a Sarah Nalli, Ana Claudia Cavalheiro, Thalita Formagio e Ana Paula Cavalheiro por todo carinho e apoio nesta caminhada.

Ao Prof. Dr. Alexandre Ferreira Santos pelas boas conversas e incentivo.

À Jessica Oliveira, minha irmã por escolha, pelo apoio e amizade.

À Maíra Patrício Silveira, pelo apoio e amizade.

À secretária do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Cintya Kuznharski, pela competência e profissionalismo.

Ao CNPq (Bolsas 406737 / 2013-4 e 305393 / 2016-2) e CAPES pelo apoio financeiro e bolsas de estudo.

A todos os que compartilharam esses anos comigo, me dando forças e torcendo por mim.

O meu simples, mas sincero obrigada.

“Não deixe aquilo que é urgente tomar o lugar daquilo que é importante em sua vida”.

C. H. Spurgeon

RESUMO

A borra de café é o resíduo mais expressivo da produção de café. O óleo é o componente mais valioso economicamente e mais facilmente extraível da borra de café. E possui diversas aplicações na indústria farmacêutica, alimentícia e de combustíveis. A extração do óleo de borra de café com solventes orgânicos tem sido amplamente estudada. Porém devido à recente exigência da lei por processos mais benéficos ao meio ambiente e a saúde humana estudos da extração com fluidos supercríticos (SFE) e extração com líquidos pressurizados (PLE) para obtenção de óleo de borra de café vem sendo realizados. Porém, a extração com fluidos supercríticos é lenta e resulta em menores rendimentos quando comparada a metodologias tradicionais de extração. Já a extração com fluidos pressurizados utiliza grandes quantidades de solvente. Uma interessante classe de solventes verdes para extração de óleos de matrizes vegetais são os líquidos expandidos com gás (GXL). As principais vantagens industriais que o GXL apresenta são a operação em baixas pressões (em comparação com a SFE) e uso de menor quantidade de solvente (em comparação com a PLE). Por motivos econômicos e de segurança os líquidos expandidos com CO_2 (CXLs) são os mais utilizados. E o etanol (EtOH) é comumente utilizado como solvente líquido principalmente devido a sua não toxicidade. Neste trabalho é proposto a extração de óleo de borra de café com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (CXL) como uma alternativa aos métodos de extração com solventes orgânicos e a realização da comparação do CXL com outros solventes verdes como o dióxido de carbono supercrítico (scCO_2) e etanol pressurizado, por meio dos rendimentos e perfil químico dos óleos. Para a avaliação da influência dos parâmetros do processo sobre as extrações foram obtidas as cinéticas de extração, os perfis de ácido graxo, os teores de compostos fenólicos totais, os perfis de compostos fenólicos e as atividades antioxidantes dos óleos. Este estudo demonstrou a viabilidade técnica da utilização de $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ para obtenção de óleo de borra de café. Com o $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ foram obtidos altos rendimentos de óleo utilizando de 10 a 20 MPa, pressões nas quais o uso scCO_2 resultou em baixos rendimentos e maiores tempos de extração. A utilização de $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ resultou em rendimentos comparáveis a extração com etanol pressurizado, porém utilizando menor quantidade de etanol e menores tempos de extração. O maior rendimento neste estudo foi de 15,87% utilizando razão mássica de etanol para borra de café (RMEB) de 2:1, 80 °C e 20 MPa, equivalendo a uma recuperação de 109,30% quando comparado com a extração usando n-hexano ($14,52 \pm 0,12\%$) e de 101,47% quando comparado com etanol em Soxhlet ($15,64 \pm 0,04\%$). Os perfis de ácidos graxos foram semelhantes para as diferentes técnicas de extração (CXL, SFE, PLE e Soxhlet) e condições experimentais. Os principais ácidos graxos encontrados nas amostras foram o ácido linoleico e o ácido palmítico, aproximadamente 45% e 31% do total de ácidos graxos, respectivamente. Os ácidos fenólicos encontrados em maior concentração foram o ácido di-hidroxibenzoico e o ácido caféico. Com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1) foram obtidas as maiores concentrações em média de ácidos fenólicos e cafeína. Além disso, os resultados de teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante do óleo foram semelhantes aos obtidos com etanol pressurizado, porém utilizando uma quantidade de etanol menor.

Palavras-chave: Óleo de borra de café. Biorrefinaria. Dióxido de carbono supercrítico. Etanol expandido com CO_2 . Etanol pressurizado.

ABSTRACT

Spent coffee grounds (SCG) are the most expressive waste of coffee production. Oil is the most economically and easily extractable component of SCG. And it has several applications in the pharmaceutical, food and fuel industries. The extraction of SCG oil with organic solvents has been extensively studied. However, due to the recent requirement of the law for processes that are more beneficial to the environment and human health, studies of the application of supercritical fluid extraction (SFE) and pressurized liquid extraction (PLE) to obtain SCG oil are being carried out. However, the extraction with supercritical fluids is slow and results in lower yields when compared to traditional extraction methodologies. While the extraction with pressurized liquids uses large amounts of solvent. An interesting class of green solvents for extracting oil from vegetal matrix are the gas-expanded liquids (GXL). The main industrial advantages that the GXL presents are the operation at low pressures (compared to SFE) and use of less solvent (compared to PLE). For economic and safety reasons, CO₂-expanded fluids (CXLs) are the most widely used. And ethanol (EtOH) is commonly used as the liquid solvent mainly because of its non-toxicity. In this work it is proposed the extraction of SCG oil with scCO₂+EtOH (CXL) as an alternative to the organic solvent extraction methods and the comparison of CXL with other green solvents such as supercritical carbon dioxide (scCO₂) and pressurized ethanol, through the yields and chemical profile of the oils. The extraction kinetics, fatty acid profiles, total phenolic compounds contents, profiles of phenolic compounds and the antioxidant activities of the oils were obtained for the evaluation of the influence of the process parameters on the extractions. This study demonstrated the technical feasibility of the use of scCO₂+EtOH to obtain SCG oil. In the extraction with scCO₂+EtOH, high oil yields were obtained using 10 to 20 MPa, pressures in which the use of scCO₂ resulted in low yields and longer extraction times. The use of scCO₂+EtOH resulted in yields comparable to pressurized ethanol extraction, but using less ethanol and shorter extraction times. The highest yield in this study was 15.87% using mass ratio of ethanol to SCG (RMEB) of 2:1, 80 ° C and 20 MPa, equivalent to a recovery of 109.30% when compared to the extraction using n-hexane (14.52 ± 0.12%) and 101.47% of recovery when compared to ethanol in Soxhlet (15.64 ± 0.04%). The fatty acid profiles were similar for the different extraction techniques (CXL, SFE, PLE and Soxhlet) and experimental conditions. The main fatty acids found in the samples were linoleic acid and palmitic acid, approximately 45% and 31% of total fatty acids, respectively. The phenolic acids found in the highest concentrations were dihydroxybenzoic acid and caffeic acid. The highest concentrations of phenolic acids and caffeine on average were obtained with scCO₂+EtOH (2:1). In addition, in this RMEB the results of phenolic compounds content and antioxidant activity of the oil were similar to those obtained with pressurized ethanol, but using a smaller amount of ethanol.

Keywords: Spent coffee grounds oil. Biorefinery. Supercritical carbon dioxide. CO₂-expanded ethanol. Pressurized ethanol.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - RAMO DE CAFEIEIRO COM FLORES, FRUTOS VERDES, FRUTOS MADUROS E SEMENTES.....	22
FIGURA 2 – FRUTO DE CAFÉ.....	24
FIGURA 3 – ETAPAS DA OBTENÇÃO DA BEBIDA DE CAFÉ E CAFÉ SOLÚVEL.	25
FIGURA 4 – PROCESSAMENTO DAS SEMENTES DE CAFÉ VERDE E GERAÇÃO DE SUBPRODUTOS.	27
FIGURA 5 – ESTRUTURA QUÍMICA DOS ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS BHT E BHA (HIDROXITOLUENO BUTILADO E HIDROXIANISOLE BUTILADO).....	32
FIGURA 6 – ESTRUTURA QUÍMICA DE ALGUNS COMPOSTOS FENÓLICOS COMUMENTE ENCONTRADOS NO CAFÉ E SEUS RESÍDUOS. ...	33
FIGURA 7 – ESTRUTURA QUÍMICA DO ÁCIDO CLOROGÊNICO E SEUS PRINCIPAIS DERIVADOS.....	34
FIGURA 8 – ESTRUTURA QUÍMICA DA CAFEÍNA E OUTRAS METILXANTINAS NATURAIS.....	35
FIGURA 9 – APARATO SOXHLET NAS DIFERENTES ETAPAS DA EXTRAÇÃO.	37
FIGURA 10 – DIAGRAMA DE PRESSÃO POR DENSIDADE DO DIÓXIDO DE CARBONO. A ÁREA SOMBREADA CORRESPONDE AO DOMÍNIO EXPERIMENTAL EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA E CROMATOGRAFIA.	39
FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE UMA CÉLULA VEGETAL. .	40
FIGURA 12 – CURVA DE EXTRAÇÃO COM SUAS ETAPAS.....	42
FIGURA 13 – USO DE DIÓXIDO DE CARBONO COMO MODIFICADOR DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DO SISTEMA CXL.....	45
FIGURA 14 – UNIDADE DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA. M: MANÔMETRO; V1 E V2: VÁLVULAS DO RESERVATÓRIO DE SOLVENTE (CILINDRO DE CO ₂ OU FRASCO DE ETANOL); V3: VÁLVULA ESFERA; V4: VÁLVULA AGULHA E; V5: VÁLVULA AGULHA COM REGULAGEM MICROMÉTRICA.	51
FIGURA 15 - ISOTERMAS DOS RENDIMENTOS DAS EXTRAÇÕES EM 55 MIN DE EXTRAÇÃO COM (a) scCO ₂ ; (b) scCO ₂ +EtOH (0,5:1); (c) scCO ₂ +EtOH (2:1); e (d) etanol pressurizado (EtOH).....	62

FIGURA 16 - CURVAS GLOBAIS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ USANDO scCO ₂ .	64
FIGURA 17 – CURVAS GLOBAIS DE EXTRAÇÃO DA BORRA DE CAFÉ USANDO ETANOL PRESSURIZADO	65
FIGURA 18 – CURVAS DE RENDIMENTO POR TEMPO PARA EXTRAÇÃO CXL A 60°C, 15 MPa e RMEB de 1:1 COM DIFERENTES TEMPOS DE EXTRAÇÃO ESTÁTICA	66
FIGURA 19 - CURVAS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ A 60 °C e 15 MPa	67
FIGURA 20 – CURVAS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ USANDO scCO ₂ +EtOH COM RMEB de 0,5:1.	69
FIGURA 21 – DIAGRAMA DE FASES PARA CO ₂ +ETOH A 40 °C (LINHAS PRETAS), 60 °C (LINHAS VERMELHAS) E 80 °C (LINHAS AZUIS). AS LINHAS CONTINUAS E PONTILHADAS SÃO AS LINHAS DA FASE LÍQUIDO E VAPOR SATURADOS, RESPECTIVAMENTE. DIAGRAMA CALCULADO USANDO PENG-ROBINSON EOS COM INTERAÇÃO BINÁRIA ENTRE PARÂMETROS ($k_{12} = 7,8332 \times 10^{-2}$ e $l_{12} = -3,0999 \times 10^{-2}$)	70
FIGURA 22 – CURVAS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ USANDO scCO ₂ +EtOH COM RMEB de 2:1.	71
FIGURA 23 – CURVAS DE EXTRAÇÃO NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ONDE FORAM OBSERVADOS OS MAIORES RENDIMENTOS PARA CADA SOLVENTE.	72
FIGURA 24 – CURVAS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ USANDO scCO ₂ +EtOH a 60 °C e 15 MPa USANDO ETANOL 99,8% E ETANOL 95%.	73
FIGURA 25 – CURVAS GLOBAIS DE EXTRAÇÃO A 40 °C e 10 MPa PARA CADA SOLVENTE (scCO ₂ , scCO ₂ +EtOH (0,5:1 e 2:1) E ETANOL PRESSURIZADO) E A EXTRAÇÃO SEQUENCIAL	75
FIGURA 26 – ATIVIDADE ANTIOXIDANTE PELO TEOR DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS PARA O ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ.	80
FIGURA 27 – VALORES DE ATIVIDADE ANTIOXIDANTE PARA O ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ A 40 °C e 20 MPa.	81

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CARACTERIZAÇÃO DA BORRA DE CAFÉ.....	28
TABELA 2 – ESTUDOS DA OBTENÇÃO DE PRODUTOS DE ALTO VALOR AGREGADO A PARTIR DA BORRA DE CAFÉ.	29
TABELA 3 – MATRIZ DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2 ² COM PONTO CENTRAL USADA PARA OBTENÇÃO DOS EXTRATOS DE BORRA DE CAFÉ COM scCO ₂ , scCO ₂ +ETOH (RMEB DE 0,5:1 E 2:1) E ETANOL PRESSURIZADO.....	53
TABELA 4 – PERFIL DE DIÂMETRO DE PARTÍCULAS DA BORRA DE CAFÉ.....	57
TABELA 5 – RENDIMENTOS OBTIDOS NA EXTRAÇÃO SOXHLET.....	58
TABELA 6 – RENDIMENTOS GLOBAIS DA EXTRAÇÃO SUPERCRTICA DE BORRA DE CAFÉ USANDO scCO ₂ +EtOH.....	60
TABELA 7 - PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ.....	76
TABELA 8 – ÍNDICE DE IODO (IV) E ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO (SV) DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ.....	77
TABELA 9 – TEOR DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS (TFT) E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE (AA) PELOS MÉTODOS ABTS E DPPH.	78
TABELA 10 – PERFIL DE ÁCIDOS FENÓLICOS E CAFEÍNA NO ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ.....	82

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ABTS	- 2,2- azino-bis-3-etil-benzotiazolina-6-ácido sulfônico
AcEt	- Acetato de etila
AGE	- Ácido gálico equivalente
AGL	- Ácido graxo livre
AOCS	- <i>American Oil Chemists' Society</i>
BC	- Borra de café
BHA	- Hidroxianisole butilado
BHT	- Hidroxitolueno butilado
CER	- <i>Constant extraction rate</i>
CLAE	- Cromatografia líquida de alta eficiência
Conab	- Companhia Nacional de Abastecimento
CXL	- <i>CO₂-expanded liquids</i>
DAD	- Detector de arranjo de diodos
DC	- <i>Diffusion controlled</i>
DIC	- Detector de ionização de chama
DPPH	- 2,2-difenil-1-picril-hidrazil
EtOH	- Etanol
EUA	- Extração assistida por ultrassom
FAME	- Ésteres metílicos de ácidos graxos
FER	- <i>Falling extraction rate</i>
FSC	- Fluido supercrítico
GXL	- <i>Gas-expanded liquids</i>
ICO	- <i>International Coffee Organization</i>
NREL	- <i>National Renewable Energy Laboratory</i>
PLE	- <i>Pressurized Liquid Extraction</i>
scCO ₂	- Dióxido de carbono supercrítico
scCO ₂ +EtOH-	- Etanol expandido com dióxido de carbono
SFE	- <i>Supercritical Fluid Extraction</i>
SOX	- Soxhlet
TEAC	- Capacidade antioxidante equivalente ao Trolox
UNICAMP	- Universidade de Campinas

LISTA DE SIMBOLOS E VARIÁVEIS

ρ_{CO_2}	- Densidade do dióxido de carbono (g/mL)
ρ_{etanol}	- Densidade do etanol (g/mL)
ε	- Porosidade
ρ_a	- Densidade aparente (g cm ⁻³)
ρ_r	- Densidade real (g cm ⁻³)
AA	- Atividade antioxidante (μmol Trolox/100g óleo)
D_i	- Diâmetro de abertura da peneira (mm)
D_m	- Diâmetro médio das partículas (mm)
IV	- Índice de iodo (g I ₂ /100 g óleo)
m_{0,CO_2}	- Massa de CO ₂ durante a extração estática (g)
$m_{0,EtOH}$	- Massa de etanol durante a extração estática (g)
m_{borra}	- Massa total de borra de café (g)
$m_{borra\ inicial}$	- Massa inicial de borra de café seca (g)
$m_{extrato}$	- Massa de extrato após secagem em estufa (g)
$m_{inicial}$	- Massa de borra de café antes da secagem (g)
$m_{i,incial}$	- Massa inicial de cada peneira (g)
$m_{i,final}$	- Massa final de cada peneira (g)
m_{final}	- Massa de borra de café após secagem (g)
$m_{solvente}$	- Massa de solvente (scCO ₂ ou etanol) durante a extração dinâmica (g)
P	- Pressão (MPa)
P _c	- Pressão crítica (MPa)
PIEC	- Percentagem de etanol na mistura CXL (% de etanol)
R	- Recuperação (%)
RMEB	- Razão mássica de etanol para borra de café (g _{EtOH} /g _{borra})
SV	- Índice de saponificação (mg KOH/g óleo)
T	- Temperatura (°C)
T _c	- Temperatura crítica (°C)
TC	- Tempo de confinamento (min)
TFT	- Teor de fenólicos totais (mg GAE/100 g óleo)
U	- Teor de umidade e substâncias voláteis (%)
X_i	- Fração de massa retida na peneira
Y	- Rendimento da extração (%)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	17
1.1.	OBJETIVOS	19
1.1.1.	Objetivos específicos	19
2.	REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1.	CAFÉ.....	21
2.1.1.	Colheita e processamento dos grãos	23
2.1.2.	Produção de café solúvel	24
2.1.3.	Borra de café.....	27
2.2.	ÓLEO DA BORRA DE CAFÉ	30
2.2.1.	Ácidos graxos para produção de biodiesel.....	30
2.2.2.	Compostos fenólicos	32
2.2.3.	Cafeína.....	35
2.3.	MÉTODOS DE EXTRAÇÃO	36
2.3.1.	Extração Soxhlet	36
2.3.2.	Extração com fluido supercrítico (SFE)	37
2.3.3.	Extração com líquidos pressurizados (PLE).....	43
2.3.4.	Extração com líquidos expandidos com gás (GXL).....	44
2.4.	CONSIDERAÇÕES GERAIS	46
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1.	COLETA E PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS	48
3.2.	TEOR DE UMIDADE E SUBSTÂNCIAS VOLÁTEIS.....	48
3.3.	CARACTERIZAÇÃO DO LEITO DE PARTÍCULAS DAS EXTRAÇÕES COM scCO ₂ , scCO ₂ +EtOH E ETANOL PRESSURIZADO	49
3.3.1.	Tamanho médio das partículas	49
3.3.2.	Densidade e porosidade	49

3.4.	EXTRAÇÃO SOXHLET	50
3.5.	EXTRAÇÃO COM scCO ₂ , scCO ₂ +EtOH E ETANOL PRESSURIZADO	51
3.5.1.	Delineamento experimental para as extrações com scCO ₂ , scCO ₂ +EtOH e etanol pressurizado	52
3.6.	ANÁLISE DOS EXTRATOS DE BORRA DE CAFÉ	53
3.6.1.	Perfil de ácidos graxos	53
3.6.2.	Determinação do teor de compostos fenólicos totais (TFT)	54
3.6.3.	Atividade antioxidante (AA)	55
3.6.4.	Perfil de compostos fenólicos e cafeína	56
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS E DO LEITO DAS EXTRAÇÕES COM scCO ₂ , scCO ₂ +EtOH E ETANOL PRESSURIZADO	57
4.2.	EXTRAÇÃO SOXHLET	58
4.3.	RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO DE BORRA DE CAFÉ USANDO scCO ₂ +ETOH	59
4.4.	CURVAS DE EXTRAÇÃO	63
4.4.1.	Extrações com scCO ₂	63
4.4.2.	Etanol pressurizado	64
4.4.3.	Extrações com scCO ₂ +EtOH	66
4.4.4.	Extração sequencial com scCO ₂ +EtOH	74
4.5.	ANÁLISES DE COMPOSIÇÃO DO ÓLEO	75
4.5.1.	Perfil de ácidos graxos	75
4.5.2.	Teor de compostos fenólicos totais (TFT) e atividade antioxidante (AA)	78
4.5.3.	Perfil de compostos fenólicos e cafeína	81
5.	CONCLUSÕES	85
6.	REFERÊNCIAS	87

1. INTRODUÇÃO

O café ocupa posição de destaque no cenário mundial, sendo a bebida mais consumida depois da água e a segunda comódite mais comercializada depois do petróleo (MATA; MARTINS; CAETANO, 2018). Na safra 2016/17 a produção foi 3,4% maior que a safra anterior alcançando 157,7 milhões de sacas de 60 kg (ICO, 2018). A produção de café, em todos os estágios, gera resíduos que podem causar impacto no meio ambiente caso não sejam corretamente destinados. Entre os subprodutos do café está a borra de café, proveniente principalmente da indústria de café solúvel (MATA; MARTINS; CAETANO, 2018).

Atualmente a borra de café é incinerada ou despejada como resíduo sólido em aterros sanitários (PANUSA et al., 2013). Porém, a borra de café contém grandes quantidades de compostos orgânicos como ácidos graxos, lignina, hemicelulose, lipídios, proteínas, polissacarídeos e polifenóis que podem ser processados para agregar valor a esse resíduo (CAMPOS-VEGA et al., 2015). Estudos da aplicação da borra de café em diversos segmentos têm sido realizados com sucesso, demonstrando a viabilidade da implementação de uma biorrefinaria com borra de café como matéria prima.

Dentre os componentes da borra de café o mais valioso economicamente e facilmente extraível é o óleo de borra de café. O óleo de borra de café pode ser usado para produção de biodiesel tendo em vista o alto rendimento de extração de lipídeos que pode ser alcançado, em torno de 15% (MATA; MARTINS; CAETANO, 2018). Além disso, o óleo da borra de café tem sido estudado devido à presença de compostos que possuem efeitos benéficos à saúde humana, como a prevenção de doenças degenerativas crônicas, câncer e problemas cardiovasculares. Estudos recentes também constatarem atividade antitumoral e antialérgica, correlacionadas à presença de compostos fenólicos como o ácido clorogênico, sendo este e seus derivados os compostos fenólicos mais abundante na borra de café. Devido a sua bioatividade estes compostos têm inúmeras aplicações na indústria alimentícia e farmacêutica. Sendo assim, a extração da borra de café pode ser considerada uma alternativa interessante para obtenção desses compostos (MUSSATTO et al., 2011).

O óleo de borra de café tem sido extraído por técnicas como Soxhlet, extração sólido-líquido com solventes orgânicos, extração assistida por ultrassom, extração

assistida por micro-ondas, extração com fluidos supercríticos e líquidos pressurizados (AHANGARI; SARGOLZAEI, 2013; ANDRADE et al., 2012; EFTHYMIPOULOS et al., 2018; SHANG et al., 2016). No entanto, as leis de proteção ao meio ambiente e o risco à saúde pública vem pressionando as indústrias a buscar alternativas sustentáveis aos processos de extração que reduzam a utilização de solventes orgânicos. Neste cenário a extração com fluido supercrítico e extração com fluido pressurizado tem sido amplamente estudadas.

A extração de componentes de fontes vegetais é a aplicação mais estudada para a extração supercrítica, principalmente no âmbito da valorização de resíduos e subprodutos de processos industriais (BARBOSA et al., 2014; COUTO et al., 2009). Este método utiliza geralmente o dióxido de carbono (CO_2) como solvente, devido à sua baixa temperatura crítica (304,25 K), que proporciona a extração sem a degradação de componentes termossensíveis (BARBOSA et al., 2014; COUTO et al., 2009). O CO_2 também apresenta baixo custo, abundância e segurança durante sua manipulação, sendo que estes fatores contribuem para viabilidade técnica e econômica do processo de extração. Além disso, na extração supercrítica pode-se fazer a adição de co-solventes levando ao aumento na produção de óleo e a redução do tempo de extração (MELO et al., 2014).

A extração com líquidos pressurizados (PLE) é considerada um método de extração verde e eficiente para extração principalmente devido à redução da quantidade de solvente e o curto tempo de operação, em comparação com metodologias usuais (SHANG et al., 2016). Outras vantagens da PLE são o uso de altas temperaturas, as quais promovem altas taxas de difusão de soluto na matriz e a ruptura de interações fortes entre soluto-matriz (OLIVEIRA et al., 2018).

Outra interessante alternativa aos solventes orgânicos é a extração com fluidos expandidos com gás (GXL). O GXL é uma mistura de um gás compressível com um solvente orgânico. A adição de um co-solvente em concentração mais alta na SFE é o que permite trabalhar na região dos GXLs (RODRÍGUES et al., 2016). Os líquidos expandidos com CO_2 (CXLs) são os mais utilizados devido a vantagens operacionais e econômicas do CO_2 . A mistura CXL tem características de gás e líquido, onde o CO_2 melhora a solubilidade da fase solvente e a transferência de massa, enquanto que os solventes orgânicos aumentam a solubilidade de solutos líquidos e sólidos (HERRERO et al., 2017; SIOUGKROU; GALINDO; ADJIMAN,

2014). A utilização de baixas pressões, em comparação com a scCO_2 , e uso de menor quantidade de solvente orgânico, em comparação com a PLE, são as principais vantagens industriais que o GXL apresenta (RODRÍGUES et al., 2016).

Estudos recentes da aplicação de fluidos supercríticos e líquidos pressurizados na obtenção de óleo da borra de café tem mostrado a viabilidade da extração de compostos fenólicos, ácidos graxos e cafeína. Porém, estes trabalhos têm apresentado rendimentos globais de extração e recuperação de compostos fenólicos e ácidos graxos menores que outros métodos de extração a baixa pressão com solventes orgânicos. Desta forma, neste trabalho propõe-se a extração do óleo de borra de café utilizando CXL, em comparação com fluidos supercríticos e líquidos pressurizados, visando a obtenção de rendimentos superiores aos métodos de extração com solventes orgânicos e melhor eficiência na extração de compostos fenólicos e ácidos graxos.

1.1. Objetivos

O objetivo geral é o estudo da extração de óleo de borra de café utilizando $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (CXL), em comparação com scCO_2 e etanol pressurizado, como alternativa aos métodos de extração com solventes orgânicos.

1.1.1. Objetivos específicos

- Realizar extração Soxhlet para determinar o teor total de óleo na borra de café e promover a comparação entre a extração com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ e um método tradicional com solvente orgânico;
- Determinar o rendimento da extração de óleo de borra de café com scCO_2 , $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ e etanol pressurizado, e obter as curvas das cinéticas de extração.
- Avaliar a influência dos parâmetros (temperatura e pressão) na extração com scCO_2 e etanol pressurizado sobre o rendimento da extração;
- Avaliar a influência dos parâmetros (temperatura, pressão, tempo de confinamento, razão mássica de etanol para borra de café e pureza do

etanol (95% e 99,8%)) na extração com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ sobre o rendimento da extração;

- Obter e comparar os perfis de ácidos graxos, teor de compostos fenólicos, atividade antioxidante, perfil de compostos fenólicos e teor de cafeína dos óleos de borra de café provenientes das extrações Soxhlet, scCO_2 , $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ e etanol pressurizado

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, os conceitos fundamentais para realização deste trabalho são aprofundados. É apresentado um panorama da produção e do mercado de café, além de sua importância econômica para o Brasil. São apresentados estudos relevantes demonstrando o uso da borra de café como matéria prima versátil para obtenção dos mais diversos produtos na indústria alimentícia, farmacêutica, cosmética e de combustíveis renováveis, com foco no óleo e sua composição. Além disso, são apresentadas as metodologias de extração Soxhlet, extração com fluido supercrítico, líquido pressurizado e solvente líquido expandido com gás.

2.1. CAFÉ

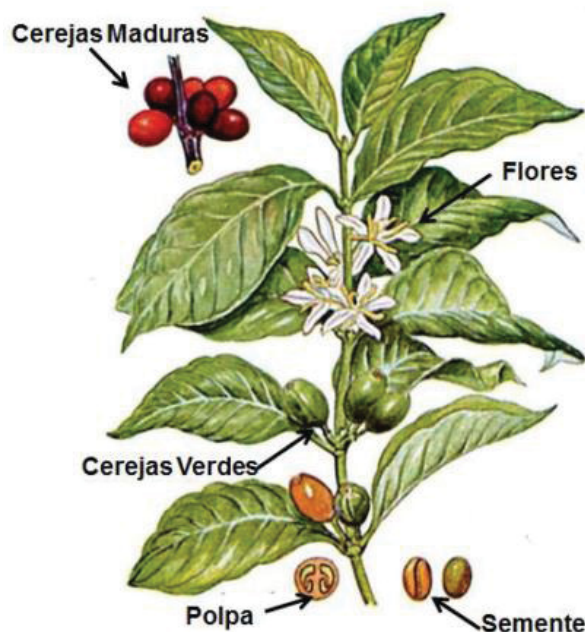
O café é a bebida mais consumida mundialmente depois da água e a segunda commodity mais comercializada mundialmente depois do petróleo (MATA; MARTINS; CAETANO, 2018). Segundo dados da *International Coffee Organization* (ICO) na safra 2016/17, que compreende o período de out/2016 a set/2017, foram produzidas 157,7 milhões de sacas de 60 kg o que representa um aumento de 3,4% em relação à safra anterior. Nesta mesma safra o Brasil que ocupa posição de destaque no mercado de exportação, produziu 55 milhões de sacas de 60 kg, o que corresponde a 34,8% da produção mundial (ICO, 2018).

A planta do café foi introduzida no Brasil em 1727, no estado do Pará, com sementes trazidas da Guiana Francesa. Posteriormente, essa cultura foi se espalhando pelos estados da Bahia, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, São Paulo e Paraná. Por 150 anos o café foi o principal produto brasileiro de exportação. No final da década de 1930 chegou a representar 15% da receita cambial do país. O café contribuiu para a industrialização do Brasil e continua sendo um dos produtos agrícolas mais importantes cultivados no país (GALETI, 2004)

O cafeeiro é do gênero *Coffea*, pertencente à família *Rubiaceae* e subfamília *Cinchonoideae*. Esta planta assume a forma de árvores ou arbustos de folhas perenes, com 1 a 3 metros de altura, suas flores possuem formato de funil e os frutos ou “cerejas” contêm 2 sementes que após processamento são denominadas grãos de café, como pode ser observado na Figura 1 (ORTIZ, 2015). Existem mais de 100 espécies de café, mas apenas os tipos *Coffea arabica* (café arábica) e *Coffea*

canephora (café robusta) são cultivados comercialmente (HERRERA; LAMBOT, 2017).

FIGURA 1 - RAMO DE CAFEIEIRO COM FLORES, FRUTOS VERDES, FRUTOS MADUROS E SEMENTES.



Fonte: Ortiz (2015).

O café arábica, considerando as diferentes variedades e formas de cultivos, representa 65 – 70% da produção mundial. Esta espécie alcança maiores valores de mercado pois possui alta qualidade sensorial e características organolépticas apreciadas. Porém é mais vulnerável a pragas e doenças e contém menor teor de sólidos e cafeína (10 a 12 mg de cafeína/g de café verde) (ALVES et al., 2017; DORSEY; JONES, 2017).

O café robusta, espécie que representa 10 – 25% da produção mundial, tem características organolépticas inferiores ao arábica, porém contém maiores níveis de cafeína (19 a 21 mg de cafeína/g de café verde) e sólidos solúveis. Além disso apresentam alta resistência a doenças como a ferrugem do cafeeiro e à doença do café. Devido ao seu sabor neutro que facilmente aceita o sabor do arábica, essa variedade tem assumido maior interesse dos mercados internacionais. Suas aplicações são essencialmente para aumentar o corpo de bebidas pela formação de *blends* com café arábica e produção de café instantâneo (ALVES et al., 2017; DORSEY; JONES, 2017).

Muitas variedades de café arábica são cultivadas no Brasil, sendo as principais a Catuaí amarelo e vermelho, Mundo Novo e Acaiá. A variedade de café robusta produzida no Brasil é a Conilon (NEVES, 2009). Em 2017 os maiores estados produtores de café foram Minas Gerais com 54,3% da produção nacional, Espírito santo com 19,7%, são Paulo 9,8%, Bahia 7,5%, Rondônia 4,3% e Paraná 2,7% (EMBRAPA, 2018)

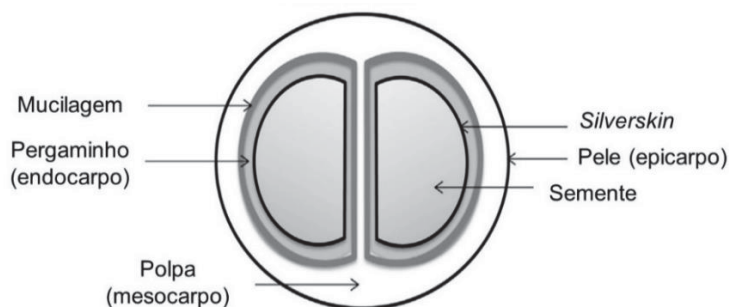
A Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), órgão responsável pelo acompanhamento da safra de café no Brasil desde 2001, divulgou que na safra de 2017 foram produzidos 44,9 milhões de sacas de 60 kg beneficiadas, foram utilizados 2,21 milhões de hectares de área cultivada, sendo 1,87 milhão em produção e 344,9 mil hectares em formação. A apuração dos dados dessa safra apontou que a receita bruta total do café atingiu o montante de 19 bilhões de reais (CONAB, 2017).

2.1.1. Colheita e processamento dos grãos

O fruto do café possui cinco camadas (Figura 2) que precisam ser removidas para obtenção da semente de café. A pele (epicarpo), camada mais externa, é uma camada monocelular coberta com uma substancia cerosa, que pode adquirir coloração avermelhada, amarelada ou rosada quando o fruto está maduro. A polpa (mesocarpo), possui uma camada carnosa e uma camada pectínea de mucilagem quando o fruto está maduro, sendo uma camada fibrosa rica em carboidratos, lipídeos, minerais, taninos, polifenóis e cafeína. O pergaminho (endocarpo) é um fino revestimento de polissacarídeos composto principalmente por α -celulose, hemicelulose, lignina e cinzas. A *silverskin* é um tegumento fino que reveste diretamente duas sementes de formato elíptico. É composta predominantemente por polissacarídeos, especialmente celulose e hemiceluloses, além de monossacarídeos, proteínas, polifenóis e outros compostos (ALVES et al., 2017; PEREIRA et al., 2019).

A primeira das etapas do processamento do café é a colheita que tem início quando aproximadamente 90% dos grãos estão maduros, para garantir a qualidade do café (ZUIM, 2010). Após a colheita, os frutos devem ser processados o mais rápido possível para evitar degradação por fermentação ou proliferação de fungos (PEREIRA et al., 2019).

FIGURA 2 – FRUTO DE CAFÉ.



Fonte: Alves et al. (2017).

Tradicionalmente os frutos de café são processados por via úmida ou seca. No processamento por via úmida, as cerejas são mecanicamente despulpadas por prensagem. Porém, partes consideráveis de polpa permanecem presas ao pergaminho. Estes resíduos mucilaginosos são degradados por fermentação, e os frutos resultantes seguem para secagem. Antes da estocagem, o pergaminho e a *silverskin* são removidos por descasque. Em contraste, no processamento via seca os frutos do café são secos inteiros e todas as camadas são removidas em uma única etapa de descascamento (KLEINWÄCHTER; BYTOF; SELMAR, 2015). Este processo é usado para a maioria do café arábica brasileiro, etíope e haitiano, e para o café robusta na maior parte do mundo (ALVES et al., 2017). Além destes, tem-se o processamento semi-seco que apresenta etapas do processamento seco e úmido, onde os frutos do café são mecanicamente despulpados e submetidos à secagem ao sol. Para todos os processamentos os grãos resultantes devem conter entre 10 a 12% de umidade (PEREIRA et al., 2019).

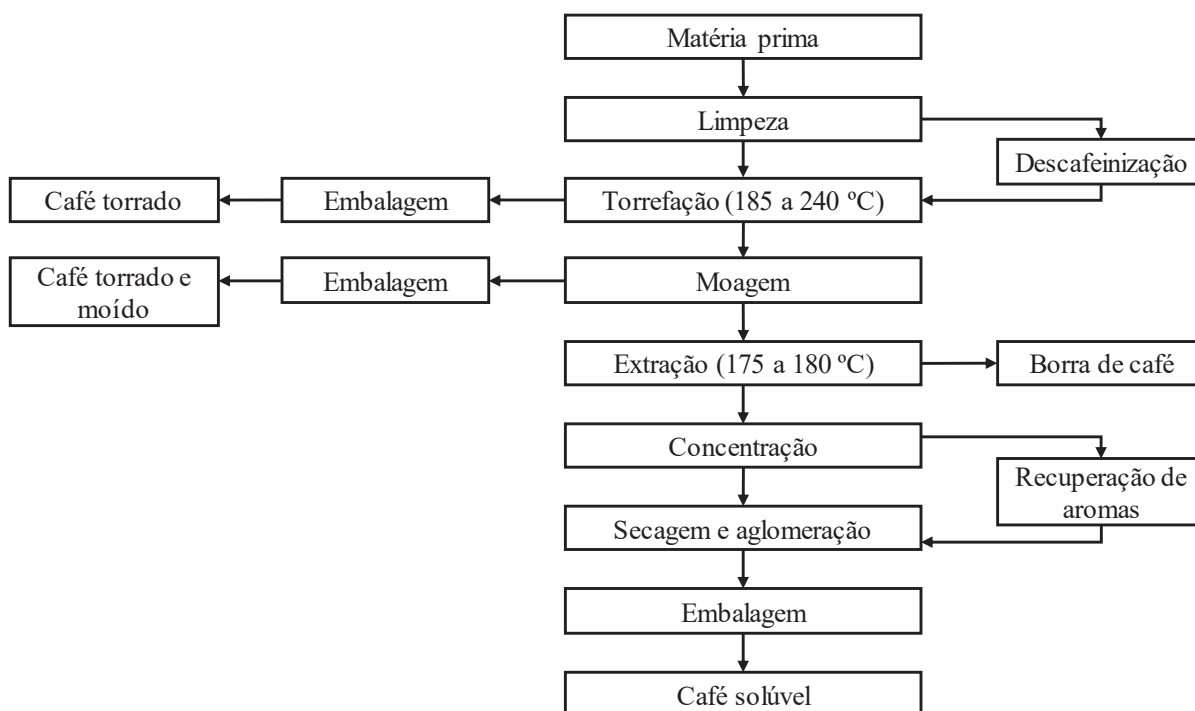
Após o processamento, o café beneficiado ou café verde pode ser armazenado em sacarias utilizando sacos de 60 kg em pilhas ou em silos a granel. O armazenamento deve ser feito de maneira a evitar a deterioração por insetos e microrganismos. Desta forma, a unidade de armazenamento deve proporcionar o controle de temperatura, umidade relativa do ar e luminosidade (ZUIM, 2010)

2.1.2. Produção de café solúvel

A qualidade da bebida de café é influenciada pela espécie (arábica ou robusta), região de cultivo, condições climáticas e método de processamento (via

úmida ou seca). E também pelas condições de torrefação e extração (ORTIZ, 2015). As etapas de transformação do café verde em bebida são apresentadas na Figura 3.

FIGURA 3 – ETAPAS DA OBTENÇÃO DA BEBIDA DE CAFÉ E CAFÉ SOLÚVEL.



Fonte: adaptado de Ortiz (2015).

O café pode ser torrado em vários *blends* e níveis de torragem. Os *blend* são misturas de diferentes tipos de café para obter produtos finais com as características sensoriais de interesse. Por exemplo, para obtenção de cafés de alta qualidade utiliza-se misturas de café arábica, já para a produção de café solúvel ou café comercial pode-se utilizar misturas de café arábica e robusta, ou até mesmo somente robusta. A formação do *blend* é uma etapa de extrema importância na indústria do café, pois determina a qualidade e o preço final do produto (ORTIZ, 2015).

A torrefação não necessita de muito pré-preparo exceto pela escolha dos grãos e limpeza. Este processo é dependente da temperatura e inicia significantes mudanças químicas, tais como perda de massa seca, em forma de CO₂, e pirólise de compostos voláteis. A torrefação determina as características sensoriais do café. A cor dos grãos pode variar com o grau de torrefação e pode ser usado para um sistema de classificação (VARNAM; SUTHERLAND, 1994).

A torrefação é feita em dois estágios, sendo que o primeiro compreende 80% do tempo de torra. No primeiro estágio os grãos verdes perdem água livre (12% aproximadamente), e ganham uma coloração marrom palha. No segundo estágio acontece a pirólise dos grãos e os mesmos desenvolvem aroma e sabor, ganham um rápido endurecimento, emitem uma fumaça oleosa e dilatam. Neste estágio do processo a composição química dos grãos muda rapidamente pois compostos estão sendo degradados e sintetizados. Por isso é necessário o resfriamento abrupto no ponto de torrefação desejado (ZUIM, 2010). A torrefação é realizada entre as temperaturas de aproximadamente 160 e 240 °C por 8 a 20 min (ORTIZ, 2015).

Após a torrefação os grãos passam por um processo de moagem para permitir a extração mais rápida dos solúveis com água quente. A moagem geralmente é grosseira, pois pós muito finos impedem a passagem de extrato na coluna de extração (VARNAM; SUTHERLAND, 1994; ZUIM, 2010).

A extração é realizada de forma a minimizar os efeitos indesejados da temperatura, geralmente é feita em um conjunto de seis percoladores cilíndricos que operam em contra-corrente. As colunas de aço inox são carregadas com pó de café enquanto que o pó já processado (borra e café) é descartado. A água aproximadamente a 180 °C é introduzida no percolador que já passou por várias extrações e segue para próximo. Desta forma água mais quente entra em contato com o pó de café mais extraído e perde calor a medida que flui para outros percoladores, prevenindo o comprometimento da qualidade do café (ZUIM, 2010).

A concentração é realizada para retirar o máximo de água possível, pois o processo de secagem sem uma prévia concentração resulta num café de baixa qualidade, além de ser um processo dispendioso. A concentração por evaporação é a mais comum, porém existe um crescente interesse nos processos de concentração por congelamento como a crio-concentração (ORTIZ, 2015).

A secagem do extrato é feita por atomização em *spray dryer* ou liofilização. No processo de aglomeração o pó é umedecido com vapor de água e desidratado novamente em um secador de leito fluidizado. Outra alternativa é a aglomeração do pó durante a atomização, etapa onde são perdidos compostos voláteis do aroma do café (VARNAM; SUTHERLAND, 1994).

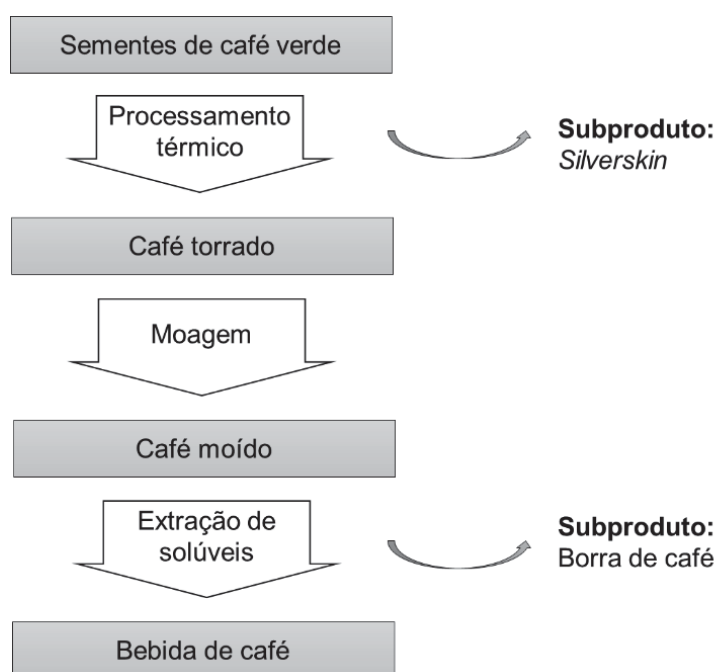
A liofilização é um processo que resulta em um pó de melhor qualidade uma vez que não há perda de compostos voláteis. Neste processo o líquido é congelado e

passa por granulação. Os grânulos são então aquecidos em condições de ultra-vácuo e calor moderado, o que promove a sublimação da água resultando em um pó seco, porém esse é um processo de alto custo. Após esta última secagem o café é embalado e pode ser comercializado (ZUIM, 2010).

2.1.3. Borra de café

Durante o processo de produção de café grandes quantidades de resíduos são gerados, tais como *silverskin* e borra de café, como pode ser observado na Figura 4 (ALVES et al., 2017). A borra de café é um dos resíduos mais expressivos do ciclo produtor de café, sendo que 650 kg de borra são geradas a cada 1 tonelada de café verde (KARMEE, 2018). As indústrias de café solúvel e cafeterias, são responsáveis pela geração de 50% da borra de café, e os outros 50% são gerados domesticamente (MATA; MARTINS; CAETANO, 2018).

FIGURA 4 – PROCESSAMENTO DAS SEMENTES DE CAFÉ VERDE E GERAÇÃO DE SUBPRODUTOS.



Fonte: Adaptado de Alves et al. (2017)

Atualmente, a borra de café não possui valor comercial e por isso é incinerada, gerando gases do efeito estufa, ou despejada como resíduo sólido em aterros sanitários, devido ao alto teor de matéria orgânica e a presença de compostos como

caféina, taninos e polifenóis, os quais podem gerar efeitos negativos caso dispostos sem tratamento adequado (PANUSA et al., 2013). Porém, a borra de café contém grandes quantidades de compostos orgânicos como ácidos graxos, lignina, hemicelulose, lipídios, proteínas, polissacarídeos e polifenóis (Tabela 1) que podem ser processados para agregar valor a esse resíduo (CAMPOS-VEGA et al., 2015). Sendo assim, a borra de café vem sendo estudada como fonte de subprodutos, visando a redução de seu impacto ambiental.

TABELA 1 – CARACTERIZAÇÃO DA BORRA DE CAFÉ.

Parâmetro	Valor
Poder calorífico (MJ/kg)	19,0 - 26,9
Umidade (%)	1,18 - 65,7
Celulose (mg/kg)	8,6 - 15,3
Hemiceluloses (mg/kg)	36,7 ± 5,0
Proteína (mg/kg)	6,7 - 13,7
Lipídeos (mg/kg)	10,0 - 15,0
Açúcares totais (mg/kg)	8,5 ± 1,2
Polifenóis totais (%)	1,5 ± 1
Caféina (%)	0,02 - 0,4526
Cinzas (%)	0,43 - 2,2

Fonte: Adaptado de Mata, Martins e Caetano (2018).

A Tabela 2 mostra alguns subprodutos que podem ser obtidos a partir da borra de café. Devido a quantidade e diversidade de produtos que podem ser obtidos da borra de café, alguns autores tem estudado a viabilidade da implementação de uma biorrefinaria com borra de café como matéria prima. De acordo com Karmee (2018) e Mata et al. (2017), uma biorrefinaria baseada nesse resíduo seria viável por meio do uso combinado de métodos químicos, biotecnológicos e termoquímicos.

TABELA 2 – ESTUDOS DA OBTENÇÃO DE PRODUTOS DE ALTO VALOR AGREGADO A PARTIR DA BORRA DE CAFÉ.

Referência	Processo/Tecnologia	Componente/Extrato	Produto/Aplicação
Couto et al. (2009)	Extração com dióxido de carbono supercrítico e etanol como co-solvente	Extratos lipídicos da borra de café	Biodiesel
Andrade et al. (2011)	Extração com dióxido de carbono supercrítico e etanol como co-solvente. Extração soxhlet. Extração assistida por ultrassom.	Compostos fenólicos e metilxantinas	Extratos com atividade bioativa
Mussatto et al. (2011)	Extração sólido-líquido com metanol	Compostos fenólicos (flavonóides, ácido clorogênico e ácido protocatecuico)	Antioxidantes para aplicação em indústria alimentícia e farmacêutica
Al-Hamamre et al. (2012)	Extração Soxhlet. Transesterificação.	Extrato da borra de café	Produção de ésteres
Zuorro e Lavecchia (2012)	Extração sólido-líquido com etanol	Compostos fenólicos e energia	Extratos com atividade antioxidante e <i>pellets</i>
Abdullah e Koc (2013)	Extração sólido-líquido aprimorada com ultrassom da borra de café com alta umidade	Óleo da borra de café	Produção de biodiesel
Ahangari e Sargolzaei (2013)	Extração com dióxido de carbono supercrítico e etanol como co-solvente. Extração com micro-ondas. Extração assistida por ultrassom. Extração Soxhlet.	Óleo da borra de café	Extratos com atividade antioxidante
Kwon, Yi e Jeon (2013)	Extração Soxhlet. Reação de transesterificação não catalítica. Fermentação da borra com <i>Saccharomyces cerevisiae</i> .	Extrato da borra de café e borra de café livre de óleo	Co-produção de bioetanol e biodiesel
Akgün et al. (2014)	Extração com dióxido de carbono supercrítico	Ácidos graxos, esteróis e tocoferóis	Indústria cosmética, medicinal e alimentícia
Barbosa et al. (2014)	Extração com dióxido de carbono supercrítico puro e com etanol como co-solvente	Óleo de borra de café enriquecido em diterpenos (kahweol, cafestol and 16-O-methylcafestol)	Extratos com atividade fisiológica
Melo et al. (2014)	Modelagem e análise econômica da extração com dióxido de carbono supercrítico	Triacilglicerídeos (óleo da borra de café)	Biorefinaria
Rocha et al. (2014)	Extração sólido-líquido aprimorada com ultrassom. Reação de esterificação também realizada com ultrassom. Hidrólise da borra (livre de óleo) com ácido sulfúrico e fermentação da borra com <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Extrato da borra de café e borra de café livre de óleo	Produção de bioetanol e biodiesel
Döhlert, Weidauer e Enthaler (2015)	Extração Soxhlet. Hidrodesoxigenação catalítica do óleo utilizando polimetil-hidrosiloxano (PMHS) como redutor. Despolimerização, utilizando eterato dietílico de trifluoreto de boro	Triacilglicerídeos (óleo da borra de café)	Produção de biodiesel e silicones
Low, Rahman e Jamaluddin (2015)	Extração com solução de hidróxido de sódio	Taninos	Utilização de taninos de fontes renováveis na substituição de resinas fenólicas derivadas de petróleo
Manna, Bugnone e Banchemo (2015)	Extração supercrítica com dióxido de carbono e etanol como co-solvente	Triacilglicerídeos e polifenóis	Indústria alimentícia
Xu et al. (2015)	Extração subcrítica com água	Compostos fenólicos	Extratos com atividade antioxidante
Benavides, Dorado e Camargo (2016)	Extração supercrítica com dióxido de carbono	Ácidos graxos e compostos voláteis pertencentes a família dos furanos e pirazinas	Uso na indústria farmacêutica e de cosméticos como ingredientes naturais.
Phimsen et al. (2016)	Extração Soxhlet	Triacilglicerídeos (óleo da borra de café)	Produção de diesel com bio-hidrotratamento
Shang et al. (2016)	Otimização da extração com líquido pressurizado usando etanol e água	Compostos fenólicos e cafeína	Fonte natural de antioxidantes
Page, Arruda e Freitas (2017)	Extração Soxhlet usando éter de petróleo e etanol	Lipídeos e compostos voláteis (Terpenos, álcoois, cetonas, aldeídos, tiofenos, tiazóis e benzoxazoles)	Extratos com atividade antioxidante e fator de proteção solar
Park et al. (2018)	Transesterificação solvo-térmica <i>in situ</i>	Borra de café úmida	Produção de biodiesel

Fonte: O autor.

2.2. ÓLEO DA BORRA DE CAFÉ

As sementes de café possuem lipídeos armazenados no tecido do endosperma como reserva de energia para germinação e crescimento pós-germinação (EFTHYMIPOULOS et al., 2018). O óleo é o componente economicamente mais valioso e facilmente extraível da borra de café. A qualidade do óleo de borra de café pode ser melhorada para aplicações na indústria cosmética e farmacêutica, ou para uso como fonte de outros compostos valiosos como cafeína, esteróis, terpenos e tocoferóis (CAMPOS-VEGA et al., 2015). Além disso, existe um crescente interesse para produzir biodiesel do óleo com a borra de café como matéria prima, pois esta é uma prática sustentável para redução de resíduos e obtenção de ácidos graxos a baixo custo (AL-HAMAMRE et al., 2012).

2.2.1. Ácidos graxos para produção de biodiesel

A borra de café possui potencial para produção de biodiesel devido ao seu alto conteúdo de óleo que varia de 12 a 18,3% (AL-HAMAMRE et al., 2012; ANDRADE et al., 2012; COUTO et al., 2009) que pode ser convertido em quantidades similares de biodiesel usando métodos de transesterificação. Isto é significativo em comparação com outras matérias primas de biodiesel, como óleo de colza (37-50%), óleo de palma (20%) e óleo de soja (20%). Além disso o biodiesel de óleo de borra de café possui melhor estabilidade que o biodiesel de outras fontes devido ao seu alto teor de antioxidantes (KONDAMUDI; MOHAPATRA; MISRA, 2008).

O óleo de café é composto principalmente por triacilglicerídeos e pequenas quantidades de diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos e ácidos graxos livres (AGLs), com a porção glicérida representando 80-95% (EFTHYMIPOULOS et al., 2018). Os ácidos graxos dominantes do óleo de borra de café são o linoleico (C18:2), palmítico (C16:0) e oleico (C18:1) cujo comprimento de carbono é adequado à produção de óleo diesel (PHIMSEN et al., 2016). Os valores ácidos do óleo de borra de café variam de 6,50 a 16,59 mg KOH/g óleo, sendo que valores de 118,40 e 40,00 mg KOH/g óleo também foram relatados. Tais diferenças podem ser atribuídas à fonte da matéria prima, à heterogeneidade dos grãos de borra de café e aos diferentes métodos de extração do óleo (LIU et al., 2017).

O óleo de borra de café não pode ser utilizado diretamente para produção de biodiesel devido ao alto teor de ácidos graxos livres (>1%) que reagem com o catalisador para produzir sabão e água por saponificação, inibindo a produção de biodiesel. Por isso o nível de AGL do óleo de borra de café deve ser reduzido para sua utilização na reação de transesterificação (MUEANMAS et al., 2018). Muenmas et al. (2018) avaliaram a otimização de uma reação de esterificação do óleo de borra de café usando metanol (MeOH) e ácido sulfúrico como catalisador para reduzir a concentração de ácidos graxos livres (AGL). O maior rendimento de 15,47% de óleo foi obtido com n-hexano por extração sólido-líquido. O melhor resultado para a remoção de ácidos graxos foi de 95,06% na razão molar 9:1 MeOH / FFA, 11,7% em peso de concentração de catalisador de ácido sulfúrico, a 65 °C e 97,2 min de reação.

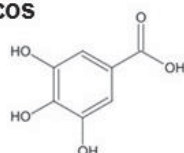
A esterificação ácida seguida de transesterificação alcalina, é geralmente realizada para uma matéria-prima de biodiesel de alto valor ácido (maior que 2 mg KOH/g óleo) (LIU et al., 2017). Porém as três etapas de processamento (extração, esterificação e transesterificação) para produção de biodiesel podem ser custosas. Por isso Liu et al. (2017) propuseram a transesterificação direta ou transesterificação em *situ*, onde as etapas de extração, esterificação e transesterificação são combinadas em um único processo. Estes autores alcançaram 98,61% de óleo de café convertido em biodiesel. Os dados da produção de biodiesel do óleo de borra de café são empolgantes. Considerando a safra de 2017, onde aproximadamente 9,5 milhões de toneladas ano de café foram produzidos, 650 kg de borra são geradas por tonelada de café verde, assumindo um conteúdo de óleo médio de 15,15% e 97,70% de óleo convertido em biodiesel, a produção poderia ser de aproximadamente 0,93 milhões de toneladas de biodiesel por ano.

Além da produção de biodiesel uma interessante alternativa para melhor aproveitamento da borra de café é a co-produção de bioetanol e biodiesel. A conversão direta da borra em bioetanol não é recomendada por Kwon et al. (2013) devido ao lento comportamento de sacarificação enzimática da *Saccharomyces cerevisiae* na presença de triglicerídeos e ácidos graxos livres. No estudo de Kwon et al. (2013) a extração dos lipídeos por extração Soxhlet foi utilizada como pré-tratamento para a borra. Os extratos lipídicos obtidos foram utilizados para produção de ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos através de reação não catalítica de transesterificação de biodiesel. E a borra de café resultante da extração foi utilizada

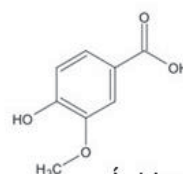
O grupo de compostos fenólicos consiste em um grande número de compostos estruturalmente diferentes, incluindo configurações simples e complexas, em que pelo menos um anel aromático está presente em sua estrutura. E neste anel aromático, um ou mais átomos de hidrogênio são substituídos pelo grupo hidroxila (PEREIRA; MEIRELES, 2010). Os compostos fenólicos se dividem entre polifenóis (flavonoides e taninos), ácidos fenólicos (ácidos hidroxibenzóicos e ácidos hidroxicinâmicos) e outros, apresentados na Figura 6 (MANOUSHI; SARAKATSIANOS; SAMANIDOU, 2019).

FIGURA 6 – ESTRUTURA QUÍMICA DE ALGUNS COMPOSTOS FENÓLICOS COMUMENTE ENCONTRADOS NO CAFÉ E SEUS RESÍDUOS.

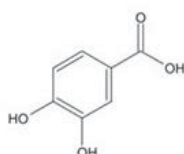
Ácidos hidroxibenzóicos



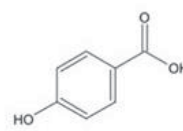
Ácido gálico



Ácido vanílico

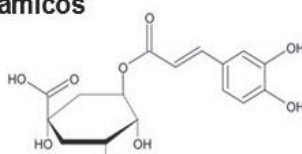


Ácido protocatecuico

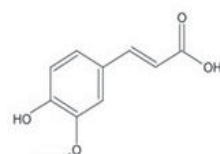


Ácido p-hidroxibenzóico

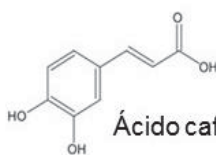
Ácidos hidroxicinâmicos



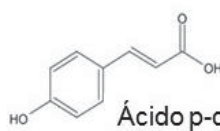
Ácido clorogênico



Ácido ferúlico

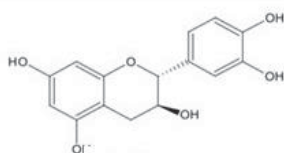


Ácido caféico

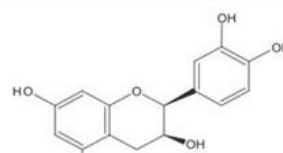


Ácido p-coumárico

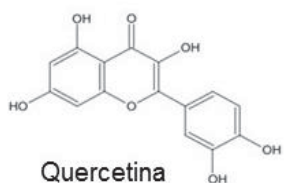
Flavonoides



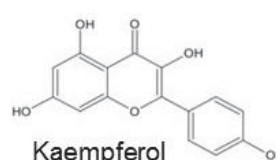
Catequina



Epicatequina



Quercetina



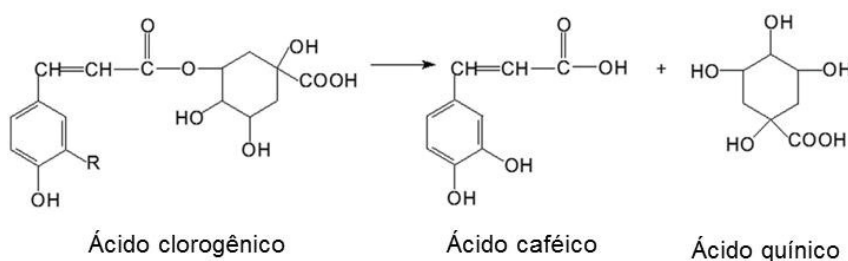
Kaempferol

Fonte: Adaptado Mussatto (2014).

Existem mais de 8000 polifenóis naturais identificados em plantas e alimentos vegetais. O café é uma rica fonte de compostos fenólicos, tais como cafeína, ácido clorogênico (compreendendo diferentes grupos de compostos e isômeros relacionados, como os ácidos cafeoilquínicos, feruloilquínicos, ácidos p-coumaroilquínicos, entre outros), ácido caféico, ácido cumárico, proto ácido catecólico, ácido ferúlico, ácido vanílico, ácido gálico, vanilina, flavonóides (como kaempferol, quercetina, catequina, epicatequina e etc), e muitos outros, como mostrado na Figura 6. No entanto, a concentração desses compostos na borra de café pode ter variações significativas de acordo com o tipo de café e o grau de torrefação, bem como com o procedimento e as condições usadas para a fabricação do café (MUSSATTO, 2014).

No processo de torrefação, os compostos fenólicos são decompostos em compostos voláteis menores, dióxido de carbono e materiais poliméricos. Esses compostos conferem características sensoriais distintas aos produtos, como aroma de especiarias, fumaça, madeira queimada, gosto amargo e sensação de adstringência. Os principais compostos fenólicos encontrados no café são os ácidos clorogênicos, correspondendo a até 12% da matéria seca dos grãos de café verde. Os ácidos clorogênicos apresentam atividade antioxidante contra os radicais que danificam o DNA e a oxidação do ácido linoleico. Estima-se que a ingestão diária de ácidos clorogênicos por bebedores de café seja de 0,5 a 1,0 g, enquanto os abstinentes ingerem tipicamente ≤ 100 mg/dia. Durante a torrefação, os ácidos clorogênicos são degradados para formação de ácido quínico e caféico (Figura 7) (ROSTAGNO et al., 2014).

FIGURA 7 – ESTRUTURA QUÍMICA DO ÁCIDO CLOROGÊNICO E SEUS PRINCIPAIS DERIVADOS.



Derivados	R
Ácido 5-cafeoilquínico	OH
Ácido feruloylquinico	OCH ₃
Ácido 5p-coumaroilquínico	H

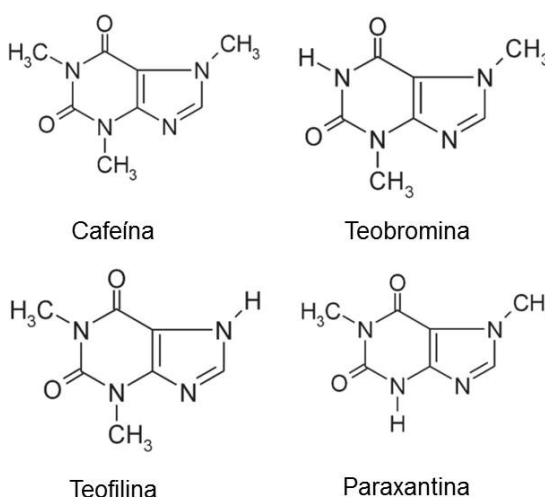
Fonte: Adaptado Rostagno et al. (2014).

Os estudos dos compostos fenólicos do óleo de borra de café constataram efeitos benéficos à saúde humana, como a proteção contra doenças degenerativas crônicas (catarata, degeneração macular, doenças neurodegenerativas e diabetes mellitus) e outras bioatividades, tais como atividade anti-bacteriana, antiviral, anti-inflamatória, anti-carcinogênica e anti-alérgica (AL-DHABI; PONMURUGAN; MARAN JEGANATHAN, 2017; BALLESTEROS et al., 2017; BARBOSA et al., 2014; PAGE; ARRUDA; FREITAS, 2017). Devido à estas importantes biofuncionalidades, os compostos fenólicos encontraram inúmeras aplicações em áreas alimentícias e farmacêuticas. A extração de compostos fenólicos da borra de café pode ser considerada uma alternativa interessante para obtenção desses compostos a partir de uma matéria-prima de baixo custo, agregando valor a este subproduto.

2.2.3. Cafeína

A cafeína (mateína, quarantina) é o principal ingrediente ativo do café e também uma das drogas e substâncias psicoativas mais ingeridas no mundo. A cafeína (1,3,7-tri-metilxantina) pertencente às metilxantinas, geralmente é encontrada em conjunto com baixas concentrações de derivados da xantina: teofilina, teobromina e paraxantina (Figura 8) (BURDAN, 2014).

FIGURA 8 – ESTRUTURA QUÍMICA DA CAFEÍNA E OUTRAS METILXANTINAS NATURAIS.



Fonte: Burdan (2014).

A cafeína é a principal metilxantina da borra do café, representando de 1 a 2% da matéria seca. Alguns estudos da recuperação deste composto obtiveram

teores de 0,96 a 11,5 mg/g de borra de café (ALVES et al., 2017). A cafeína é o composto mais estudado do café devido aos seus efeitos psicoativos e à promoção do metabolismo energético (PANUSA et al., 2013). Além disso, seu consumo é associado com melhora no desempenho cognitivo, prevenção da doença de Alzheimer e proteção contra doença de Parkinson (KIM; LEE, 2014).

2.3. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO

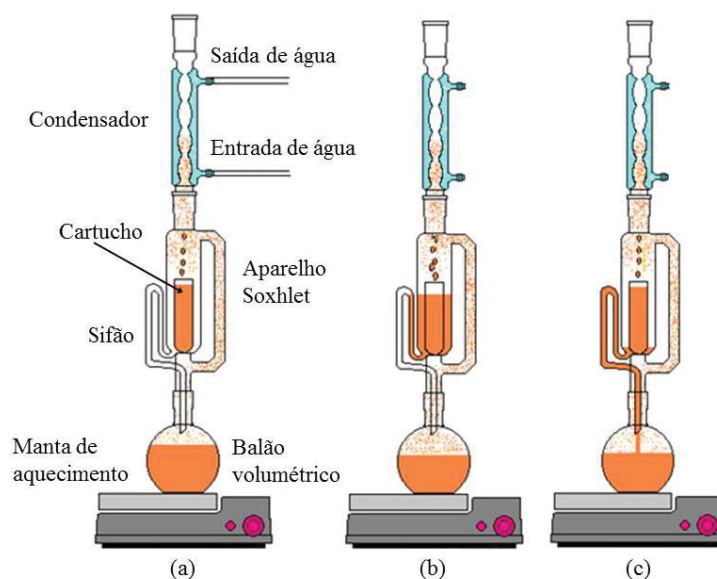
A extração do óleo de borra de café tem sido realizada por diferentes técnicas. Extração assistida por micro-ondas, extração assistida por ultrassom, extração sólido-líquido com solventes orgânicos, extração com fluidos supercríticos e extração com líquidos pressurizados são algumas das metodologias aplicadas (AL-DHABI; PONMURUGAN; MARAN JEGANATHAN, 2017; MUSSATTO et al., 2011).

A extração de óleos geralmente é realizada usando solventes orgânicos, porém devido ao aumento de leis de proteção ao meio ambiente, as empresas de extração tem buscado formas de extração alternativas utilizando solventes sustentáveis (AHANGARI; SARGOLZAEI, 2013). Para tornar um processo mais sustentável um solvente deve: (i) realizar mais de uma função; (ii) aumentar a qualidade do produto; (iii) reduzir o número de etapas de síntese; e (iv) melhorar a separação dos produtos (CLARKE et al., 2018). Neste cenário, as extrações com fluidos supercríticos (SFE), líquidos pressurizados (PLE) e extração com líquidos expandidos com gás (GXL) têm sido estudadas como métodos alternativos as extrações tradicionais com solventes orgânicos, como por exemplo o Soxhlet.

2.3.1. Extração Soxhlet

O aparelho Soxhlet para extração de lipídeos de matrizes vegetais foi idealizado por Franz von Soxhlet em 1879. Este método de extração promove a exaustão da matéria prima devido a passagem intermitente de um grande volume de solvente pela amostra. Como mostrado na Figura 9, o processo consiste em: (a) o cartucho com a amostra é posicionado no aparelho Soxhlet e o solvente é adicionado ao balão; (b) e devido ao aquecimento constante o solvente passa a fase gasosa e é condensado; (c) quando o solvente alcança o nível do sifão o mesmo é recirculado para o balão e o processo se reinicia (BRUM; ARRUDA; REGITANO-D'ARCE, 2009).

FIGURA 9 – APARATO SOXHLET NAS DIFERENTES ETAPAS DA EXTRAÇÃO.



Fonte: Adaptado de Melo (2018).

O rendimento nessa extração é uma função direta das características físico-químicas do solvente escolhido e do tempo de extração (CAMPOS-VEGA et al., 2015). Devido a sua efetiva recuperação e pureza dos extratos, a extração Soxhlet é a metodologia oficial indicada pela American Oil Chemists' Society (AOCS) para determinação de lipídeos em matrizes vegetais. Porém, esta extração quando comparada com outras metodologias possui como desvantagens o longo tempo de extração, alta temperatura que pode degradar compostos termo sensíveis, e o uso de grandes volumes de solventes orgânicos (ORTIZ, 2015).

2.3.2. Extração com fluido supercrítico (SFE)

A extração de compostos de fontes naturais é a aplicação mais estudada para a extração com fluido supercrítico (SFE – *Supercritical Fluid Extraction*). Principalmente devido as suas vantagens sobre as técnicas tradicionais de extração, tais como a variação da seletividade do solvente, a eliminação de solventes orgânicos e do elevado custo de pós-processamento para eliminação de poluentes orgânicos das amostras (REVERCHON; MARCO, 2006).

Um fluido supercrítico (FSC) é qualquer substância que esteja acima da pressão e temperatura de seu ponto crítico. A pressão crítica (P_c) é a pressão mais elevada onde um líquido pode ser transformado em gás pelo aumento da temperatura.

A temperatura crítica (T_c) é a maior temperatura onde um líquido pode ser convertido em gás pelo aumento da pressão. Na condição supercrítica a substância assume uma única fase com propriedades intermediárias de líquido (solvatação, densidade) e de gás (difusividade) (ANDRADE, 2011; CORREA, 2016)

O dióxido de carbono (CO_2) é o solvente mais utilizado na extração supercrítica devido a algumas razões práticas. Além de possuir baixa pressão (7,4 MPa) e temperatura (32 °C) supercrítica, o CO_2 é relativamente não tóxico, não inflamável, disponível em alta pureza, baixo custo e facilmente removível dos extratos. Na condição supercrítica o CO_2 é mais adequado para compostos lipofílicos (POURMORTAZAVI; HAJIMIRSADEGHI, 2007). Outra característica dos processos com dióxido de carbono supercrítico (scCO_2) é a operação em temperaturas moderadas devido à sua baixa temperatura crítica, o que garante a integridade dos compostos termossensíveis no extrato (BARBOSA et al., 2014). A principal desvantagem do CO_2 é a sua apolaridade que dificulta a extração de analitos polares (POURMORTAZAVI; HAJIMIRSADEGHI, 2007). Além do tipo de solvente utilizado na SFE o sucesso da extração depende do ajuste das condições experimentais para promover a extração do composto de interesse (PEREIRA; MEIRELES, 2010).

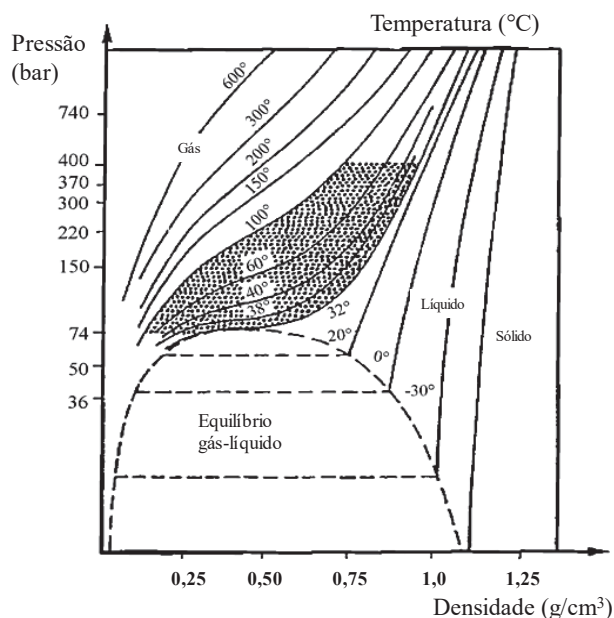
A pressão do fluido extrator é o parâmetro que mais influencia a eficiência da extração supercrítica. A elevação da pressão em uma temperatura fixa resulta no aumento da densidade do fluido (Figura 10), o que significa um aumento na solubilidade dos solutos (AHANGARI; SARGOLZAEI, 2013; COUTO et al., 2009).

O efeito da temperatura é contrário ao da pressão. Com o aumento da temperatura tem-se a diminuição da densidade do fluido supercrítico (ANDRADE et al., 2012). Este efeito se torna mais pronunciado quando a compressibilidade do fluido aumenta. A temperatura também influencia a volatilidade do soluto. Desta forma, o efeito da temperatura é difícil de prever uma vez que depende das características da amostra. No caso do CO_2 , para um soluto não volátil o aumento da temperatura poderia provocar uma baixa recuperação na extração, devido a diminuição da solubilidade. Por outro lado, para um soluto volátil, tem-se a competição entre a solubilidade no CO_2 , que diminui com o aumento da temperatura, e a pressão de vapor, que aumenta com o aumento da temperatura (POURMORTAZAVI; HAJIMIRSADEGHI, 2007).

Mesmo em altas densidades o CO_2 possui um limite para dissolver compostos altamente polares. A adição de co-solvente ao processo de extração supercrítica é

uma alternativa para aumentar a solubilidade do soluto e consequentemente a recuperação do composto de interesse, bem como o rendimento global da extração (AHANGARI; SARGOLZAEI, 2013; AL-HAMAMRE et al., 2012; ANDRADE et al., 2012; COUTO et al., 2009). Tais efeitos devem-se principalmente ao inchamento da matriz facilitando o contato entre soluto e solvente e ao aumento de polaridade do solvente devido a adição de co-solvente. O metanol é o co-solvente mais comum, porém este é um solvente tóxico. Outra opção é o etanol, que vem sendo utilizado como co-solvente em extrações de compostos bioativos devido a sua baixa toxicidade (PEREIRA; MEIRELES, 2010).

FIGURA 10 – DIAGRAMA DE PRESSÃO POR DENSIDADE DO DIÓXIDO DE CARBONO. A ÁREA SOMBREADA CORRESPONDE AO DOMÍNIO EXPERIMENTAL EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA E CROMATOGRAFIA.

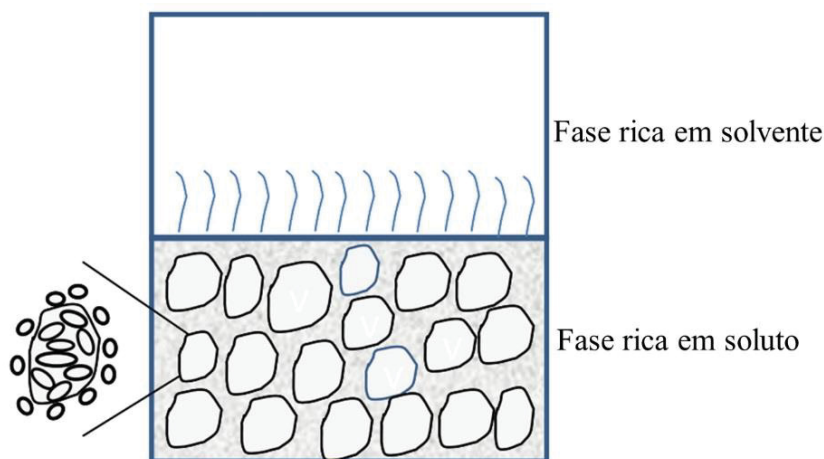


Fonte: Pourmortazavi et al. (2007).

Em um substrato sólido, o soluto está localizado dentro das células ou numa estrutura específica. Na extração supercrítica o fenômeno de transferência de massa entre as fases rica em solvente e soluto, representadas na Figura 11, pode ser descrito nas seguintes etapas: i) o substrato absorve o solvente supercrítico, promovendo a dilatação das estruturas celulares. Esta etapa facilita fluxo do solvente por meio da redução da resistência a transferência de massa; ii) ao mesmo tempo, os compostos solúveis são dissolvidos pelo solvente; iii) os compostos solubilizados são transferidos

por difusão para a superfície do sólido; e iv) os compostos são então transportados pelos solventes e então removidos do extrator (PEREIRA; MEIRELES, 2010).

FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE UMA CÉLULA VEGETAL.



Fonte: Pereira et al. (2010).

O rendimento global da extração é definido como a máxima quantidade de soluto que pode ser extraída de um substrato sólido específico em uma dada temperatura e pressão. Este parâmetro do processo está intimamente ligado à solubilidade do soluto no fluido supercrítico. Por isso as isotermas do rendimento global geralmente são utilizadas para analisar os efeitos da temperatura e pressão na extração. Sendo que esta análise também pode ser realizada com base em um componente específico (CORREA, 2016).

Couto et al. (2009) estudaram a viabilidade da extração supercrítica da borra de café expresso para obtenção de extratos lipídicos visando a produção de biodiesel. A extração supercrítica se mostrou eficiente na extração de óleo de borra de café apenas em altas pressões (25 a 30 MPa), com rendimento de 15% de óleo utilizando CO_2 supercrítico (scCO_2) com 3 h de extração. Os principais ácidos graxos encontrados foram o palmítico e linoleico, ambos com 35% em massa do total de ácidos graxos. Com a adição de etanol como co-solvente os autores obtiveram até 6,5% a mais de óleo que a mesma condição com scCO_2 .

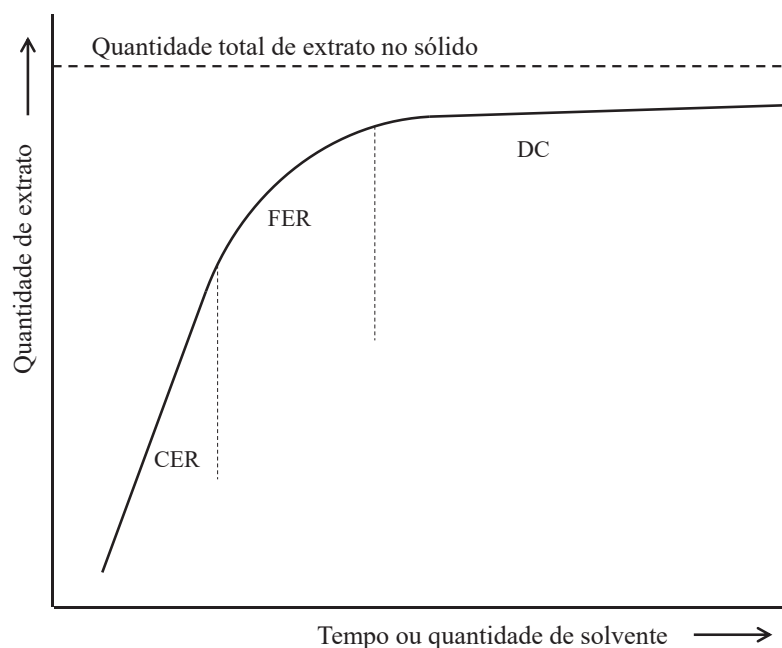
Andrade et al. (2011) avaliaram a obtenção de extratos bioativos da borra de café e da casca de café utilizando a extração supercrítica com scCO_2 e etanol como co-solvente. Para avaliar a extração supercrítica em termos de rendimento, composição e atividade antioxidante, foram realizadas extração assistida por

ultrassom (EAU) e Soxhlet (SOX) com diferentes solventes orgânicos. Os rendimentos globais para a extração da borra e da casca de café obtidos na EAU ($12,2 \pm 0,5$) e SOX ($15 \pm 2\%$) utilizando etanol, foram maiores que os rendimentos obtidos com SFE mesmo com a adição de etanol como co-solvente. Além disso, a extração SFE foi realizada em 2,5 h enquanto a extração EAU foi realizada em 2 h. Os extratos obtidos por SFE apresentaram atividade antioxidante satisfatória, sendo que a melhor foi $275 \mu\text{MTEAC g}_{\text{extrato}}^{-1}$ na condição de 50°C e 10 MPa. O ácido clorogênico foi o composto fenólico encontrado em maior quantidade nesta matriz. Outros compostos fenólicos tais como o ácido gálico, p-hidroxibenzóico, protocético, vanílico e tânico também foram encontrados em menor quantidade. Os autores também detectaram cafeína em todas as amostras, exceto as obtidas por acetato de etila.

Ahangari e Sargolzaei (2013) realizaram a extração de lipídeos da borra de café utilizando a extração assistida por ultrassom, extração com micro-ondas e supercrítica utilizando scCO_2 com n-hexano, água e etanol como co-solventes. A comparação entre os métodos de extração foi realizada por meio dos perfis de ácidos graxos dos extratos. Com a utilização de scCO_2 e co-solvente foram obtidas altas recuperações de óleo de borra de café (82,63 a 98,14%), porém a maior recuperação de 100% foi obtida com n-hexano em Soxhlet (16,7% de rendimento). Os autores não observaram variações significativas nas composições de ácidos graxos entre os óleos extraídos por solventes orgânicos a baixa pressão. Porém, foi constatado diferenças significativas entre as composições de ácidos graxos nas diferentes condições experimentais (temperatura, pressão e co-solvente) da extração supercrítica. Os principais ácidos graxos encontrados foram o linoleico e palmítico, resultado em acordo com Couto et al. (2009).

Uma melhor compreensão do processo de extração com fluido supercrítico pode ser obtida através da análise dos fenômenos que envolvem a cinética do processo. A representação da cinética é feita através da construção de curvas de extração, como apresentado na Figura 12. A construção das curvas de extração é realizada pela quantificação de extrato bruto durante o fluxo contínuo do solvente. A matriz sólida geralmente forma um leito fixo dentro do extrator por onde o solvente passa extraindo os compostos. Desta forma, a curva de extração global é constituída pelo total de extrato em função do tempo ou quantidade de solvente consumido (CORREA, 2016).

FIGURA 12 – CURVA DE EXTRAÇÃO COM SUAS ETAPAS.



Fonte: Adaptado Correa (2016).

A partir da curva de extração é possível identificar as três etapas e os mecanismos dominantes de transferência de massa na extração supercrítica, como observado na FIGURA 7 (ANDRADE, 2011; CORREA, 2016; CZAİKOSKI, 2014).

1. Etapa com taxa de extração constante (CER – *Constant Extraction Rate*): esta etapa caracteriza-se graficamente por uma reta, onde a maior parte solúvel do extrato é recuperada. A superfície da partícula está envolta em uma camada de soluto, que é denominado “soluto de fácil acesso”. A transferência de massa é predominantemente por convecção. Esta etapa representa cerca de 50% do rendimento total da extração.
2. Etapa com taxa decrescente de extração (FER – *Falling Extraction Rate*): a camada de soluto que envolvem a célula começa a adquirir falhas, dando início à difusão do soluto no interior da partícula. A transferência de massa por convecção e difusão são ambas importantes nessa etapa, onde o rendimento atinge aproximadamente 70% do seu total.
3. Etapa difusional (DC – *Diffusion Controlled*): a camada externa de soluto que recobria a partícula praticamente desaparece. O processo de extração acontece predominantemente pela difusão do solvente para o interior da partícula e pela difusão do extrato-solvente para a superfície da partícula.

As curvas da cinética de extração podem ser utilizadas para determinar os parâmetros de processo, como tempo de extração, caracterizar as etapas da extração e determinar a solubilidade. E também na modelagem da transferência de massa do sistema (CZAIKOSKI, 2014).

2.3.3. Extração com líquidos pressurizados (PLE)

A extração com líquidos pressurizados (PLE – *Pressurized Liquid Extraction*) é considerada um método de extração verde e eficiente para extração principalmente devido à redução da quantidade de solvente e o curto tempo de operação (SHANG et al., 2016). Outras vantagens da PLE são o uso de altas temperaturas, as quais promovem altas taxas de difusão de soluto na matriz e a ruptura de interações fortes entre soluto-matriz. Além disso, a polaridade do solvente pode ser escolhida dentre uma grande variedade, de acordo com a matriz usada e o tipo de soluto a ser extraído (OLIVEIRA et al., 2018).

Na extração PLE o solvente é mantido na temperatura abaixo de sua temperatura de ebulição enquanto é aplicada uma pressão suficiente para manter o solvente no estado líquido (BALVARDI et al., 2015). A temperatura influencia a viscosidade e diminui a tensão superficial, permitindo a penetração do solvente na matriz vegetal. O uso de altas pressões facilita a extração de compostos retidos nos poros da matriz, pois a pressão força a penetração do solvente em regiões da matriz que não seriam possíveis com o uso de pressão atmosférica (RODRIGUES; CARDOZO-FILHO; SILVA, 2017).

Parâmetros como difusividade, porosidade do leito fixo, parâmetros do processo de extração e propriedades físico-químicas do solvente usado na extração com líquidos pressurizados podem influenciar diretamente no rendimento global da extração e na atividade antioxidante dos extratos (OLIVEIRA et al., 2018). Além disso, pesquisadores descobriram que a solubilidade de produtos químicos, principalmente polifenóis é aumentada em PLE. Outras vantagens são: a recuperação de grandes quantidades de polifenóis em temperaturas elevadas; economia de energia, pois o calor sensível de um líquido é menor que o calor de vaporização e consequentemente, menos calor é requerido para aumentar a temperatura do que para produzir vapor; processo ecologicamente correto, devido a utilização de solventes não tóxicos como água e álcoois aquosos.

Shang et al. (2016) otimizaram a extração de óleo de borra de café usando extração com líquido pressurizado (PLE) com água e etanol, em termos de teor de compostos fenólicos totais (TFT) e recuperação de cafeína. As condições experimentais avaliadas foram pressão (3,5 - 17,2 MPa), temperatura (80 a 195 °C), tempo de extração estática (5 a 20 min), concentração de solvente etanol (25 - 75%), peso da amostra (0,5 - 2,5 g), tipos de amostra (Brasil, Colômbia, Panamá, Tanzânia, Kona havaiana, Indonésia Mandheling, Quênia, Etiópia, Etiópia Yirgacheffe e Uganda Robusta). Os parâmetros mais influentes na otimização para recuperação de TP e cafeína foram temperatura e peso da amostra. A melhor condição foi 195 °C e 0,8 g de amostra do Brasil, onde o TFT foi 22,91 mgGAE/g e o conteúdo de cafeína foi 9,66 mg/g.

2.3.4. Extração com líquidos expandidos com gás (GXL)

Uma interessante classe de solventes verdes para extração são os líquidos expandidos com gás (GXLs – *Gas-expanded liquids*). Segundo Jessop e Subramaniam (2007) um GXL é uma mistura de um gás compressível com um solvente orgânico. Por motivos econômicos e de segurança os líquidos expandidos com CO₂ (CXLs) são os mais utilizados. Essa combinação produz um solvente com características de gás e líquido, onde o CO₂ melhora a solubilidade do gás e a transferência de massa, enquanto que os solventes orgânicos aumentam a solubilidade de solutos líquidos e sólidos (HERRERO et al., 2017; SIOUGKROU; GALINDO; ADJIMAN, 2014). As principais vantagens industriais que o GXL apresenta são: a operação em baixas pressões (em comparação com a scCO₂) e uso de menor quantidade de solvente (em comparação com a PLE) (RODRÍGUES et al., 2016).

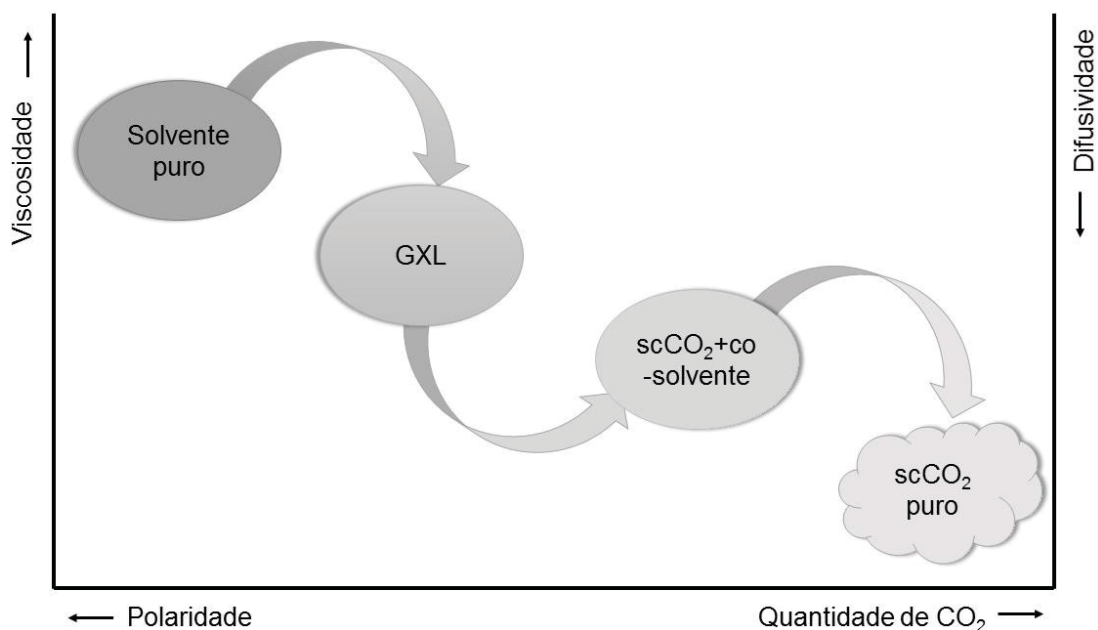
Um CXL é formado quando CO₂ é dissolvido num solvente orgânico, causando a expansão volumétrica da fase líquida. Como os líquidos não expandem de forma igual na presença de CO₂, Jessop e Subramaniam (2007) apresentaram uma classificação onde os mesmos são divididos em três classes I, II e III.

A classe I possui solventes como a água que possui capacidade insuficiente para dissolver CO₂. Esses líquidos não se expandem significativamente e suas propriedades não são alteradas, exceto a acidez. Os solventes da Classe II dissolvem grandes quantidades de CO₂, tem grandes expansões e conseqüentemente, quase todas suas propriedades passam por mudanças físicas. Os líquidos dessa classe são

o metanol, hexano e a maioria dos solventes orgânicos tradicionais. Os solventes líquidos da classe III tais como líquidos iônicos, polímeros líquidos e petróleo bruto, dissolvem apenas quantidades moderadas de CO₂ resultando em expansões moderadas de volume. Desta forma, somente algumas propriedades, como a viscosidade, mudam significativamente, enquanto que a polaridade não é alterada.

Os CXLs possuem propriedades intermediárias entre FSCs e solventes orgânicos, e suas propriedades podem ser controladas alterando-se as condições de pressão e temperatura, ou a quantidade de gás no sistema (CLARKE et al., 2018). De modo geral, o CXL pode ser considerado um tipo de solvente comutável (*switchable solvent*) e pode ser encontrado a meio caminho entre líquidos pressurizados e CO₂ comprimido pelo aumento da quantidade de CO₂, como mostra a Figura 13 (HERRERO et al., 2017). Ou seja, o uso de um co-solvente em concentração mais alta é o que permite trabalhar na região de líquidos expandidos com gás (GXLs) (RODRÍGUES et al., 2016).

FIGURA 13 – USO DE DIÓXIDO DE CARBONO COMO MODIFICADOR DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DO SISTEMA CXL.



Fonte: Adaptado Herrero et al. (2017).

Rodríguez et al. (2016) desenvolveu um processamento de três etapas para obter diferentes frações da *Moringa oleifera* usando dióxido de carbono supercrítico (scCO₂), etanol expandido com dióxido de carbono (CXE) e extração com água quente

pressurizada (PHWE). Os autores mostraram que, mesmo usando 50% de etanol, o rendimento da extração era duas vezes maior do que com o uso de scCO_2 . Os solventes verdes e sustentáveis permitiram a recuperação de uma ampla gama de compostos bioativos (álcoois, ácidos graxos, ácidos fenólicos, flavonóides) das folhas da *Moringa oleifera* em comparação aos sistemas convencionais de extração, como extrações de maceração, percolação, espremedura, decocção e Soxhlet. Não foi encontrado na literatura estudos da obtenção de extratos da borra de café utilizando como solvente a classe dos líquidos expandidos com gás.

2.4. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A revisão da literatura demonstrou a importância do café para economia brasileira desde o início de seu cultivo no século XVIII. Como maior produtor e grande consumidor deste produto o país é responsável pela geração de grandes quantidades de resíduos oriundos de seu processamento. Dentre os resíduos do café a borra se destaca por possuir em sua composição química componentes de aplicação em indústrias alimentícias, farmacêuticas, de cosméticos e combustíveis renováveis alternativos, como etanol e biodiesel.

Estudos da viabilidade da aplicação de borra de café para produção de diversos produtos foram realizados nos últimos anos. Devido à diversidade de produtos que podem ser obtidos e às grandes quantidades de borra que são produzidas anualmente alguns autores defendem a criação de biorefinarias baseadas neste resíduo (CAMPOS-VEGA et al., 2015; KARMEE, 2018; MATA; MARTINS; CAETANO, 2018; PESHEV et al., 2017).

O óleo de borra de café é o componente de maior valor da borra de café e o mais facilmente extraível. As metodologias usuais de extração geralmente utilizam grandes quantidades de solventes orgânicos e são processadas durante longos períodos de tempo. Tendo em vista que dentro da indústria de processos existe a crescente exigência pelo desenvolvimento de novos processos em conformidade com a leis de proteção ao meio ambiente, além da pressão social por produtos mais benéficos à saúde humana. A extração com solventes sustentáveis vem sendo estudada como alternativa as metodologias usuais de extração.

A extração de óleo de borra de café foi realizada por diferentes métodos de extração a baixa pressão e alguns autores também estudaram a extração supercrítica

usando CO₂ puro e com co-solventes e etanol pressurizado. Porém na extração supercrítica foram utilizadas altas pressões, elevados tempos de extração e os rendimentos obtidos foram inferiores aos métodos de extração convencionais com solventes orgânicos, sugerindo que ainda existe a necessidade da obtenção de melhores parâmetros e otimização para a extração por este processo. Foram encontrados poucos estudos da extração de óleo de borra de café com etanol pressurizado. Porém, além de utilizar altas temperaturas essa metodologia utiliza grandes volumes de solvente. Não foi encontrado na literatura estudos sobre a utilização de líquidos expandidos com gás para obtenção de extratos de borra de café. Sendo assim, este trabalho propõe o estudo aprofundado da influência dos parâmetros da extração com scCO₂+EtOH (CXL) e a comparação do CXL com outros solventes verdes como scCO₂ e etanol pressurizado, por meio dos rendimentos e perfis químicos dos óleos de borra de café. Além da avaliação dos mecanismos de transferência de massa envolvidos na cinética da extração.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, inicialmente é descrito como as amostras de borra de café foram obtidas e pré-processadas para serem utilizadas nas extrações. Em seguida, os materiais, aparatos experimentais e procedimentos utilizados para obtenção dos extratos são apresentados. Posteriormente, são apresentadas as técnicas, equipamentos e metodologias utilizadas nas análises de ácidos graxos livres, teor de compostos fenólicos, atividade antioxidante, compostos fenólicos e cafeína dos extratos de borra de café.

3.1. COLETA E PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

As amostras foram coletadas em um comércio local de café expresso com teor de umidade e substâncias voláteis inicial de $65,19 \pm 0,89\%$, determinada por balança com infravermelho. A borra de café foi seca em estufa com circulação de ar a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 48 h, para prevenir a degradação de compostos termo sensíveis. Após a secagem o material foi armazenado em sacolas plásticas e mantidos a $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ e sua umidade foi mensurada novamente utilizando a balança com infravermelho.

3.2. TEOR DE UMIDADE E SUBSTÂNCIAS VOLÁTEIS

O teor de umidade e substâncias voláteis foi determinada em triplicata usando balança com infravermelho (Gehaka, model IVT 200), de acordo com a metodologia do *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) (SLUITER et al., 2008). Este procedimento se baseia na secagem da amostra por raios infravermelhos, o que promove rápida secagem do material. Neste procedimento, aproximadamente 1 g do material foi seco a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 min. O cálculo de U , teor de umidade e voláteis (%), foi realizado de acordo com a Equação 1, em que $m_{inicial}$ a massa de borra antes da secagem (g) e m_{final} a massa de borra após secagem (g).

$$U = \frac{m_{inicial} - m_{final}}{m_{inicial}} \times 100 \quad (1)$$

3.3. CARACTERIZAÇÃO DO LEITO DE PARTÍCULAS DAS EXTRAÇÕES COM scCO₂, scCO₂+EtOH E ETANOL PRESSURIZADO

3.3.1. Tamanho médio das partículas

O cálculo do diâmetro médio das partículas foi realizado seguindo a metodologia de Gomide (GOMIDE, 1983). Nesta metodologia utiliza-se a Equação 2, onde D_m é o diâmetro médio das partículas (mm), X_i a fração de massa retida na peneira e D_i o diâmetro de abertura da peneira (mm). Para este cálculo foram utilizadas as peneiras de mesh 14, 24, 28, 35, 48 e 80.

$$D_m = \sum X_i D_i \quad (2)$$

Inicialmente as peneiras (tipo Tyler) foram pesadas e posicionadas no agitador mecânico (Bertel) e aproximadamente 50 g de borra foram então pesadas e adicionadas à peneira de mesh 14. Após agitação cada peneira foi pesada novamente e a fração de massa retida em cada peneira pode ser obtida através da Equação 3, na qual m_{borra} é a massa total de borra de café (g), $m_{i,incial}$ é a massa inicial de cada peneira (g) e $m_{i,final}$ é a massa final de cada peneira (g).

$$X_i = \frac{m_{i,final} - m_{i,incial}}{m_{borra}} \quad (3)$$

3.3.2. Densidade e porosidade

A densidade aparente das partículas foi calculada com base na relação entre a massa da amostra e o volume do leito de extração.

A densidade real foi medida na Central Analítica – Instituto de Química da UNICAMP. As amostras foram analisadas em picnômetro de gás hélio conforme o manual de operação do picnômetro automático (Quantachrome Ultrapyc 1200e). Esta

técnica utiliza a variação da pressão de um gás, no caso hélio, em uma câmara de determinado volume para o cálculo do volume real de um sólido.

A porosidade do leito, ε , foi determinada pela Equação 4, na qual ρ_r é a densidade real (g cm^{-3}) e ρ_a é a densidade aparente.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad (4)$$

3.4. EXTRAÇÃO SOXHLET

A extração Soxhlet foi utilizada para determinar o teor total de óleo na borra de café, para fins de comparação com os rendimentos obtidos na extração com fluido pressurizado. Neste método as extrações foram realizadas utilizando 5 g de borra e 150 mL de solvente, onde os solventes utilizados foram n-hexano (Neon, 99,5% de pureza), acetato de etila (Neon, 99,5% de pureza) e etanol (Neon, 99,8% de pureza). Após 6 h de extração o óleo foi separado do solvente em rota-evaporador (IKA, Model RV 10 digital). Em seguida, foi realizada secagem em estufa com circulação de ar (IKA, Nova Ética, model 400-2) a 60 °C, para n-hexano, 65 °C para acetato de etila e 70 °C, para etanol, até massa constante. Os óleos foram armazenados em frascos âmbar sob refrigeração, aproximadamente a -4 °C. O rendimento mássico da extração Y (%), foi calculado utilizando a Equação 5, em que $m_{extrato}$ é a massa de extrato após secagem em estufa (g) e $m_{borra\ inicial}$ é a massa inicial de borra de café seca (g). O cálculo da Recuperação (%), R , foi feito com a Equação 6, em que $Y_{extração}$ é o rendimento da extração e $Y_{Soxhlet, n-hexano}$ é o rendimento da extração com n-hexano em Soxhlet.

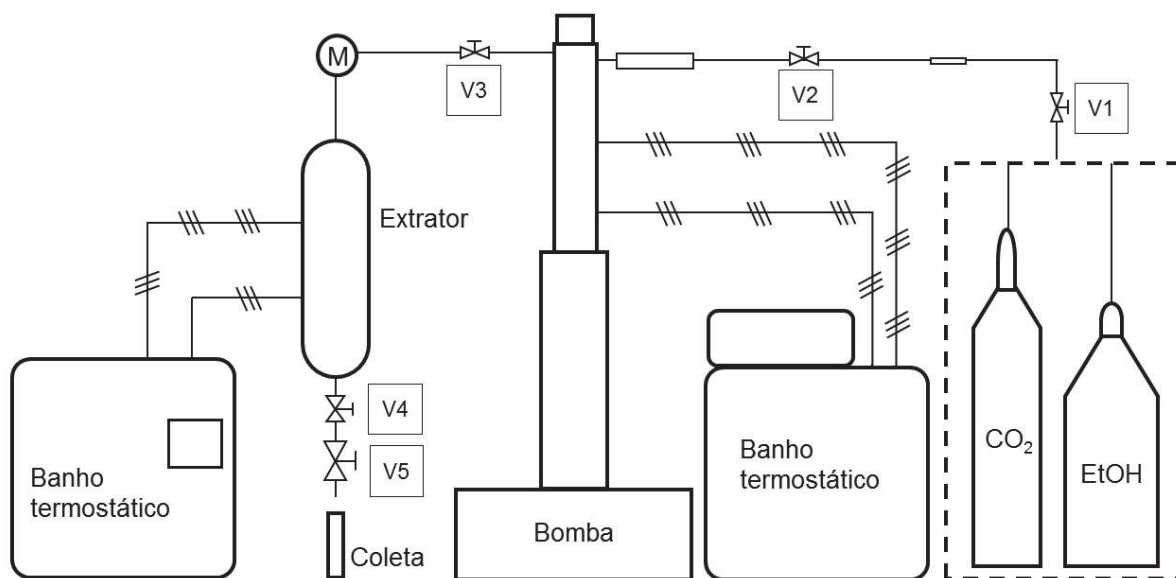
$$Y = \frac{m_{extrato}}{m_{borra\ inicial}} \times 100 \quad (5)$$

$$R = \frac{Y_{extração}}{Y_{Soxhlet, n-hexano}} \times 100 \quad (6)$$

3.5. EXTRAÇÃO COM scCO_2 , $\text{scCO}_2+\text{EtOH}$ E ETANOL PRESSURIZADO

A unidade de extração supercrítica, cujo esquema é apresentado na Figura 14, possui um reservatório de solvente (cilindro de CO_2 ou frasco de etanol), um banho termostático para manter a temperatura da bomba seringa de alta pressão (ISCO, modelo 500D, Lincoln, NE 68504, USA) a 10°C , um vaso extrator encamisado com $62,4\text{ cm}^3$ de volume interno (comprimento de 22 cm e diâmetro de 1,9 cm) acoplado a um banho termostático, responsável por manter o extrator na temperatura de estudo, e um ponto para coleta de amostras com válvula agulha de regulagem micrométrica. Foram empregados diferentes solventes (scCO_2 , $\text{scCO}_2+\text{EtOH}$ e etanol pressurizado) para avaliar os efeitos do tipo de solvente sobre o rendimento da extração e composição dos óleos. Os químicos utilizados nesse estudo foram: CO_2 (White Martins S.A., 99.5% pureza na fase líquida) e etanol (Neon, 95% e 99.8% de pureza).

FIGURA 14 – UNIDADE DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA. M: MANÔMETRO; V1 E V2: VÁLVULAS DO RESERVATÓRIO DE SOLVENTE (CILINDRO DE CO_2 OU FRASCO DE ETANOL); V3: VÁLVULA ESFERA; V4: VÁLVULA AGULHA E; V5: VÁLVULA AGULHA COM REGULAGEM MICROMÉTRICA.



Fonte: Adaptado de Fetzer et al. (2018).

As extrações foram realizadas em escala laboratorial nas temperaturas de 40, 60 e 80°C e nas pressões de 10, 15 e 20 MPa. Para as extrações com scCO_2 e EtOH pressurizado o extrator foi carregado com aproximadamente 17 g de borra de café.

Para as extrações com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (CXL) o etanol foi adicionado na razão mássica de etanol para borra de café (RMEB) desejada e aproximadamente 17 g borra de café e então, a mistura (etanol e borra de café) foi adicionada ao extrator. As RMEBs ($\text{g}_{\text{EtOH}}:\text{g}_{\text{BC}}$) estudadas foram 0,25:1 (4,25 g de EtOH e 17 g de borra), 0,5:1 (8,50 g de EtOH e 17 g de borra), 1:1 (17 g de EtOH e 17 g de borra) e 2:1 (34 g de EtOH e 17 g de borra). Para evitar a entrada de partículas sólidas nas tubulações do sistema, as extremidades do extrator foram revestidas com algodão.

As extrações foram realizadas em duas etapas distintas: extração estática e extração dinâmica. O solvente (scCO_2 , para as extrações com scCO_2 (SFE) e $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (CXL), ou etanol, para as extrações com etanol pressurizado (PLE)) em fase líquida foi lentamente adicionado ao extrator até alcançar a pressão desejada. Neste momento, iniciava-se a extração estática onde a matriz ficava em contato com a fase solvente nas condições de pressão e temperatura de cada experimento. Os tempos de extração estática (tempo de confinamento) avaliados foram: 10, 30, 60 e 90 min. Após o tempo de confinamento, dava-se início a etapa de extração dinâmica com vazão de solvente de $2,0 \text{ cm}^3/\text{min}$, onde os óleos eram coletados em tubos de ensaio em tempos pré-determinados para obtenção das curvas cinéticas. Após as extrações com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ e etanol pressurizado as amostras eram levadas para secagem em estufa de circulação de ar a 70°C até massa constante. Ao término da secagem a massa dos extratos era mensurada e os mesmos foram armazenados em frascos âmbar sob refrigeração, a -4°C aproximadamente. Os rendimentos das extrações foram calculados usando a Equação 5.

3.5.1. Delineamento experimental para as extrações com scCO_2 , $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ e etanol pressurizado

Nos planejamentos experimentais das extrações com scCO_2 , $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (RMEB de 0,5:1 e 2:1) e etanol pressurizado foram avaliados dois fatores de processo: temperatura ($^\circ\text{C}$) e pressão (MPa), em dois níveis (X_1 : $40 - 80^\circ\text{C}$ e X_2 : $10 - 20 \text{ MPa}$). Cada planejamento experimental fatorial 2^2 possui um total de 7 experimentos aleatorizadas, dos quais três são pontos centrais. A Tabela 3 apresenta a matriz do planejamento experimental com os devidos valores para as variáveis codificadas e reais dos experimentos.

TABELA 3 – MATRIZ DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2² COM PONTO CENTRAL USADA PARA OBTENÇÃO DOS EXTRATOS DE BORRA DE CAFÉ COM SCCO₂, SCCO₂+ETOH (RMEB DE 0,5:1 E 2:1) E ETANOL PRESSURIZADO.

Experimento	Temperatura codificada (x ₁)	Pressão codificada (x ₂)	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)
			X ₁	X ₂
1	-1	-1	40	10
2	+1	-1	80	10
3	-1	+1	40	20
4	+1	+1	80	20
5	0	0	60	15
6	0	0	60	15
7	0	0	60	15

*Apenas as extrações com etanol foram realizadas em duplicata no ponto central.

Fonte: O autor.

3.6. ANÁLISE DOS EXTRATOS DE BORRA DE CAFÉ

Neste trabalho, para avaliação da influência dos diferentes solventes e condições experimentais sobre a composição dos óleos, foram realizadas análises de perfil de ácidos graxos, teor de compostos fenólicos totais, atividade antioxidante, perfil de compostos fenólicos e teor de cafeína.

3.6.1. Perfil de ácidos graxos

O perfil de ácidos graxos dos óleos foi determinado num cromatógrafo a gás (Shimadzu, modelo GC- 2010 *Plus*), seguindo o procedimento oficial de preparo da amostra (método Ce 2-66) da American Oil Chemists' Society (AOCS, 1997). Neste método os ácidos graxos livres e triacilgliceróis são convertidos em ésteres metílicos através das reações de esterificação e transesterificação, na presença de soluções metanólicas de BF₃ e de NaOH, respectivamente. Os ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) obtidos são separados do restante do meio reacional, usando extração líquido-líquido usando heptano e solução de cloreto de sódio, e analisados por cromatografia gasosa.

Na análise cromatográfica, a separação dos compostos foi realizada por uma coluna capilar polar (Shimadzu, modelo SH-Rtx-Wax com 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm)

e a detecção foi realizada por ionização de chama (DIC) na temperatura de 250 °C. As amostras foram injetadas (1 µL) no modo split (razão 1:10) a 240 °C. A análise se iniciou com a coluna a 100 °C permanecendo nesta temperatura por 5 min. Em seguida, o forno foi aquecido até 240 °C a uma taxa de 4 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 5 min. Com esta programação a corrida durou 45 min. O gás de arraste utilizado foi o hélio com vazão total de 32,5 cm³/min.

A identificação dos ácidos graxos foi feita pela comparação entre os tempos de retenção dos padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (Supelco, MIX FAME 37, St. Louis, MO 63103, EUA) e os tempos de retenção dos éteres metílicos provenientes das amostras. A quantificação foi realizada por normalização de área e os resultados foram expressos em percentual de cada ácido graxo presente na amostra.

O índice de iodo (IV) e índice de saponificação (SV) do óleo foram determinados utilizando o perfil de ácidos graxos de acordo com os métodos AOCS Cd 1c-85 e Cd 3a-94. O IV é uma medida da quantidade média de insaturações de gorduras e óleos, expressa em termos gramas de iodo absorvido por 100 gramas de amostra (% de iodo absorvido) (KNOTHE, 2002). O valor de saponificação (SV) é definido como a quantidade de álcali necessária para saponificar um peso definido de amostra. É expresso em mg de hidróxido de potássio (KOH) por g de amostra e especifica o teor de ácidos graxos totais em óleo (ácido graxo livre e ácido graxo ligado). O peso molecular médio dos ácidos graxos em um sistema lipídico, bem como o número de ligações éster por grama de amostra, pode ser derivado do SV (AL-HAMAMRE et al., 2012).

3.6.2. Determinação do teor de compostos fenólicos totais (TFT)

O teor de fenólicos totais (TFT) foi determinado pelo método Folin-Ciocalteu (SINGLETON; ROSSI, 1965) com modificações propostas por Song et al. (2010) utilizando o ácido gálico como referência. Inicialmente, aproximadamente 150 mg de óleo foram diluídos em 1,5 mL de metanol em um banho ultrassônico por 5 min. Volumes de 0,05 a 0,2 mL desta solução metanólica, foram adicionados a 5 mL de solução de Folin-Ciocalteu 0,2 mol/L (diluído 10 vezes com água destilada). Após 4 minutos foram adicionados 2,0 mL de solução saturada de carbonato de sódio (75 g/L). A mistura foi mantida a temperatura ambiente e ao abrigo da luz durante

120 min. Posteriormente, a leitura da absorbância foi realizada, em espectrofotômetro, a 760 nm. Os resultados são expressos em mg de ácido gálico equivalente por 100 g de óleo (mg AGE/ 100 g óleo).

3.6.3. Atividade antioxidante (AA)

3.6.3.1. Método ABTS

A atividade antioxidante (AA) foi determinada a partir do ácido 2,2-azino-bis-(3-etilbenzotiazolino-6-sulfônico) (ABTS) com sequestro de radicais, com base no procedimento descrito por Re et al. (1999). Cerca de 150 mg de óleo de borra de café foram adicionados a 1,5 mL metanol e agitados por 5 min. Em seguida, volumes de 0,05 a 0,2 mL dessa solução metanólica foram adicionados à 4 mL da solução de ABTS e homogeneizados. A solução resultante foi mantida em um ambiente escuro por 6 min. Após esse tempo a absorbância foi medida a 734 nm com um espectrofotômetro de UV-vis (modelo UV-1100, Pró-Análise). O ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico (Trolox) (Sigma-Aldrich Co, St. Louis, EUA), foi utilizado como padrão antioxidante para construção da curva calibração. Os resultados de AA foram expressos como capacidade antioxidante equivalente ao Trolox (TEAC) ($\mu\text{mol Trolox/ 100g de óleo}$).

3.6.3.2. Método DPPH

A determinação da atividade antioxidante pelo método DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhidrazil) foi realizada de acordo com o método proposto por Kalantzakis et al. (2006) com pequenas modificações. Aproximadamente 150 mg de óleo de borra de café foram adicionados a 1,5 mL metanol e agitados por 5 min. Em seguida, volumes de 0,05 a 0,2 mL dessa solução metanólica foram adicionados à 4 mL da solução recém preparada de DPPH em metanol (0,06 mmol/L) e agitada até homogeneização. A solução resultante foi mantida em um ambiente escuro por 60 min. Após esse tempo a absorbância foi medida a 515 nm em um espectrofotômetro de UV-vis (modelo UV-1100, Pró-Análise). Foi preparado um branco composto somente do metanol utilizado nas soluções. Além disso, foi utilizado um controle contendo a solução metanólica

recém preparada de DPPH. O ácido 6-hidroxi-2, 5, 7, 8-tetrametilcroman-2-carboxílico (Trolox) (Sigma-Aldrich Co, St. Louis, EUA), foi utilizado como padrão antioxidante para construção da curva calibração. Os resultados de AA foram expressos como capacidade antioxidante equivalente ao Trolox (TEAC) ($\mu\text{mol Trolox/ 100g de óleo}$).

3.6.4. Perfil de compostos fenólicos e cafeína

Os compostos fenólicos e a cafeína dos extratos da borra de café foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), baseando-se nos trabalhos de Dutra, Hoffmann-Ribani e Ribani (2010) e Frizon (2011). A análise foi realizada utilizando um cromatógrafo fase líquida (Agilent 1200 Series), acoplado a um detector de arranjo de diodos (DAD), bomba quaternária, injetor automático, sistema degaseificador e uma coluna (Zorbax Eclipse XDB-C18 de 4,6 mm de diâmetro, 150 mm de comprimento e partículas de 5 μm). A eluição dos compostos foi realizada em modo gradiente entre a fase móvel A e B, com vazão constante de 0,9 mL/min. A fase A foi composta pela proporção volumétrica de 95% de água purificada em um sistema Milli-Q, 2% de ácido fórmico PA (Vetec, 85% de pureza) e 3% de acetonitrila (Panreac, 99% pureza). A fase B foi composta de 48% de água, 2% de ácido fórmico e 50% de acetonitrila. Ambas as fases foram previamente filtradas em um sistema a vácuo, com filtro de membrana Nylon com diâmetro de 47 mm e porosidade de 0,45 μm . Posteriormente, os gases dissolvidos na fase móvel foram eliminados em um banho ultrassônico, 154 W de potência (Unique, modelo USC-1880 A) a 20 °C por 10 min. A composição do gradiente da corrida cromatográfica foi inicialmente de 90% para fase A e 10% para fase B, variando para 10% de A no tempo de 25 min. No tempo de 27 min a composição da fase móvel retorna à condição inicial de 90% de A e 10% de B. O comprimento de onda utilizado nas leituras e caracterização dos picos de todos os compostos analisados foi 280 nm. A identificação dos compostos foi realizada com base na comparação dos tempos de retenção e espectros de absorção entre os picos dos padrões (ácido di-hidroxibenzoico, ácido caféico, ácido p-coumárico, ácido ferúlico e cafeína) e os picos obtidos nos cromatogramas das amostras. A quantificação foi realizada por calibração externa.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados de caracterização das amostras e do leito de partículas, os rendimentos globais, obtidos por Soxhlet, extração com scCO_2 , $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ e etanol pressurizado. Além disso, as curvas da cinética de extração são apresentadas e discutidas. Também são apresentados os resultados de composição química dos óleos de algumas condições experimentais.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS E DO LEITO DAS EXTRAÇÕES COM scCO_2 , $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ E ETANOL PRESSURIZADO

O diâmetro médio das partículas de borra de café foi de $0,466 \pm 0,003$ mm, calculado com base no perfil de diâmetro de partículas da Tabela 4. O perfil de diâmetros mostra que as frações de massa retidas para cada diâmetro médio foram semelhantes e a maior fração da borra de café possuía baixo diâmetro (0,363 mm). Visto que a borra de café é um resíduo da indústria, optou-se por utilizar a borra de café das peneiras da Série Tyler de mesh 24 a 80 para que as extrações sejam um tratamento para a maior quantidade possível de resíduo.

TABELA 4 – PERFIL DE DIÂMETRO DE PARTÍCULAS DA BORRA DE CAFÉ.

Mesh	Diâmetro (mm)	Diâmetro médio (mm)	Fração Massa Retida (Xi)
14	$D > 1,18$	-	$8,05 \pm 0,45$
24	$1,180 > D > 0,710$	0,945	$15,86 \pm 0,04$
28	$0,710 > D > 0,600$	0,655	$14,32 \pm 0,20$
35	$0,600 > D > 0,425$	0,513	$14,68 \pm 2,19$
48	$0,425 > D > 0,300$	0,363	$29,81 \pm 5,46$
80	$0,300 > D > 0,180$	0,240	$16,38 \pm 2,52$
Sobra	$0,180 > D$	-	$1,93 \pm 2,00$

Fonte: O autor.

A presença de água em matrizes vegetais pode causar efeitos indesejáveis como a degradação de compostos por ionização e hidrólise (PEREIRA; MEIRELES, 2010). Desta forma, a borra de café foi submetida a secagem para reduzir o teor de umidade e voláteis de $65,19 \pm 0,89\%$ para $4,94 \pm 0,29\%$, valor dentro do limite máximo

de 10% indicados na literatura para prevenir a deterioração do material (PANUSA et al., 2013). A densidade real das partículas foi de $1,23 \text{ g/cm}^3$, a densidade aparente do leito foi de $0,27 \text{ g/cm}^3$ e a porosidade de 0,78.

4.2. EXTRAÇÃO SOXHLET

Os rendimentos globais obtidos na extração Soxhlet com n-hexano, acetato de etila (AcEt) e etanol (EtOH) são apresentados Tabela 5. Utilizando n-hexano o rendimento foi de $14,52 \pm 0,12\%$, valor dentro da faixa observada na literatura que varia de 12 a 18,8% (AHANGARI; SARGOLZAEI, 2013; AKGÜN et al., 2014; ANDRADE et al., 2012; BARBOSA et al., 2014; COUTO et al., 2009; MELO et al., 2014). Esta variação dos rendimentos obtidos por diferentes autores pode ser atribuída a diferenças no cultivo do café dependendo da localidade, das variações climáticas, do tempo da colheita e dos diferentes métodos de secagem para cada região. E ainda, a composição do *coffea arabica* e *coffea robusta* (variedades mais comercializadas) são significativamente diferentes, consequentemente o total de lipídeos nos *blends* formados por essas espécies devem variar ainda mais (JENKINS et al., 2014).

TABELA 5 – RENDIMENTOS OBTIDOS NA EXTRAÇÃO SOXHLET.

Ensaio	Solvente	Temperatura de ebulição ^a (°C)	Índice de polaridade ^b	Rendimento da extração (%)
S1	n-hexano	68	0,0	$14,52 \pm 0,12$
S2	AcEt	71	4,4	$15,04 \pm 0,14$
S3	EtOH	79	5,2	$15,64 \pm 0,04$

a – Efthymioupulos et al. (2018).

b – Andrade et al. (2012).

Os dados na Tabela 5 indicam uma tendência no aumento do rendimento com o aumento da temperatura de ebulição e do índice de polaridade do solvente. Os altos rendimentos em altas temperaturas deve-se ao rompimento da estrutura celular do café, que torna os solutos mais disponíveis, aumentando assim, a solubilidade destes compostos no solvente (EFTHYMIPOULOS et al., 2018). O aumento da polaridade do solvente também resultou em maiores rendimentos, comportamento similar ao

observado por Andrade et al. (2012). Devido a estes efeitos, na extração Soxhlet o maior rendimento foi de $15,64 \pm 0,04\%$ obtido com etanol, que possui a maior temperatura de ebulição e maior polaridade dentre os solventes estudados neste trabalho. Além disso, o etanol não apresenta riscos à saúde humana e ao meio ambiente quando comparado com o hexano e outros solventes orgânicos (SHANG et al., 2016), sendo desejável para aplicações na indústria alimentícia, farmacêutica e cosmética. Desta forma, optou-se pela utilização do etanol como solvente líquido na extração CXL ($\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$) para aumentar a polaridade da fase solvente e permitir a extração de compostos não lipofílicos.

4.3. RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO DE BORRA DE CAFÉ USANDO $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$

Os rendimentos obtidos na extração usando $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ nas diferentes condições experimentais de pressão, temperatura e razão mássica de etanol para borra de café (RMEB) com tempo de confinamento de 30 min são apresentados na Tabela 6. Além disso, são apresentados os resultados para extração com scCO_2 , etanol pressurizado e extração $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ usando etanol com 95% de pureza, para fins de comparação. Os rendimentos das extrações foram calculados com a massa de extrato obtida até um tempo t_k , no qual a massa extraída no tubo k representava 1% na massa total extraída até o tempo t_{k-1} .

O maior rendimento global dentre os ensaios realizados foi 15,87%, obtido usando $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ RMEB de 2:1 a 80 °C e 20 MPa em 25 min de extração (Ensaio 19). Em comparação com a extração usando scCO_2 (Ensaio 4) na mesma condição (80 °C e 20 MPa), esse resultado representa aumento de 14,20 p.p. no rendimento global e redução de 83% no tempo de extração. Além disso, a massa de CO_2 utilizada durante a extração estática (m_{0,CO_2}) diminuiu de 48,83 para 16,78 g de CO_2 e o consumo de solvente durante a fase dinâmica (m_{solvente}) foi de 284,70 para 49,03 g de CO_2 .

Os resultados obtidos com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1) no Ensaio 19 (80 °C e 20 MPa) foram melhores em termos de consumo de etanol quando comparados com a extração com etanol pressurizado do Ensaio 9 (80 °C e 20 MPa). Apesar dos rendimentos serem semelhantes, a comparação entre a extração com etanol pressurizado e com

TABELA 6 – RENDIMENTOS GLOBAIS DA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE BORRA DE CAFÉ USANDO $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$.

Ensaio	Solvente (RMEB)	T (°C)	P (MPa)	$\rho \text{ CO}_2^a$ (g/mL)	$\rho \text{ etanol}^b$ (g/mL)	PIEC ^c (% etanol)	$m_{0,\text{EtOH}}^d$ (g)	m_{0,CO_2}^e (g)	m_{solvente}^f (g)	TC (min)	Tempo de extração (min)	Rendimento da extração (%)	Recuperação (%)
SFE													
1	scCO_2	40	10	0,628	-	-	-	51,27	303,98	30	165 [#]	0,82	5,65
2	scCO_2	80	10	0,222	-	-	-	23,01	174,20	30	85 [#]	0,06	0,41
3	scCO_2	40	20	0,840	-	-	-	64,40	578,38	30	295 [#]	12,19	83,95
4	scCO_2	80	20	0,593	-	-	-	48,83	284,70	30	145 [#]	1,67	11,50
5	scCO_2	60	15	0,604	-	-	-	50,20	314,51	30	165 [#]	0,98 ± 0,05 ^g	6,75 ± 0,34
PLE													
6	EtOH	40	10	-	0,780	-	72,77	-	87,54	30	55	13,92	95,87
7	EtOH	80	10	-	0,742	-	70,30	-	55,94	30	35	15,12 ± 0,29 ^h	104,13 ± 2,00
8	EtOH	40	20	-	0,787	-	78,03	-	72,51	30	45	13,99	96,35
9	EtOH	80	20	-	0,750	-	75,49	-	88,92	30	55	15,74	108,40
10	EtOH	60	15	-	0,743	-	72,77	-	87,54	30	35	14,25 ± 0,09 ^h	98,14 ± 0,62
CXL													
11	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (0,5:1)	40	10	0,628	0,780	11,89	6,93	51,33	18,71	30	10	10,35	71,28
12	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (0,5:1)	80	10	0,222	0,742	21,96	7,31	25,98	138,50	30	75	0,46	3,17
13	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (0,5:1)	40	20	0,840	0,787	10,23	6,92	60,72	146,95	30	75	12,85	88,50
14	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (0,5:1)	80	20	0,593	0,750	13,25	7,31	47,85	108,00	30	55	5,59	38,50
15	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (0,5:1)	60	15	0,604	0,743	13,72	7,53	47,35	28,63	30	15	9,13 ± 0,34 ^g	62,88 ± 2,34
16	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1)	40	10	0,628	0,780	57,22	33,43	24,99	46,04	30	25	13,42	92,42
17	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1)	80	10	0,222	0,742	61,54	33,43	20,89	19,38	30	10	12,62	86,91
18	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1)	40	20	0,840	0,787	55,99	34,00	26,72	88,15	30	45	13,82	95,18
19	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1)	80	20	0,593	0,750	65,78	32,26	16,78	49,03	30	25	15,87	109,30
20	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1)	60	15	0,604	0,743	59,95	33,76	22,55	47,71	30	25	14,14 ± 0,04 ^g	97,38 ± 0,28
21	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (0,25:1)	60	15	0,604	0,743	8,28	4,41	48,84	66,77	30	35 [#]	2,62	18,04
22	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (1:1)	60	15	0,604	0,743	28,10	16,32	41,75	28,62	30	15	12,46	85,81
23	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (0,5:1)*	40	10	0,628	0,780	14,65	16,13	93,99	41,49	30	22,5	13,53	93,18
CXL: testes adicionais com solventes com 95% de etanol													
24	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (1:1)	60	15	0,604	0,743	27,29	15,63	41,64	38,58	10	20	11,76	80,99
25	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (1:1)	60	15	0,604	0,743	21,95	13,29	47,26	38,78	30	20	11,54 ± 0,55 ^h	79,48 ± 3,79
26	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (1:1)	60	15	0,604	0,743	27,53	15,80	41,60	38,69	60	20	11,00	75,76
27	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (1:1)	60	15	0,604	0,743	26,31	15,85	44,40	28,88	90	15	11,55	79,55
28	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (0,25:1)	60	15	0,604	0,743	6,11	3,37	51,75	29,55	30	15	0,99	6,82
29	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (0,5:1)	60	15	0,604	0,743	12,35	6,92	49,13	24,25	30	12,5	7,40	50,96
30	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1)	60	15	0,604	0,743	60,02	33,63	22,4	38,38	30	20	13,61	93,73

a – Densidade obtida da base de dados NIST; b – Densidade calculada nas condições de pressão e temperatura dos experimentos (GREEN; PERRY, 2007); c – Percentagem inicial de etanol na mistura CXL (%); d – Massa de etanol durante a extração estática; e – Massa de scCO_2 durante a extração estática; f – Massa de solvente (scCO_2 ou etanol) durante a extração dinâmica; g – Valores médios e desvio padrão da triplicata; h – A extração não chegou ao rendimento teórico de soluto extratível; * - Extração sequencial.

scCO₂+EtOH mostra que o consumo de etanol durante a extração estática ($m_{0,EtOH}$) reduziu de 75,49 para 32,26 g e durante a fase dinâmica a massa de CO₂ (Ensaio 19) foi menor que a massa utilizada na extração com etanol pressurizado (Ensaio 9). Uma desvantagem da extração com scCO₂+EtOH é a utilização de dois solventes, porém o CO₂ em pressão ambiente se torna gás e é facilmente separado dos extratos, e caso os óleos de borra de café sejam utilizados para produção de biodiesel não é necessário a separação do etanol dos extratos, pois o mesmo é utilizado na reação de transesterificação (DÖHLERT; WEIDAUER; ENTHALER, 2015). Porém, caso necessário a remoção do solvente, a separação do etanol dos extratos obtidos com etanol pressurizado é mais custosa do que na extração com scCO₂+EtOH, uma vez que o volume de etanol é maior.

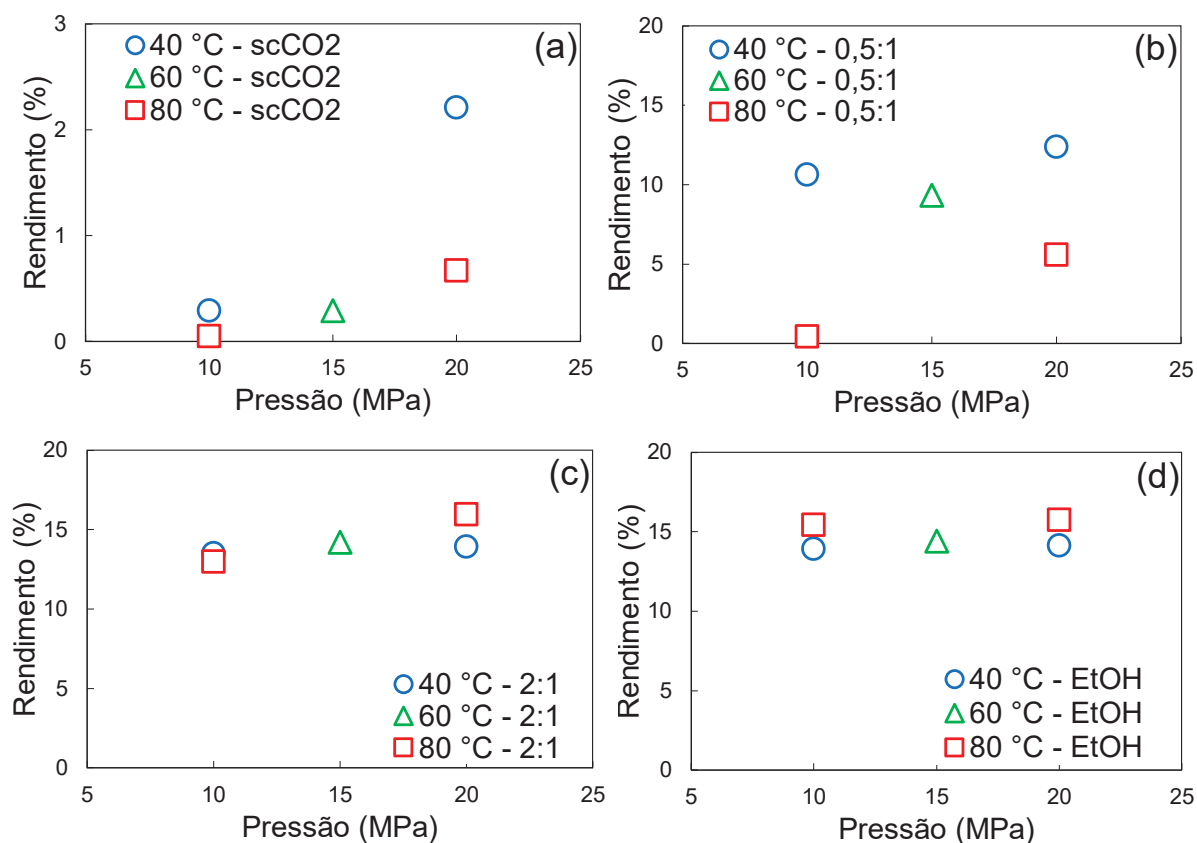
De modo geral, a análise da Tabela 6 indica o aumento no rendimento da extração CXL com o aumento da razão mássica de etanol para borra de café (RMEB). Sendo que a maior variação de rendimento entre as RMEB de 0,5:1 e 2:1 foi de 12,16 p.p., obtida na condição de 80 °C e 10 MPa. Para as extrações com scCO₂+EtOH os efeitos da pressão e temperatura sobre o rendimento apresentaram variação significativa com a variação da RMEB.

Nas extrações usando RMEB de 0,5:1 (Ensaio 11 - 15) a percentagem inicial de etanol na mistura CXL (PIEC) variou de 10,23 a 21,96% de etanol, indicando uma presença predominante de scCO₂ no vaso extrator. Assim como na extração com scCO₂, a diminuição da temperatura e aumento da pressão resultaram em maiores rendimentos, como pode ser observado nas isotermas das Figura 15.a e 15.b. Porém, os rendimentos obtidos com a adição de etanol de 0,5:1 aumentaram em média 90% com relação aos rendimentos da extração com scCO₂ puro.

Nas extrações com RMEB de 2:1 (Ensaio 16 – 20) a PIEC variou de 57,22 a 65,78 % de etanol em CXL, o que indica o etanol como solvente em maior quantidade no extrator durante a fase estática de extração. Os resultados de rendimento na RMEB de 2:1 (12,97 – 15,97%) foram semelhantes ao etanol pressurizado (13,92 – 15,74%), que em média apresentou os maiores rendimentos dentre os solventes puros. Porém, ressalta-se que foram utilizadas quantidades menores de etanol nas extrações com scCO₂+EtOH 2:1 (32,26 a 33,7 g de etanol) do que nas extrações com etanol pressurizado (150,54 a 164,41 g de etanol). O comportamento da extração com scCO₂+EtOH (2:1) foi semelhante à extração com

etanol pressurizado, onde os maiores rendimentos foram obtidos pelo aumento da temperatura para uma pressão fixa, com exceção da extração a 80 °C e 10 MPa, como mostrado nas isotermas nas Figuras 15.c e 15.d.

FIGURA 15 - ISOTERMAS DOS RENDIMENTOS DAS EXTRAÇÕES EM 55 MIN DE EXTRAÇÃO COM (a) scCO₂; (b) scCO₂+EtOH (0,5:1); (c) scCO₂+EtOH (2:1); e (d) etanol pressurizado (EtOH).



Fonte: O autor.

Observa-se na Tabela 6 que na extração usando scCO₂+EtOH, a percentagem inicial de etanol na mistura CXL (PIEC) apresentou valores variados para uma mesma RMEB. Tais variações são devidas ao método de adição de etanol no leito de extração utilizado neste trabalho. A adição de etanol no leito de extração pode ser realizada de duas formas: co-solvente em linha ou co-solvente estático. Na extração com co-solvente em linha, o solvente (CLX) é adicionado no leito de extração durante a extração dinâmica com uma percentagem fixa de etanol, por meio da utilização de uma bomba. Neste trabalho, o etanol foi adicionado como co-solvente estático, sendo misturado com a matriz e rapidamente adicionado ao extrator. Dentre as vantagens da utilização de um sistema com a adição de co-solvente durante a fase estática da extração, destacam-se a simplicidade de operação do equipamento de

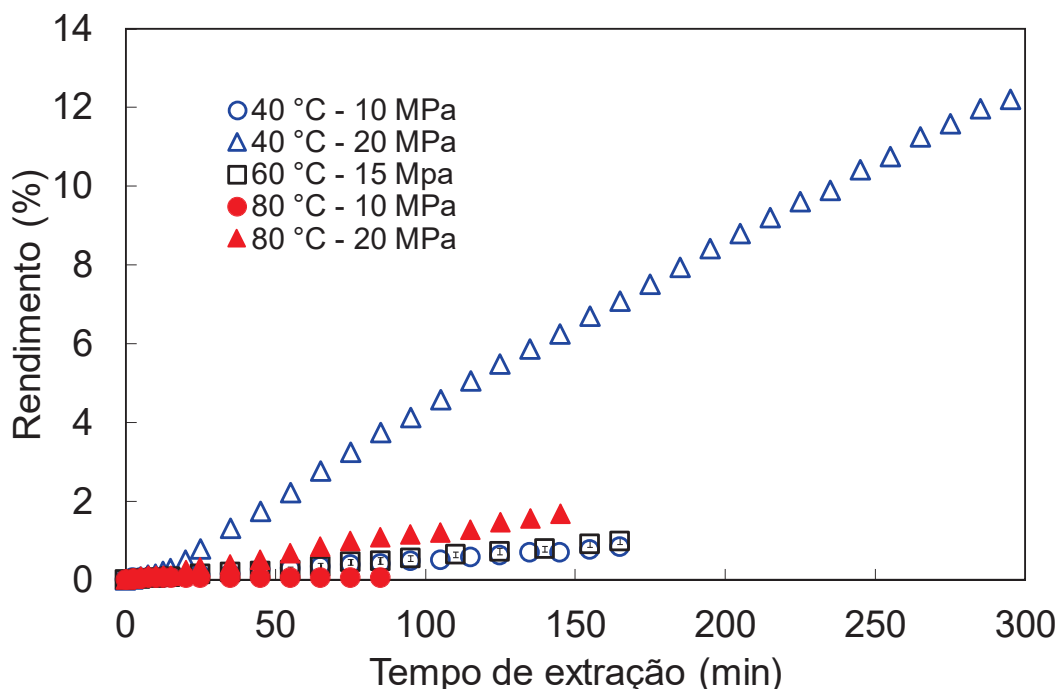
extração e economia de energia relacionadas a utilização de apenas uma bomba para controle de vazão e pressão do solvente durante a fase de extração dinâmica.

4.4. CURVAS DE EXTRAÇÃO

4.4.1. Extrações com scCO₂

A curvas globais das extrações usando scCO₂ foram obtidas para proporcionar a comparação desse solvente com a mistura CXL (scCO₂+EtOH). A Figura 16 apresenta as curvas globais de extração usando scCO₂ obtidas com tempo de confinamento de 30 min e nas mesmas condições experimentais utilizadas na extração com scCO₂+EtOH. A pressão e temperatura apresentaram efeito significativo no rendimento da extração. Segundo Akgün et al. (2014) a pressão é o parâmetro mais importante que influencia positivamente sobre o rendimento. A influência da pressão é demonstrada pela extração a 40 °C, onde o rendimento aumentou de 0,82% (obtido com 165 min de extração) para 12,19% a 20 MPa (295 min de extração), conforme apresentado na Figura 16. Isso ocorre porque o aumento da pressão aumenta a densidade e o poder de solvatação do CO₂ resultando em maiores rendimentos (AHANGARI; SARGOLZAEI, 2013).

A influência da temperatura nas extrações com scCO₂ é mais complexa devido à combinação de duas variáveis, densidade e pressão de vapor. A pressão de vapor do soluto aumenta com a temperatura, causando o aumento da solubilidade. Porém, a densidade do solvente diminui com o aumento da temperatura, causando diminuição da solubilidade. O efeito dominante depende da magnitude de cada efeito para cada sistema (POURMORTAZAVI; HAJIMIRSADEGHI, 2007). Na faixa de pressão estudada (10 a 20 MPa), observa-se na Figura 16 que o aumento da temperatura de 40 °C para 80 °C tem efeito negativo no rendimento. Couto et al. (2009) realizaram a extração supercrítica do óleo o de borra de café usando scCO₂ nas pressões de 15 a 30 MPa. Estes autores constataram que apenas em altas pressões (25 e 30 MPa) a densidade do scCO₂ diminuiu moderadamente com o aumento da temperatura e o efeito do aumento da pressão de vapor do soluto prevaleceu, resultando em aumento de rendimento.

FIGURA 16 - CURVAS GLOBAIS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ USANDO scCO_2 .

Fonte: O autor.

No presente estudo, o rendimento obtido em Soxhlet com n-hexano ($14,52 \pm 0,12\%$) foi superior ao maior rendimento ($12,19\%$) obtido com scCO_2 (40 °C e 20 MPa em $4,9\text{ h}$ de extração). Couto et al. (2009) obtiveram resultados similares, onde o rendimento com n-hexano em Soxhlet foi de $18,3\%$ e o rendimento máximo na SFE foi $15,4\%$, usando pressões de 15 e 30 MPa e temperaturas de 40 e 60 °C em 3 h de extração. Além disso, os efeitos de pressão e temperatura foram similares aos observados no presente estudo. Andrade et al. (2012) também contataram efeitos de pressão e temperatura similares aos observados no presente trabalho. Andrade et al. (2012) obtiveram rendimentos de $0,43$ a $10,5\%$ de óleo de borra de café usando scCO_2 nas pressões de 10 a 30 MPa e temperaturas de 40 a 60 °C com $2,5\text{ h}$ de extração, enquanto o rendimento obtido com n-hexano em Soxhlet foi de 12% .

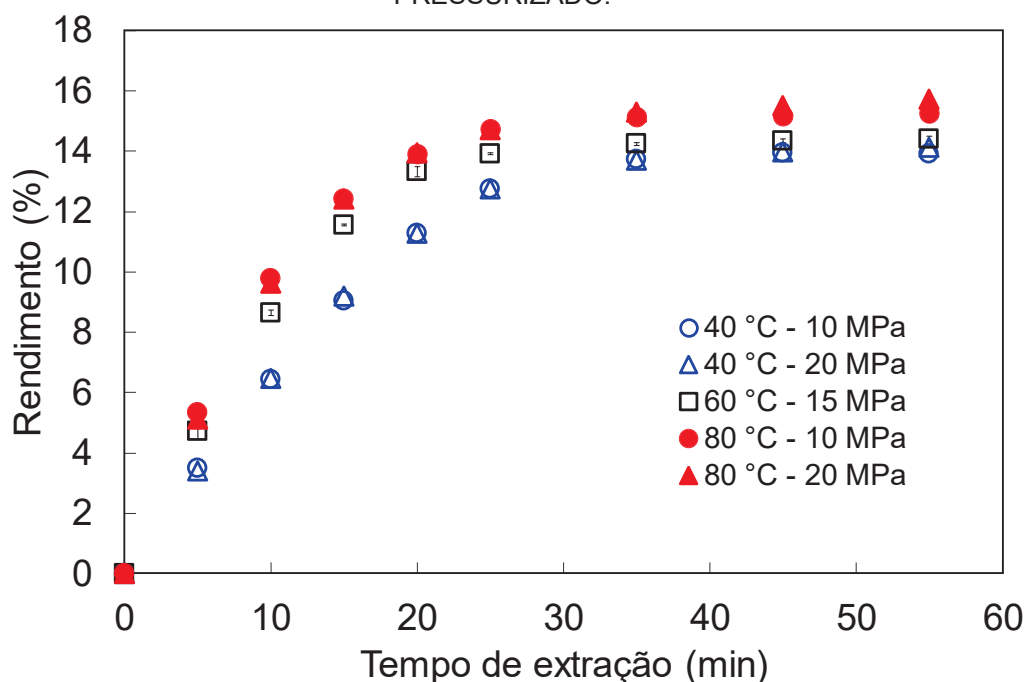
4.4.2. Etanol pressurizado

As curvas globais para extração usando etanol pressurizado nas mesmas condições experimentais utilizadas na extração com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ e com 30 min de tempo de extração estática são apresentadas na Figura 17. Os maiores rendimentos de $15,12 \pm 0,29\%$ e $15,74\%$ foram obtidos na maior temperatura de 80 °C para as

pressões de 10 e 20 MPa, respectivamente. Como o etanol é um solvente líquido, sua densidade é pouco afetada pela variação da pressão, resultando em rendimentos similares para ambas pressões em uma mesma temperatura. Os rendimentos da extração PLE usando etanol a 80 °C são superiores aos rendimentos obtidos em Soxhlet com n-hexano ($14,52 \pm 0,12\%$), e semelhantes aos rendimentos obtidos com acetato de etila ($15,04 \pm 0,14$) e etanol ($15,64 \pm 0,04\%$).

Na Figura 17, o aumento da temperatura de 40 °C para 80 °C em ambas as pressões resultou em aumento de rendimento e taxa inicial de extração. Na extração com líquido pressurizado (PLE), temperaturas altas melhoram o contato do solvente com o soluto, portanto a extração é melhorada devido ao aumento da taxa de extração, da transferência de massa e da solubilidade dos compostos no solvente, e também pela diminuição da tensão superficial e viscosidade (SHANG et al., 2016).

FIGURA 17 – CURVAS GLOBAIS DE EXTRAÇÃO DA BORRA DE CAFÉ USANDO ETANOL PRESSURIZADO.



Fonte: O autor.

Efeitos similares de pressão e temperatura sobre o rendimento de óleo de café verde foram encontrados no estudo de Oliveira et al. (2018). Estes autores realizaram a extração do óleo de café verde com etanol pressurizado, com foco na recuperação de diterpenos. De acordo com Oliveira et al. (2018) temperatura e tempo de extração estática foram as únicas variáveis que apresentaram efeito significativo

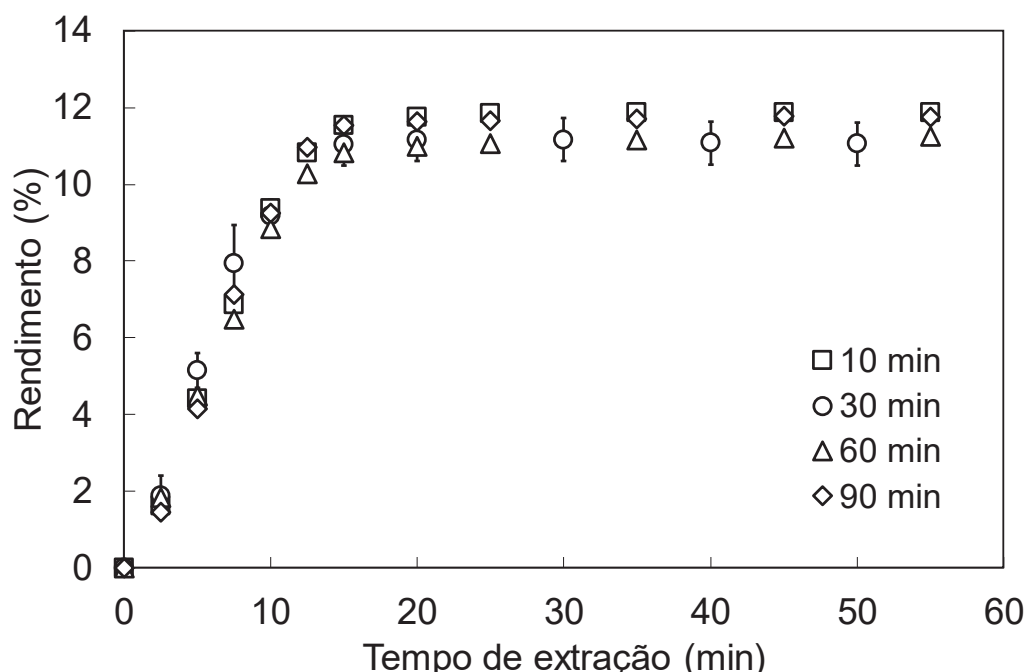
na PLE em estudos anteriores. Por isso, estes autores utilizaram pressão fixa de 10,30 MPa e variaram a temperatura de 50 a 74 °C e o tempo de extração estática de 3 a 9 min, obtendo rendimentos de 6,60 a 9,78% de óleo de café verde. Sendo que o rendimento obtido com n-hexano em Soxhlet foi de 7,57% de óleo de café verde.

4.4.3. Extrações com scCO₂+EtOH

Avaliação da influência do tempo de confinamento

Inicialmente, foi estudado a influência do tempo de confinamento (extração estática) sobre o rendimento da extração. Para isso, foram realizadas extrações a 60 °C, 15 MPa, RMEB de 1:1 e etanol 95% de pureza nos tempos de confinamento de 10, 30, 60 e 90 min (Ensaio de 24 a 27). A partir da análise das curvas de extração da Figura 18, observa-se que os rendimentos obtidos nos diferentes tempos de confinamento são similares. Optou-se por utilizar o tempo de confinamento de 30 min para as extrações para proporcionar um tempo maior de contato entre solventes e matriz durante a extração estática.

FIGURA 18 – CURVAS DE RENDIMENTO POR TEMPO PARA EXTRAÇÃO CXL A 60°C, 15 MPa e RMEB de 1:1 COM DIFERENTES TEMPOS DE EXTRAÇÃO ESTÁTICA.

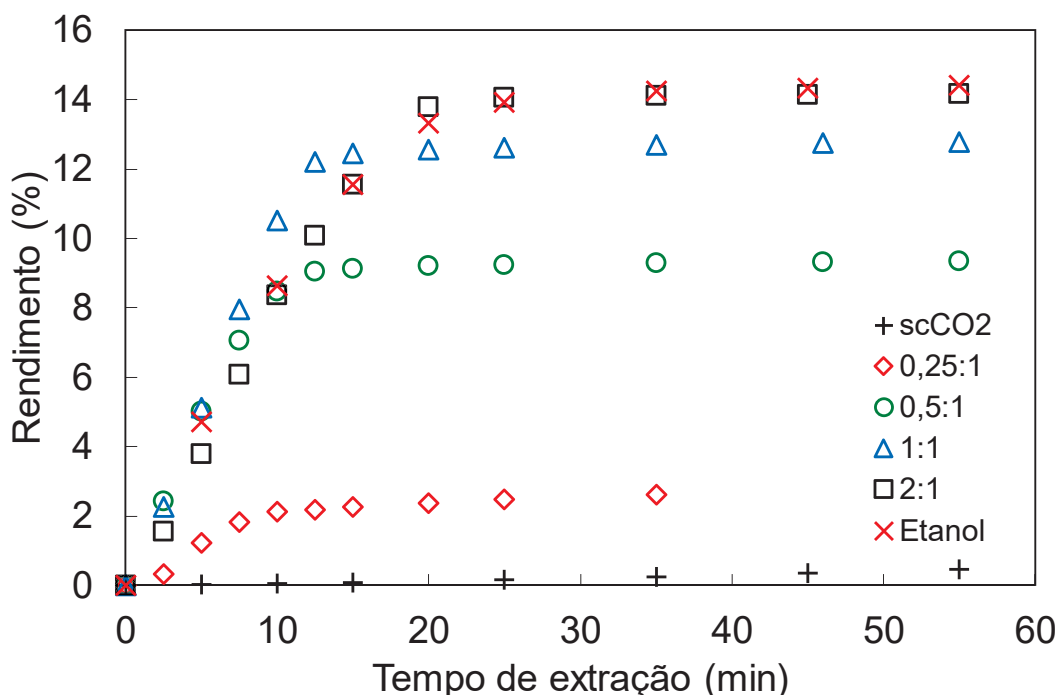


Fonte: O autor.

Avaliação da razão mássica etanol para borra de café RMEB na cinética da extração

A Figura 19 apresenta as curvas globais de extração para $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (0,25:1, 0,5:1, 1:1 e 2:1) usando etanol 99,8% de pureza a 60 °C e 15 MPa, as quais podem ser comparadas com as curvas da extração com scCO_2 e etanol pressurizado. Em todos os casos apresentados na Figura 19, o aumento da RMEB na extração com CXL resultou em maior rendimento global. O maior rendimento na extração com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ foi de $14,14 \pm 0,04\%$ obtido na RMEB de 2:1. Este resultado é comparável com a extração com etanol pressurizado onde foi obtido rendimento de $14,25 \pm 0,09\%$. Porém a extração com CXL tem a vantagem de utilizar menor quantidade de solvente.

FIGURA 19 - CURVAS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ A 60 °C e 15 MPa.



Fonte: O autor.

Pela análise da Figura 19, percebe-se que a adição de etanol elevou o rendimento de $0,98 \pm 0,05\%$ (55 min de extração) (Ensaio 5) utilizando scCO_2 para $2,62\%$ (35 min de extração) (Ensaio 21) utilizando $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (0,25:1). Ou seja,

adicionando etanol em 8,28% na mistura CXL o rendimento foi 2,6 vezes superior à extração com scCO₂ na mesma condição. A extração com scCO₂+EtOH (2:1) apresentou rendimento de $14,14 \pm 0,04\%$, resultado superior ao rendimento de $9,13 \pm 0,34\%$ obtido com scCO₂+EtOH (0,5:1). Contudo, a quantidade de etanol utilizado na RMEB de 0,5:1 era 4 vezes menor que a utilizada na extração com 2:1 e o tempo de extração foi 40% menor, o que implica em menor uso de solvente durante a extração dinâmica.

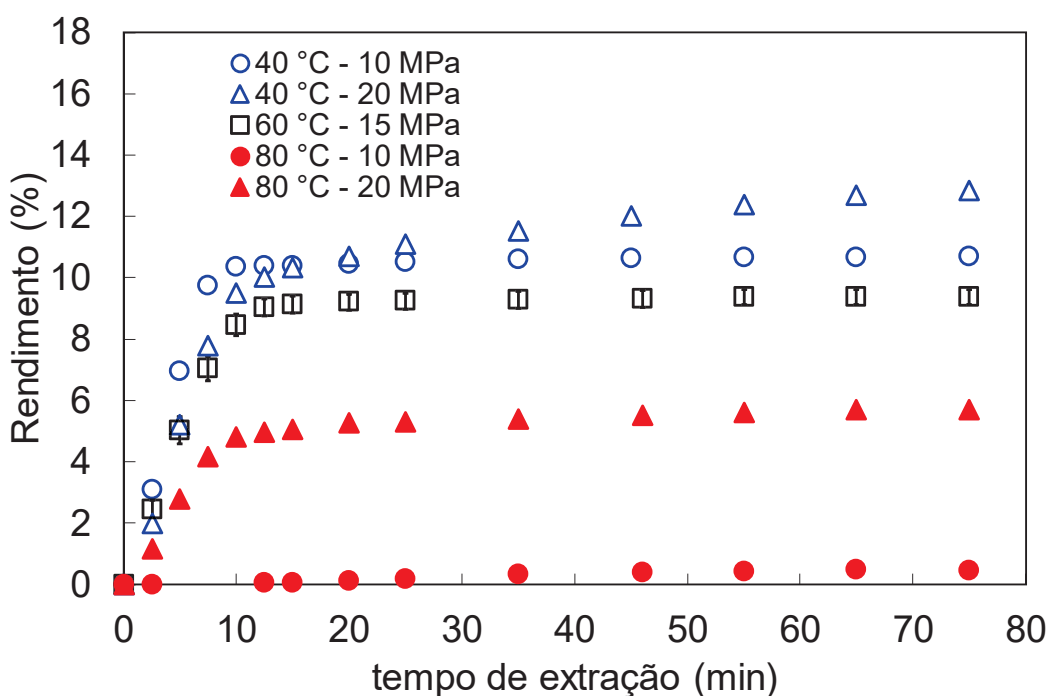
Para todos os casos da Figura 19, o aumento da RMEB na extração scCO₂+EtOH resultou em aumento de rendimento. Observa-se também, que até a razão mássica de 1:1 quanto maior a RMEB maior a taxa inicial de extração. Na razão mássica de 2:1, observa-se uma menor taxa inicial de extração, causada provavelmente pelo aumento da resistência a transferência de massa provocado pela excesso de etanol no leito de sólidos. Nesta condição, era observado que o leito de partículas ficava completamente inundado. Desta forma, quando o CO₂ era adicionado sua difusão no leito de extração era mais lenta devido às maiores quantidades de etanol no extrator.

Efeitos semelhantes do aumento da percentagem de etanol na mistura CXL foi observado por Rodrigues et al. (2016). Estes autores observaram que a 50 °C e 7 MPa utilizando 50% de etanol (menor percentagem de etanol estudada) na mistura CXL o rendimento de extrato de *Moringa oleifera* foi duas vezes superior do que o observado para mesma condição na extração com scCO₂ em 200 min de extração. Por meio da análise de percentagem de etanol em um tempo fixo de extração, Rodrigues et al. (2016) constataram que o aumento da fração de etanol de 50 para 60% resultou em aumento de rendimento, enquanto que o aumento de 60 para 70% de etanol resultou em diminuição de rendimento. Tal comportamento pode ser um indicativo da diminuição da taxa inicial de extração em concentrações altas de etanol observada no presente trabalho, que torna necessário um maior tempo de extração para obtenção de maiores rendimentos.

A Figura 20 mostra as curvas globais de extração da borra de café usando scCO₂+EtOH (CXL) na RMEB de 0,5:1 com 30 min de tempo de confinamento. Nesta razão mássica, observa-se comportamentos variados entre as curvas de extração. Nas extrações a 40 °C - 10 MPa, 60 °C - 15 MPa e 80°C - 20 MPa na Figura 20 foi observado que após a etapa de taxa inicial de extração a recuperação de óleo foi

subitamente interrompida. Isto indica que os primeiros minutos da extração são controlados pela interação entre etanol e as moléculas de soluto, e depois a recuperação de óleo é abruptamente reduzida quando a concentração de etanol no vaso extrator é diminuída (FETZER et al., 2018). Na extração a 40 °C e 20 MPa são observados os três períodos da extração supercrítica (CER, FER e DCR). Nesta condição a alta densidade do CO₂ permite a extração do óleo de borra de café mesmo quando o etanol não está mais presente no leito de extração. Por isso o rendimento continua a aumentar mesmo após o período de taxa inicial de extração, onde a extração é controlada pela presença do etanol. Na extração a 80 °C e 10 MPa, observa-se uma única etapa com taxa de extração constante e baixa, onde foi obtido o menor rendimento dentre as condições experimentais.

FIGURA 20 – CURVAS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ USANDO scCO₂+EtOH COM RMEB de 0,5:1.

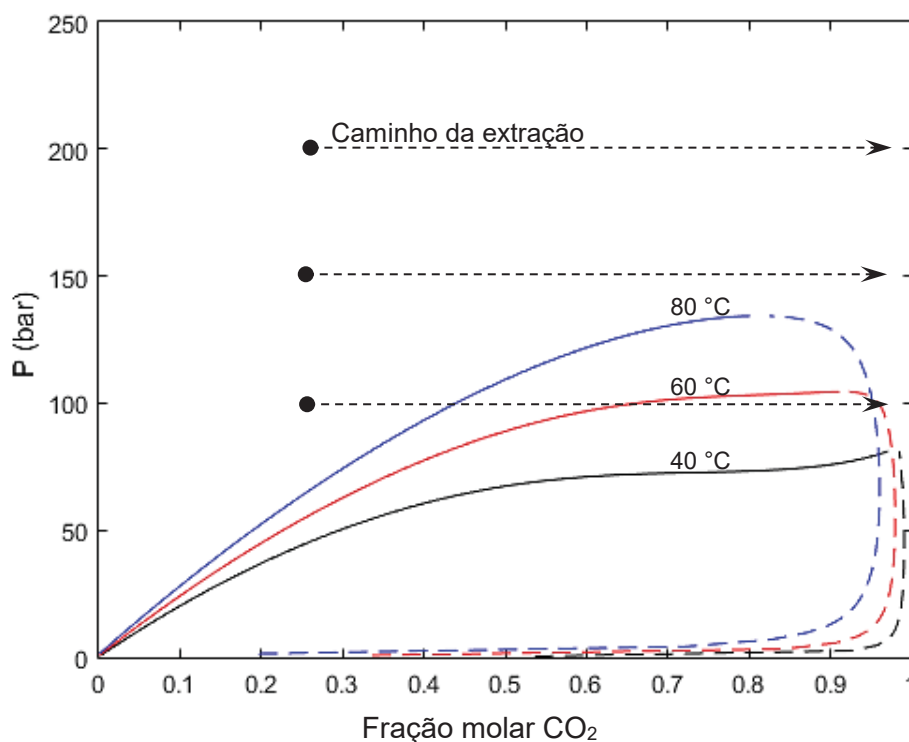


Fonte: O autor.

Os comportamentos das curvas de extração podem ser explicados com base no caminho de extração dentro do diagrama de fases da mistura CO₂+etanol, mostrado na Figura 21. Durante a extração dinâmica, a pressão é constante e a concentração de CO₂ no vaso extrator aumenta com o tempo de extração. Na pressão

de 10 MPa e 80 °C, à medida que a concentração do CO₂ no extrator aumenta, a mistura CXL tende a região de equilíbrio líquido-vapor (ELV). Para as outras condições experimentais no início da extração a mistura CXL encontra-se em uma única fase acima da região ELV. Com o aumento do tempo de extração a fração molar de CO₂ aumenta e a mistura CXL tende a região supercrítica. Porém a fase solvente está sempre acima da linha de saturação do ELV.

FIGURA 21 – DIAGRAMA DE FASES PARA CO₂+ETOH A 40 °C (LINHAS PRETAS), 60 °C (LINHAS VERMELHAS) E 80 °C (LINHAS AZUIS). AS LINHAS CONTINUAS E PONTILHADAS SÃO AS LINHAS DA FASE LÍQUIDO E VAPOR SATURADOS, RESPECTIVAMENTE. DIAGRAMA CALCULADO USANDO PENG-ROBINSON EOS COM INTERAÇÃO BINÁRIA ENTRE PARÂMETROS ($k_{12} = 7,8332 \times 10^{-2}$ e $l_{12} = -3,0999 \times 10^{-2}$)

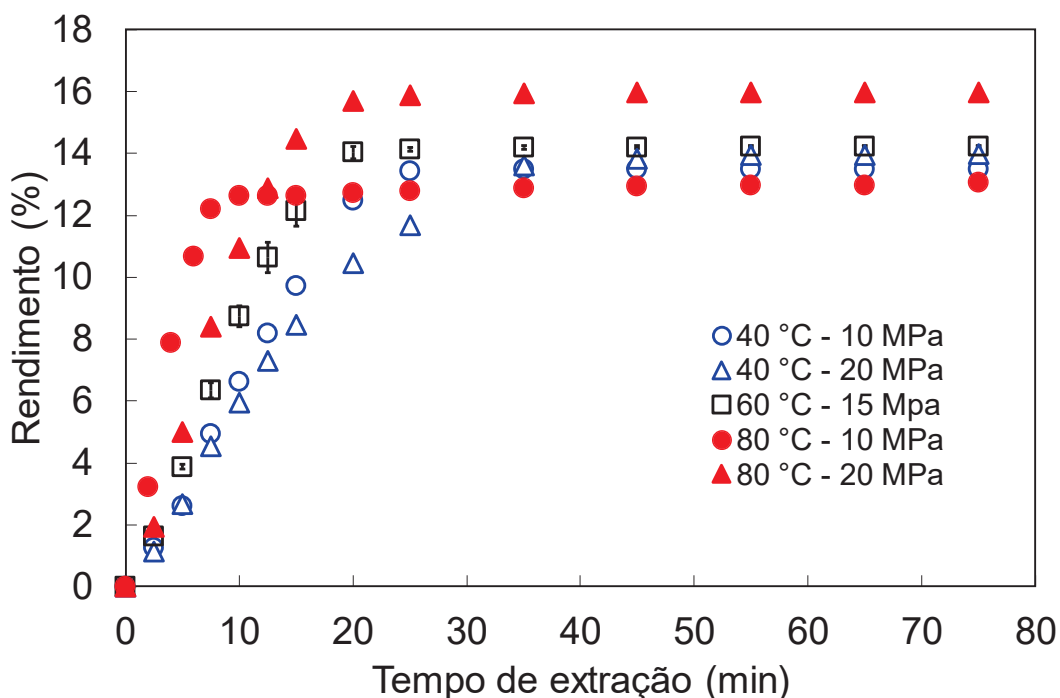


Fonte: Araújo et al. (2012).

O menor rendimento para a RMEB de 0,5:1 foi obtida a 80 °C e 10 MPa. Nesta condição o CO₂ encontra-se fora da região supercrítica e apresentava a menor densidade dentre as condições experimentais (0,222 g/mL). Assim, a fase solvente CXL formada por CO₂ e etanol não teve poder de solvatação suficiente para extrair o óleo de borra de café. Por isso os resultados para essa condição (80 °C e 10 MPa) com scCO₂+EtOH na RMEB de 0,5:1 são semelhantes ao rendimento (Ensaio 2) e a taxa inicial de extração obtidos com scCO₂ (Figura 16) nesta mesma condição.

As curvas globais da extração com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ com RMEB de 2:1, na Figura 22, apresentam comportamento diferente quando comparadas com as curvas da Figura 20. Para todas as condições observa-se que após a etapa de taxa inicial de extração a recuperação de óleo foi abruptamente interrompida e as curvas de extração apresentaram comportamento diferentes nas diferentes temperaturas. A 40 °C o rendimento é similar para as pressões de 10 e 20 MPa, sendo este comportamento similar ao observado na extração com etanol pressurizado nas mesmas condições de temperatura e pressão. Enquanto que, a 80 °C observa-se diminuição do rendimento com a diminuição da pressão. Isto ocorre, pois durante a extração dinâmica a 80 °C e 10 MPa a mistura CXL passa pela região de ELV e, portanto, não possui poder de solvatação suficiente para alcançar o rendimento obtido a 80 °C e 20, como observado na extração com etanol pressurizados nas mesmas condições. No entanto, mesmo o diagrama de fases da Figura 21 indicando a separação de fases a 80 °C e 10 MPa, o excesso de etanol no leito na extração CXL resultou em alta recuperação de óleo (86,91%).

FIGURA 22 – CURVAS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ USANDO $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ COM RMEB de 2:1.

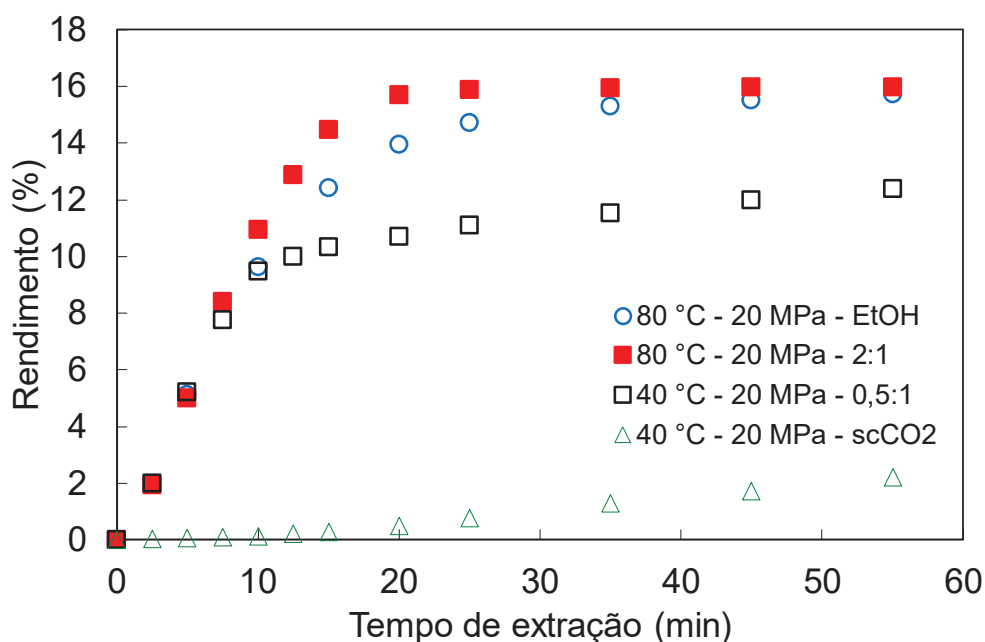


Fonte: O autor.

Nas curvas de extração usando $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1) da Figura 22, observa-se que diminuição da pressão resultou em maiores taxas iniciais de extração. Além disso, observa-se que as maiores taxas de extração na RMEB de 2:1 foram obtidas a 80 °C, enquanto que na extração usando $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (0,5:1) as maiores taxas iniciais foram obtidas a 40 °C. Indicando que na extração com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1) os efeitos relacionados a solubilidade de compostos no etanol é mais influente sobre a extração. Enquanto que na extração usando $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (0,5:1) os efeitos do aumento de poder de solvatação devido ao aumento de densidade do CO_2 (pela diminuição da temperatura e aumento) são mais influentes.

Os maiores rendimentos para cada solvente são apresentados na Figura 23. O maior rendimento com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (0,5:1) foi obtido a 40 °C e 20 MPa, mesma condição onde observa-se o maior rendimento da extração com scCO_2 . No entanto, com a adição de 10,23% de etanol na mistura CXL o rendimento passou de 2,21% para 12,37% em 55 min de extração. Na RMEB de 2:1, o maior rendimento de 15,87% (em 25 min de extração) foi obtido a 80°C e 20 MPa, mesma condição onde o maior rendimento de 15,74% (em 55 min de extração) com etanol pressurizado foi obtido. Porém observa-se que a taxa inicial de extração para o $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1) é maior que na extração PLE com etanol.

FIGURA 23 – CURVAS DE EXTRAÇÃO NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ONDE FORAM OBSERVADOS OS MAIORES RENDIMENTOS PARA CADA SOLVENTE.



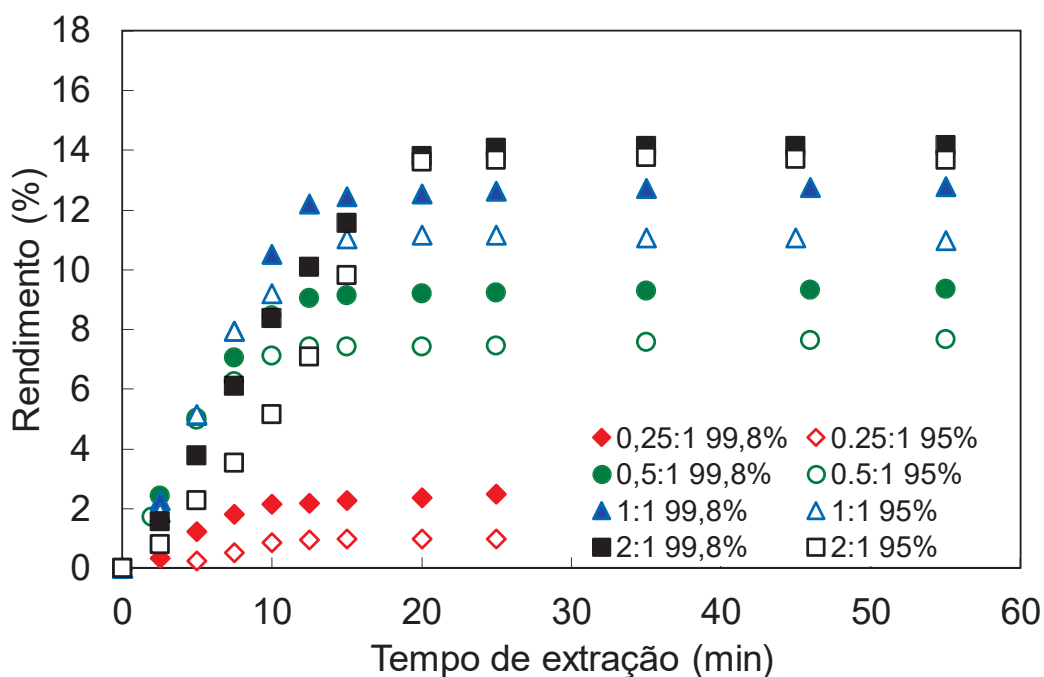
Fonte: O autor.

Avaliação da percentagem de etanol e água no solvente

A influência da percentagem de etanol do solvente no rendimento da extração foi avaliada a 60 °C e 15 MPa, utilizando nas RMEBs de 0,25:1, 0,5:1, 1:1 e 2:1 com 95% e 99,8% de pureza. Os rendimentos obtidos com etanol 99,8% foram maiores que os obtidos com etanol 95% para todas as RMEBs, como observado na Figura 20. Porém, ressalta-se que com o aumento da RMEB os rendimentos com etanol 95% tendem a se aproximar dos rendimentos obtidos com etanol 99,8%.

O aumento da percentagem de etanol de 95% para 99,8% com razão mássica de 0,5:1 resultou no aumento de rendimento de 7,40% (Ensaio 29) para 9,13% (Ensaio 15), aproximadamente 1,73 p.p, como observado na Tabela 6. Para a extração utilizando a razão mássica de 2:1, o aumento de rendimento provocado pelo aumento da pureza do etanol do Ensaio 30 para o Ensaio 20 foi de 0,53 p.p.. Tais resultados indicam a viabilidade da utilização de um solvente de menor pureza no processo de extração com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$, em termos de rendimento.

FIGURA 24 – CURVAS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ USANDO $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ a 60 °C e 15 MPa USANDO ETANOL 99,8% E ETANOL 95%.



Fonte: O autor.

4.4.4. Extração sequencial com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$

A extração sequencial foi realizada para avaliar a possibilidade de obtenção de maior recuperação de óleo por meio de etapas seguidas de extração. A condição experimental selecionada para esta extração foi de 0,5:1, 40 °C e 10 MPa (Ensaio 10). Para a RMEB de 0,5:1, como mostrado na Figura 20, esta condição de temperatura e pressão proporcionou alto rendimento (10,34%) com a maior taxa inicial de extração, e consequentemente, menor tempo de extração (10 min) e menor consumo de solvente durante a extração dinâmica (18,71 g de CO_2). Como mostrado na Figura 23, a extração com RMEB de 2:1 também possui condições com alta taxa inicial de extração, como a extração a 80 °C e 10 MPa (Ensaio 17), porém essa extração utiliza 33,43 g de etanol durante a extração estática, enquanto no Ensaio 1 são utilizadas 6,93 g de etanol.

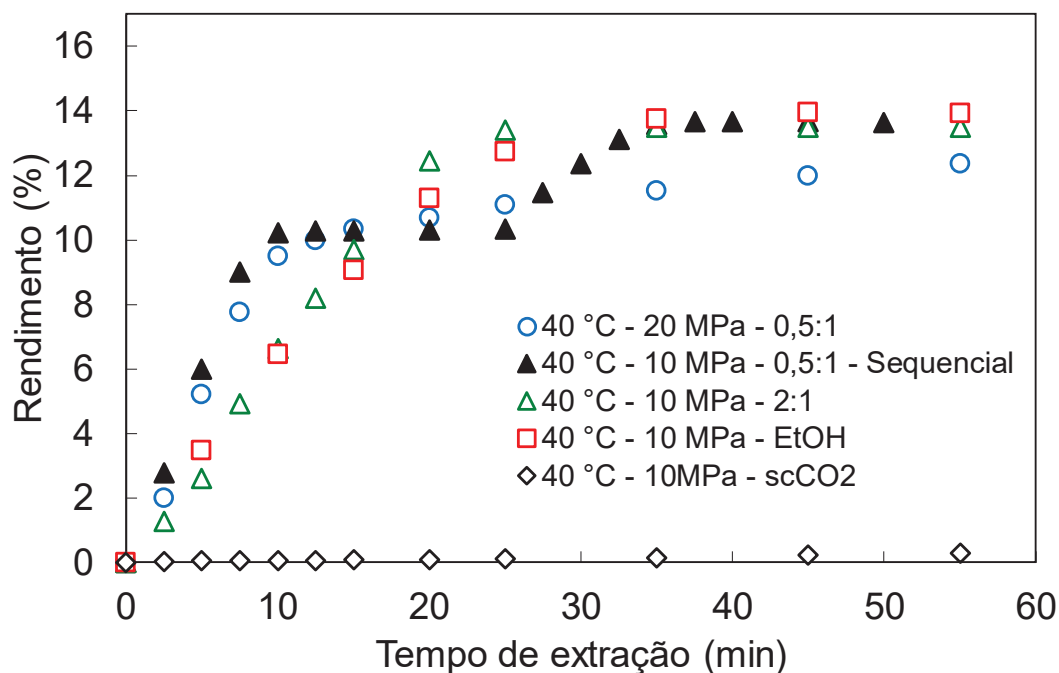
A Figura 25 mostra as curvas globais de extração a 40 °C e 10 MPa para a extração sequencial e a comparação com cada solvente (scCO_2 , $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (0,5:1 e 2:1) e etanol pressurizado). Na extração sequencial, com a realização de uma segunda etapa de extração o rendimento de 10,21%, obtido com 10 min de extração, foi aumentado para 13,53%, com mais 12,5 min após o início da segunda etapa de extração. Como mostrado na Figura 25, tal aumento de rendimento aproximou o rendimento da extração sequencial ao rendimento da extração usando RMEB de 2:1, porém utilizando metade da quantidade de solvente. Além disso, na extração sequencial foi obtido maior rendimento do que na melhor condição experimental na RMEB de 0,5:1 (40 °C e 20 MPa).

Pela análise da Figura 25, percebe-se que o aumento da quantidade de etanol no leito resulta em menores taxas iniciais de extração. Isto é devido ao aumento da resistência a transferência de massa causada pelo excesso de etanol no leito. Por isso, a maior taxa inicial de extração dentre os solventes a 40 °C e 10 MPa, na Figura 25, foi obtida nas extrações com a menor RMEB (0,5:1).

Como observado na Tabela 6, a massa de CO_2 durante a etapa estática da extração sequencial foi a maior dentre as extrações. Devido às limitações do equipamento experimental foi necessário a despressurização para adição de etanol e nova pressurização do leito, o que resultou em maior gasto de CO_2 . Porém, caso a

adição de etanol seja realizada sem a necessidade de despressurização do leito, os resultados sugerem que o rendimento da extração de óleo de borra de café pode ser melhorado com a adição de etanol por meio de adições sequenciais.

FIGURA 25 – CURVAS GLOBAIS DE EXTRAÇÃO A 40 °C e 10 MPa PARA CADA SOLVENTE (scCO₂, scCO₂+EtOH (0,5:1 e 2:1) E ETANOL PRESSURIZADO) E A EXTRAÇÃO SEQUENCIAL



Fonte: O autor.

4.5. ANÁLISES DE COMPOSIÇÃO DO ÓLEO

As amostras de óleo de borra de café usadas para as análises de perfil de ácidos graxos, teor de compostos fenólicos totais, atividade antioxidante e compostos fenólicos foram selecionados com base nos maiores rendimentos globais observados para cada extração (scCO₂+EtOH, scCO₂, etanol pressurizado e Soxhlet com n-hexano, AcEt e EtOH).

4.5.1. Perfil de ácidos graxos

A Tabela 7 apresenta o perfil de ácidos graxos para o óleo da borra de café obtido com scCO₂+EtOH, scCO₂, etanol pressurizado e Soxhlet com n-hexano, AcEt

e EtOH. O principal ácido graxo encontrado no óleo de borra de café foi o linoleico (entre 44,05 – 45,79%) e palmítico (29,70 – 33,04%), seguido por oleico (8,43 – 8,89%) e esteárico (7,69 – 8,79%). Outros ácidos graxos encontrados foram cis-11-eicosenoico, linolênico e tricosanoico. Resultados similares de perfil de ácidos graxos para borra de café foram encontrados por Akün et al. (2014) e Melo et al. (2014). O perfil de ácidos graxos do óleo de borra de café foi semelhante ao óleo de semente de algodão, onde o principal ácido graxo encontrado é o linoleico (46,7 – 58,2%), seguido por palmítico (21,4 – 26,4%), oleico (14,7 – 21,7%) e esteárico (2,1 – 3,3%) (KNOTHE, 2002).

TABELA 7 - PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ.

Extração (Solvente) Condição	Ácido palmítico (C16:0)	Ácido esteárico (C18:0)	Ácido oleico (C18:1)	Ácido linoleico (C18:2)	Ácido gama- linolênico (C18:3)	Ácido cis-11- eicosenoico (C20:1)	Ácido docosadienoico (C22:2)	Ácido tricosanoico (C23:0)
(%)								
<i>CXL (scCO₂+EtOH)</i>								
40°C/10MPa/0,5:1	31,53	8,79	8,88	44,05	1,52	3,22	0,95	1,06
40°C/20MPa/0,5:1	31,42	8,30	8,79	45,38	1,49	3,03	0,77	0,82
60°C/15MPa/0,5:1	31,69	8,52	8,62	44,68	1,60	3,06	0,89	0,94
80°C/10MPa/2:1	31,41	8,42	8,57	45,35	1,38	3,03	0,99	0,85
40°C/20MPa/2:1	31,36	8,41	8,61	45,48	1,41	3,01	0,87	0,85
80°C/20MPa/2:1	31,08	8,26	8,53	44,92	1,38	2,94	2,05	0,84
<i>EFS (scCO₂)</i>								
40°C/20MPa	33,04	7,69	8,43	45,38	1,43	2,28	1,21	0,54
<i>ELP (EtOH)</i>								
80°C/10MPa	30,43 ± 0,17	8,46 ± 0,25	8,66 ± 0,05	45,39 ± 0,49	1,68 ± 0,21	3,21 ± 0,20	1,22 ± 0,09	0,95 ± 1,12
40°C/20MPa	29,70	8,15	8,53	45,79	1,67	3,06	2,18	0,92
80°C/20MPa	30,86	8,47	8,89	44,57	1,72	3,14	1,44	0,91
<i>Soxhlet</i>								
n-hexano	31,31	8,60	8,65	45,43	1,36	3,17	0,57	0,91
AcEt	31,44	8,34	8,78	45,34	1,67	3,04	0,49	0,90
EtOH	31,55	8,47	8,59	45,29	1,40	3,09	0,73	0,88

Fonte: O autor.

O índice de iodo (IV), calculado com base no perfil de ácidos graxos, é apresentado na Tabela 8. Os resultados de IV para as diferentes extrações foram semelhantes, variando de 90,34 a 93,05 g I₂/100 g óleo. Esses valores são próximos do observado por Najdanovic-Visak et al. (2017) de 83,7 g I₂/100 g óleo de borra de café extraído com n-hexano em Soxhlet. Óleos com baixo índice de iodo como o azeite (80,3 g I₂/100 g óleo), podem ser usados para fazer sabão ou em dietas humanas. O

IVs do óleo de borra de café (90,34 a 93,05 g I₂/100 g óleo) foram menores do que o IV observado para outros óleos comestíveis como o óleo de girassol com IV de 102,02 g I₂/100 g óleo, o óleo de amendoim com 119,19 g I₂/100 g óleo (BOZDOGAN KONUSKAN; ARSLAN; OKSUZ, 2019) e o óleo de milho com 130,6 g I₂/100 g óleo (EL-HADAD; TIKHOMIROVA, 2018). Além disso, os valores de IV para o óleo de borra de café obtidos neste trabalho estão dentro do padrão europeu para produção de biodiesel, no qual se estabelece o valor máximo de 120 g I₂/100 g óleo (RAMOS et al., 2009).

TABELA 8 – ÍNDICE DE IODO (IV) E ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO (SV) DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ.

Extração	Solvente	Condição	Índice de iodo (g I ₂ /100 g óleo)	Índice de saponificação (mg KOH/g óleo)
CXL	scCO ₂ +EtOH(0,5:1)	40°C/10MPa	90,34	197,12
	scCO ₂ +EtOH(0,5:1)	40°C/20MPa	92,51	196,76
	scCO ₂ +EtOH(0,5:1)	60°C/15MPa	91,12	196,98
	scCO ₂ +EtOH(2:1)	80°C/10MPa	92,26	196,73
	scCO ₂ +EtOH(2:1)	40°C/20MPa	92,52	196,77
	scCO ₂ +EtOH(2:1)	80°C/20MPa	91,37	196,27
EFS	scCO ₂	40°C/20MPa	91,58	196,49
ELP	EtOH	80°C/10MPa	92,56	196,63
	EtOH	40°C/20MPa	93,05	196,13
	EtOH	80°C/20MPa	91,23	196,56
SOX	n-hexano	-	92,59	194,75
	AcEt	-	92,44	197,03
	EtOH	-	92,22	196,90

Fonte: O autor.

O índice de saponificação (SV), na Tabela 8, apresentou valores semelhantes entre as condições experimentais e solventes analisados, variando entre 194,75 e 197,12 mg KOH/g óleo. Dentre os solventes analisados, o menor SV foi obtido com n-hexano em Soxhlet (194,75 mg KOH/g óleo). Valores de 173,9 mg KOH/g óleo e 183,0 mg KOH/g óleo de borra de café foram obtidos por Al-Hamare et al. (2012) usando n-hexano e etanol em Soxhlet, respectivamente. Entretanto, o índice de saponificação do óleo de borra obtido neste trabalho foi próximo ao índice de saponificação do óleo de milho de 190,3 mg KOH/g óleo obtido por El-Hadad e Tikhomirova (2018).

4.5.2. Teor de compostos fenólicos totais (TFT) e atividade antioxidante (AA)

Os resultados do teor de compostos fenólicos totais (TFT), apresentados na Tabela 9, variaram de 63,90 a $411,10 \pm 18,45$ mg AGE/100g óleo. O maior valor de TFT de $411,10 \pm 18,45$ mg AGE/100g óleo foi obtido na extração com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$, na condição de 60°C e 15 MPa com RMEB de 0,5:1. Na extração Soxhlet, o menor valor de TFT de 66,12 mg AGE/100g óleo foi obtido com n-hexano, que assim como scCO_2 é um solvente de baixa polaridade. Os valores de TFT para essa extração aumentaram com o aumento da polaridade dos solventes, sendo o maior valor obtido com etanol (329,94 mg AGE/100g óleo).

TABELA 9 – TEOR DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS (TFT) E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE (AA) PELOS MÉTODOS ABTS E DPPH.

Extração Solvente	Condição experimental	TFT	AA ABTS	AA DPPH
		mgAGE/100g óleo	μmolTrolox/100g óleo	
CXL				
scCO ₂ +EtOH(0,5:1)	40°C/10MPa	268,19	4609,53	3147,71
scCO ₂ +EtOH(0,5:1)	40°C/20MPa	272,43	3308,30	2840,24
scCO ₂ +EtOH(0,5:1)	60°C/15MPa	411,10 ± 18,45	4142,81 ± 26,92	3214,76 ± 89,16
scCO ₂ +EtOH(2:1)	80°C/10MPa	392,96	4060,73	2867,61
scCO ₂ +EtOH(2:1)	40°C/20MPa	294,47	3439,59	2691,25
scCO ₂ +EtOH(2:1)	80°C/20MPa	348,04	3629,15	2815,25
EFS				
scCO ₂	40°C/20MPa	63,90	397,37	345,07
ELP				
EtOH	80°C/10MPa	406,12 ± 9,34	4559,42±354,57	3534,16 ± 98,02
EtOH	40°C/20MPa	267,12	4451,36	2840,45
EtOH	80°C/20MPa	351,33	3904,57	3199,03
Soxhlet				
n-hexano	-	66,12	675,67	642,31
AcEt	-	177,00	2442,37	1617,64
EtOH	-	329,94	3501,80	2606,33

Fonte: O autor.

Na condição de 40°C e 20 MPa, observa-se na Tabela 9 que o menor valor de TFT de 63,90 mg AGE/100g óleo foi obtido com scCO_2 . A adição de etanol no extrator juntamente com scCO_2 na RMEB de 0,5:1 resultou em aumento de 63,90 para 272,43 mg AGE/100g óleo. Por ser um solvente polar, o etanol possui

maior afinidade com os analitos. Por isso mesmo numa condição desfavorável a extração de fenólicos (baixa temperatura e alta pressão), observa-se aumento na recuperação desses compostos. Na mesma condição (40 °C e 20 MPa), com o aumento da RMEB de 0,5:1 para 2:1 na extração com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$, observa-se aumento de 272,43 para 294,47 mg AGE/100g óleo. De modo geral, os resultados indicam que o aumento da quantidade de etanol no vaso extrator aumenta a recuperação de compostos fenólicos. Sendo assim, os valores de TFT obtidos com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ na RMEB de 2:1 (294,47 a 392,96 mg AGE/100g óleo) foram altos e similares aos observados na extração com etanol pressurizado (267,12 a 406,12 mg AGE/100g óleo). Porém, nas extrações com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1) foram utilizadas menores quantidades de etanol. Além disso, observa-se na Tabela 9 que as extrações com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ e etanol pressurizado apresentaram comportamento semelhante, no qual altas temperaturas combinadas com baixas pressões produziram altos valores de TFT para o óleo de borra de café

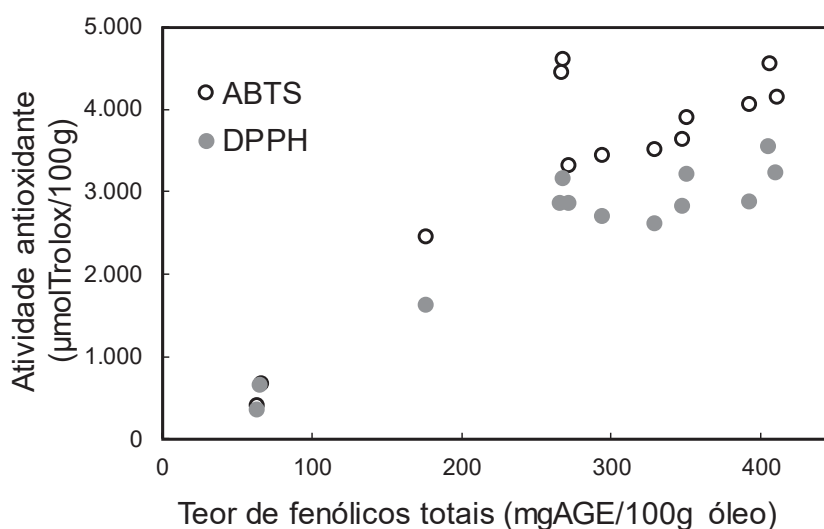
Os valores de TFT para o óleo de borra de café (63,90 a 411,10 $\pm$ 18,45 mg AGE/100g óleo) são classificados como possuindo benefícios a saúde humana de acordo com o regulamento estabelecido pela UE no. 432/2012, em que é estabelecido o mínimo de 25 mg AGE/100g óleo (KHMELINSKII et al., 2019). Além disso as amostras de óleo de borra de café apresentaram TFT superiores aos valores de 13,8 a 70,0 mg AGE/100g óleo encontrados no azeite de oliva virgem por Khmelinski et al. (2018).

Na análise de atividade antioxidante (AA) dos óleos de borra de café, apresentados na Tabela 9, o maior valor de AA pelo método ABTS foi de 4609,53 $\mu\text{mol Trolox}/100\text{g}$ óleo obtido com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (0,5:1) a 40 °C e 10 MPa. Pelo método DPPH o maior valor de AA foi de 3534,16 $\mu\text{mol Trolox}/100\text{g}$ óleo, obtido com etanol pressurizado a 80 °C e 10 MPa. Na extração Soxhlet foi observado aumento de AA com o aumento da polaridade do solvente, com isso, a maior AA foi obtida com etanol (3501,80 $\mu\text{mol Trolox}/100\text{g}$ óleo).

Para as extrações com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ e etanol pressurizado, em ambos os métodos de análise (ABTS e DPPH), observa-se na Tabela 9 que a AA é melhorada pelo aumento da temperatura e diminuição da pressão, comportamento semelhante ao observado para o TFT. A relação entre os valores de AA e TFT são apresentados na Figura 26, em que se observa uma correlação linear entre estas variáveis com R^2

de 0,76 para o método ABTS e R^2 de 0,86 para o método DPPH. Tal relação entre TFT e AA é esperada uma vez que a atividade antioxidante do óleo de borra de café é atribuída aos compostos fenólicos presentes no óleo. A atividade antioxidante dos compostos fenólicos aumenta a resistência do óleo à oxidação e aumenta sua vida útil (KHMELINSKII et al., 2019).

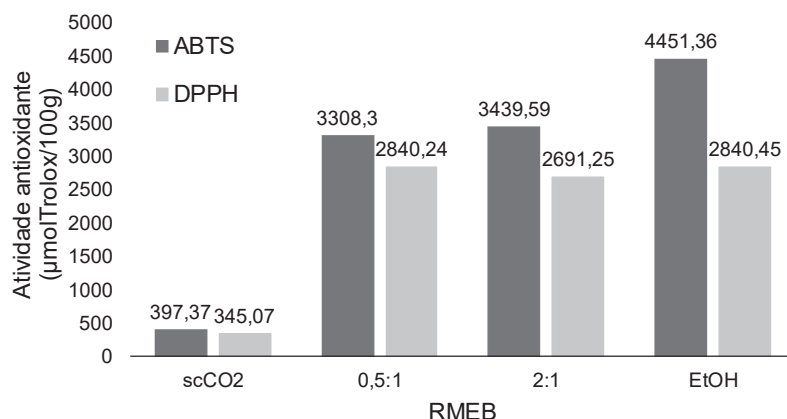
FIGURA 26 – ATIVIDADE ANTIOXIDANTE PELO TEOR DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS PARA O ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ.



Fonte: O autor.

Como observado na Figura 27, para uma mesma condição experimental (40 °C e 20 MPa) a adição de etanol ao $scCO_2$ ($scCO_2+EtOH$) elevou a AA (ABTS e DPPH). E ainda, com o aumento da quantidade de etanol no extrator foi observado um aumento de AA pelo método ABTS, e resultados semelhantes para a AA pelo método DPPH. A utilização de $scCO_2+EtOH$ resultou em valores de AA ABTS de 3308,30 a 4609,53 $\mu\text{mol Trolox}/100\text{g}$ óleo e de AA DPPH de 2691,25 a 3214,76 $\pm 89,16$ $\mu\text{mol Trolox}/100\text{g}$ óleo. Valores semelhantes aos obtidos com etanol pressurizado para a AA ABTS (3904,57 a 4559,42 $\mu\text{mol Trolox}/100\text{g}$ óleo) e a AA DPPH (3199,03 a 3534,16 $\mu\text{mol Trolox}/100\text{g}$ óleo), porém com menor gasto de solvente e menor tempo de extração. Desta forma, a extração $scCO_2+EtOH$ se apresenta como uma alternativa interessante para obtenção de óleo de borra de café com alta atividade antioxidante.

FIGURA 27 – VALORES DE ATIVIDADE ANTIOXIDANTE PARA O ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ A 40 °C e 20 MPa.



Fonte: O autor.

4.5.3. Perfil de compostos fenólicos e cafeína

Os compostos fenólicos identificados nas amostras de óleo de borra de café são apresentados na Tabela 10. Os ácidos fenólicos foram detectados em todas as amostras, exceto naquelas obtidas com scCO₂ e n-hexano (solventes apolares). O principal ácido fenólico encontrado foi o ácido di-hidroxibenzoico, seguido pelo ácido caféico. As maiores concentrações de ácido di-hidroxibenzoico e caféico foram 17,66 mg/100 g óleo e 9,36 mg/100 g óleo, respectivamente, obtidas com scCO₂+EtOH (2:1) a 80°C e 10 MPa. Na extração Soxhlet foi observado aumento no teor dos ácidos fenólicos com o aumento da polaridade e temperatura de ebulição do solvente.

Para as extrações usando scCO₂+EtOH e etanol pressurizado, observa-se na Tabela 10 que altas temperaturas e baixas pressões favorecem a recuperação de ácidos fenólicos. Na extração com scCO₂+EtOH o aumento da RMEB resultou em aumento do teor de ácidos fenólicos. E ainda, os valores de teor de ácidos fenólicos obtidos com scCO₂+EtOH (2:1) foram maiores que os obtidos com etanol pressurizado.

O teor de cafeína nas amostras de óleo de borra de café na Tabela 10 variou de 23,06 a 711,70 mg/100 g óleo. O maior teor de cafeína (711,70 mg/100 g óleo) foi obtido com scCO₂+EtOH (0,5:1) a 60 °C e 15 MPa. A adição de etanol ao scCO₂ (40 °C e 20 MPa) elevou o teor de cafeína de 64,05 para 439,15 mg/100 g óleo. Nas

extrações com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ o aumento de temperatura e pressão resultou em maiores teores de cafeína. Enquanto na extração com etanol pressurizado, os maiores teores foram obtidos na maior temperatura e menor pressão. Os maiores valores em média de cafeína foram obtidos com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1). Porém, na condição de 40 °C e 20 MPa foi observado que o aumento da RMEB resultou em diminuição no teor de cafeína. A cafeína é considerada o estimulante mais consumido para o sistema nervoso central, seja como bebida de café ou chá, refrigerantes ou chocolates. Além disso, é amplamente utilizada como coadjuvante ou agente em formulações farmacêuticas. Seu consumo em doses moderadas tem efeito estimulante e reduz a fadiga, sem causar danos (ANDRADE et al., 2012).

TABELA 10 – PERFIL DE ÁCIDOS FENÓLICOS E CAFEÍNA NO ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ.

Solvente	Condição experimental	Cafeína (mg/100g óleo)	Ácido di- hidroxibenzoico	Ácido caféico	Ácido p- cumárico	Ácido ferúlico
<i>CXL</i>						
$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (0,5:1)	40°C/10MPa	421,10	5,92	4,68	2,59	1,41
$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (0,5:1)	40°C/20MPa	439,15	5,87	3,97	2,10	1,74
$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (0,5:1)	60°C/15MPa	711,70 ± 10,50	8,81 ± 0,46	5,77 ± 2,08	2,33 ± 0,33	1,76 ± 0,02
$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1)	80°C/10MPa	593,33	17,66	9,36	2,18	1,54
$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1)	40°C/20MPa	404,58	7,38	5,47	2,61	1,35
$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1)	80°C/20MPa	612,71	16,8	9,02	1,60	1,65
<i>EFS</i>						
scCO_2	40°C/20MPa	64,05	ND	ND	ND	ND
<i>ELP</i>						
EtOH	80°C/10MPa	451,05 ± 11,41	13,53 ± 0,33	9,08 ± 0,36	3,44 ± 0,19	1,49 ± 0,08
EtOH	40°C/20MPa	196,36	3,85	2,87	1,25	0,93
EtOH	80°C/20MPa	393,51	11,2	7,69	2,75	1,34
<i>Soxhlet</i>						
n-hexano	-	23,06	ND	ND	ND	ND
AcEt	-	24,94	4,8	2,34	0,24	1,31
EtOH	-	550,23	16,94	7,13	2,29	2,68

*ND – Não detectado.

Fonte: O autor.

O teor de cafeína obtido por Andrade et al. (2012) em Soxhlet com n-hexano foi de 210 mg/100 g óleo e na extração com scCO_2 foram obtidos valores entre 2720 e 4130 mg/100 g óleo, valores superiores aos observados neste trabalho. Shang et al. (2016) obtiveram teor de cafeína de 0,30 a 1,30 mg/g de borra utilizando a extração PLE com etanol, valores semelhantes aos obtidos nas extrações do presente trabalho (0,03 a 0,97 mg/g borra). Tais variações podem estar relacionadas as diferenças entre os *blends* de café utilizadas em cada estudo, uma vez que o café

possui diferentes teores de cafeína dependendo da espécie (arábica ou robusta) (DORSEY; JONES, 2017).

5. CONCLUSÕES

No presente trabalho o uso de $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ como solvente para extração de óleo de borra de café foi estudado como uma alternativa aos métodos de extração com solventes orgânicos e comparada com a extração com dióxido de carbono supercrítico (scCO_2) e etanol pressurizado. Este trabalho demonstrou a viabilidade técnica da utilização de $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (CXL) para a extração do óleo de borra de café. A utilização de $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ permitiu a extração de óleo com alto rendimento a 10 e 20 MPa, sendo que nestas pressões na extração com scCO_2 foram observados baixos rendimentos e maiores tempos de extração. Os rendimentos da extração CXL foram comparáveis aos rendimentos obtidos com etanol pressurizado, porém a quantidade de etanol e o tempo de extração utilizados foram menores.

Na extração com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (CXL) a razão mássica de etanol para borra de café (RMEB) se mostrou um parâmetro importante na extração com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$, onde o aumento da RMEB resultou em aumento de rendimento. O maior rendimento de óleo de borra de café obtido neste trabalho foi de 15,87% (em 25 min de extração) usando $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ na RMEB de 2:1 a 80 °C e 20 MPa, este rendimento é superior ao de $14,52 \pm 0,12\%$ com n-hexano e aos $15,64 \pm 0,04\%$ obtidos etanol em Soxhlet.

Este trabalho demonstrou a viabilidade técnica da utilização de extrações sequenciais para obtenção de maiores rendimentos na extração com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$. A extração sequencial com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (0,5:1) alcançou os rendimentos da extração com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1) e etanol pressurizado na mesma condição de temperatura e pressão, porém utilizando menores quantidades de etanol. Por meio desta técnica, foi observado que etapas de extração onde a adição de etanol é realizada em menores frações no leito de extração leva a maiores taxas iniciais de extração

Os perfis de ácidos graxos dos óleos obtidos pelas diferentes técnicas de extração (CXL, SFE, PLE e Soxhlet) foram semelhantes. Os principais ácidos graxos encontrados no óleo da borra de café foram o ácido linoleico (44,05 – 15,79%) e palmítico (29,70 – 33,04%). Os principais ácidos fenólicos encontrados foram o ácido di-hidroxibenzoico e ácido caféico. Com a utilização de $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1) foram observados teores de compostos fenólicos totais (TFT) e atividade antioxidante (AA) semelhantes aos obtidos com etanol pressurizado, que dentre os solventes utilizados

apresentou os maiores valores. Além disso, as maiores concentrações em média de ácidos fenólicos e cafeína foram obtidas com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1).

De modo geral, os resultados apontam para viabilidade técnica da utilização de $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1) na extração óleo de borra de café. Com esta técnica os óleos obtidos possuem alto rendimento, alto teor de compostos fenólicos, alta atividade antioxidante e teor cafeína. Porém, são utilizando menores quantidades de solvente e menor tempo de extração, em comparação com a extração PLE, e menor pressão e tempo de extração, em comparação com as extrações SFE.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Estudo da extração sequencial com a adição de etanol em pulsos sem a necessidade de despressurização do leito;
- Aplicação de etanol em linha na extração com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (CXL) para avaliação da melhor configuração para extração (em linha ou estático);
- Modelagem das cinéticas de extração.

6. REFERÊNCIAS

ABDULLAH, M.; KOC, A. B. Oil removal from waste coffee grounds using two-phase solvent extraction enhanced with ultrasonication. **Renewable Energy**, v. 50, p. 965–970, 2013.

AHANGARI, B.; SARGOLZAEI, J. Extraction of lipids from spent coffee grounds using organic solvents and supercritical carbon dioxide. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 37, n. 5, p. 1014–1021, 2013.

AKGÜN, N. A.; BULUT, H.; KIKIC, I.; SOLINAS, D. Extraction behavior of lipids obtained from spent coffee grounds using supercritical carbon dioxide. **Chemical Engineering and Technology**, v. 37, n. 11, p. 1975–1981, 2014.

AL-DHABI, N. A.; PONMURUGAN, K.; MARAN JEGANATHAN, P. Development and validation of ultrasound-assisted solid-liquid extraction of phenolic compounds from waste spent coffee grounds. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 206–213, 2017.

AL-HAMAMRE, Z.; FOERSTER, S.; HARTMANN, F.; KRÖGER, M.; KALTSCHMITT, M. Oil extracted from spent coffee grounds as a renewable source for fatty acid methyl ester manufacturing. **Fuel**, v. 96, n. x, p. 70–76, 2012.

ALVES, R. C.; RODRIGUES, F.; NUNES, M. A.; VINHA, A. F.; OLIVEIRA, M. B. P. P. State of the art in coffee processing by-products. In: GALANAKIS, C. (Ed.). **Handbook of Coffee Processing By-Products**. 1. ed. Cambridge: Academic Press, 2017. p. 1–26.

ANDRADE, K. S. **Avaliação das técnicas de extração e do potencial antioxidante dos extratos obtidos a partir de casca e de borra de café (coffea arabica L.)**. 2011. Dissertação (Engenharia de Alimentos) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

ANDRADE, K. S.; GONÇALVES, R. T.; MARASCHIN, M.; RIBEIRO-DO-VALLE, R. M.; MARTÍNEZ, J.; FERREIRA, S. R. S. Supercritical fluid extraction from spent coffee grounds and coffee husks: Antioxidant activity and effect of operational variables on extract composition. **Talanta**, v. 88, p. 544–552, 2012.

AOCS. American Oil Chemist's Society. 1997.

ARAÚJO, O. A. S.; SILVA, F. R.; RAMOS, L. P.; LENZI, M. K.; NDIAYE, P. M.; CORAZZA, M. L. Phase behaviour measurements for the system (carbon dioxide + biodiesel + ethanol) at high pressures. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 47, p. 412–419, 2012.

BALLESTEROS, L. F.; RAMIREZ, M. J.; ORREGO, C. E.; TEIXEIRA, J. A.; MUSSATTO, S. I. Encapsulation of antioxidant phenolic compounds extracted from spent coffee grounds by freeze-drying and spray-drying using different coating materials. **Food Chemistry**, v. 237, p. 623–631, 2017.

BALVARDI, M.; MENDIOLA, J. A.; CASTRO-GÓMEZ, P.; FONTECHA, J.; REZAEI,

K.; IBÁÑEZ, E. Development of pressurized extraction processes for oil recovery from wild almond (*Amygdalus scoparia*). **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 92, n. 10, p. 1503–1511, 2015.

BARBOSA, H. M. A.; DE MELO, M. M. R.; COIMBRA, M. A.; PASSOS, C. P.; SILVA, C. M. Optimization of the supercritical fluid coextraction of oil and diterpenes from spent coffee grounds using experimental design and response surface methodology. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 85, p. 165–172, 2014.

BENAVIDES, A. H.; DORADO, D.; CAMARGO, A. D. P. S. Study of the fatty acid profile and the aroma composition of oil obtained from roasted Colombian coffee beans by supercritical fluid extraction. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 113, p. 44–52, 2016.

BOZDOGAN KONUSKAN, D.; ARSLAN, M.; OKSUZ, A. Physicochemical properties of cold pressed sunflower, peanut, rapeseed, mustard and olive oils grown in the Eastern Mediterranean region. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 26, p. 340–344, 2019.

BRUM, A. A. S.; ARRUDA, L. F. De; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Métodos de extração e qualidade da fração lipídica de Matérias-primas de origem vegetal e animal. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 849–854, 2009.

BURDAN, F. Caffeine in Coffee. In: PREEDY, V. (Ed.). **Coffee in Health and Disease Prevention**. 1. ed. Cambridge: Academic Press, 2014. p. 201–207.

CAMPOS-VEGA, R.; LOARCA-PI, G.; VERGARA-CASTA, H. A.; DAVE OOMAH, B. Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. **Trends in Food Science & Technology**, v. 45, p. 24–36, 2015.

CLARKE, C. J.; TU, W.-C.; LEVERS, O.; BRÖHL, A.; HALLETT, J. P. Green and sustainable solvents in chemical processes. **Chemical Reviews**, v. 118, p. 747–800, 2018.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Acompanhamento da safra brasileira**. 2017.

CORREA, M. de S. **Extração de inflorescência da bananeira (*Musa paradisíaca* L .) utilizando CO₂ supercrítico e propano comprimido**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

COUTO, R. M.; FERNANDES, J.; DA SILVA, M. D. R. G.; SIMÕES, P. C. Supercritical fluid extraction of lipids from spent coffee grounds. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 51, n. 2, p. 159–166, 2009.

CZAIKOSKI, K. **Cinética, composição química e atividade biológica de extratos de flores de *Eupatorium intermedium* obtidos com CO₂ supercrítico e propano comprimido**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

DÖHLERT, P.; WEIDAUER, M.; ENTHALER, S. Spent coffee ground as source for

hydrocarbon fuels. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, p. 146–152, 2015.

DORSEY, B. M.; JONES, M. A. Healthy components of coffee processing by-products. In: GALANAKIS, C. M. (Ed.). **Handbook of Coffee Processing By-Products: Sustainable Applications**. 1. ed. Cambridge: Academic Press, 2017. p. 27–62.

DUTRA, F. L. G.; HOFFMANN-RIBANI, R.; RIBANI, M. Determinação de compostos fenólicos por cromatografia líquida de alta eficiência isocrática durante estacionamento da erva-mate. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 119–123, 2010.

EFTHYMIPOULOS, I.; HELLIER, P.; LADOMMATOS, N.; RUSSO-PROFILI, A.; EVELEIGH, A.; ALIEV, A.; KAY, A.; MILLS-LAMPTEY, B. Influence of solvent selection and extraction temperature on yield and composition of lipids extracted from spent coffee grounds. **Industrial Crops and Products**, v. 119, n. March, p. 49–56, 2018.

EL-HADAD, S. S.; TIKHOMIROVA, N. A. Physicochemical properties and oxidative stability of butter oil supplemented with corn oil and dihydroquercetin. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 42, n. 10, p. 1–7, 2018.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Seis maiores estados produtores dos Cafés do Crasil atingiram 98% do volume da safra de 2017**. 2018.

FETZER, D. L.; CRUZ, P. N.; HAMERSKI, F.; CORAZZA, M. L. Extraction of baru (*Dipteryx alata* vogel) seed oil using compressed solvents technology. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 137, p. 23–33, 2018.

FRIZON, C. N. T. **Propriedades físico-químicas, sensoriais e estabilidade de uma nova bebida contendo extrato de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) e soja (*Glycine max*)**. 2011. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

GALETI, P. A. **Pelos caminhos do café**. 1. ed. Campinas: Cati, 2004.

GOMIDE, R. Operações com sistemas sólidos granulares. **Operações unitárias**, v. 1, p. 27–30, 1983.

GREEN, D. W.; PERRY, R. H. **Perry's chemical engineers' handbook**. 8. ed. New York: McGraw-Hill, 2007.

HERRERA, J. C.; LAMBOT, C. The coffee tree - genetic diversity and origin. In: FOLMER, B. (Ed.). **The Craft and Science of Coffee**. 1. ed. Cambridge: Academic Press, 2017. p. 1–16.

HERRERO, M.; MENDIOLA, J. A.; IBÁÑEZ, E.; TURNER, C.; WANG, J. Gas expanded liquids and switchable solvents. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 5, p. 24–30, 2017.

ICO. **Dados históricos**. 2018.

JENKINS, R. W.; STAGEMAN, N. E.; FORTUNE, C. M.; CHUCK, C. J. Effect of the type of bean, processing, and geographical location on the biodiesel produced from

waste coffee grounds. **Energy Fuels**, v. 28, p. 1166–1174, 2014.

JESSOP, P. G.; SUBRAMANIAM, B. Gas-Expanded Liquids. **Chemical review**, v. 107, p. 2666–2694, 2007.

KALANTZAKIS, G.; BLEKAS, G.; PEGKLIDOU, K.; BOSKOU, D. Stability and radical-scavenging activity of heated olive oil and other vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 108, n. 4, p. 329–335, 2006.

KARMEE, S. K. A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites. **Waste Management**, v. 72, p. 240–254, 2018.

KHMELINSKII, I.; PASQUALONE, A.; CAPONIO, F.; SQUEO, G.; SIKORSKA, E.; PARADISO, V. M.; SUMMO, C. Evaluation of total phenolic content in virgin olive oil using fluorescence excitation–emission spectroscopy coupled with chemometrics. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 99, p. 2513–2520, 2019.

KIM, J.; LEE, K. W. Coffee and its Active Compounds are Neuroprotective. In: PREEDY, V. (Ed.). **Coffee in Health and Disease Prevention**. 1. ed. Cambridge: Academic Press, 2014. p. 423–427.

KLEINWÄCHTER, M.; BYTOF, G.; SELMAR, D. Coffee Beans and Processing. In: PREEDY, V. (Ed.). **Coffee in Health and Disease Prevention**. 1. ed. Cambridge: Academic Press, 2015. p. 71–81.

KNOTHE, G. Structure indices in FA Chemistry. How relevant is the iodine value? v. 79, n. 9, p. 847–854, 2002.

KONDAMUDI, N.; MOHAPATRA, S. K.; MISRA, M. Spent coffee grounds as a versatile Source of green energy. **Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 11757–11760, 2008.

KWON, E. E.; YI, H.; JEON, Y. J. Sequential co-production of biodiesel and bioethanol with spent coffee grounds. **Bioresource Technology**, v. 136, p. 475–480, 2013.

LIU, Y.; TU, Q.; KNOTHE, G.; LU, M. Direct transesterification of spent coffee grounds for biodiesel production. **Fuel**, v. 199, p. 157–161, 2017.

LOW, J. H.; RAHMAN, W. A. W. A.; JAMALUDDIN, J. The influence of extraction parameters on spent coffee grounds as a renewable tannin resource. **Journal of Cleaner Production**, v. 101, p. 222–228, 2015.

MANNA, L.; BUGNONE, C. A.; BANCHERO, M. Valorization of hazelnut, coffee and grape wastes through supercritical fluid extraction of triglycerides and polyphenols. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 104, p. 204–211, 2015.

MANOUSHI, N.; SARAKATSIANOS, I.; SAMANIDOU, V. Extraction Techniques of Phenolic Compounds and Other Bioactive Compounds From Medicinal and Aromatic Plants. In: GRUMEZESCU, A. M.; HOLBAN, A. M. (Eds.). **Engineering Tools in the Beverage Industry**. 1. ed. Sawston: Woodhead Publishing, 2019. p. 283–314.

MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Bio-refinery approach for spent coffee grounds valorization. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 1077–1084, 2018.

MELO, M. M. R. De; BARBOSA, H. M. A.; PASSOS, C. P.; SILVA, C. M. Supercritical fluid extraction of spent coffee grounds: Measurement of extraction curves, oil characterization and economic analysis. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 86, p. 150–159, 2014.

MELO, S. **Extração do limoneno da casca de laranja**. 2018.

MUEANMAS, C.; NIKHOM, R.; PETCHKAEW, A.; IEWKITTAYAKORN, J.; PRASERTSIT, K. Extraction and esterification of waste coffee grounds oil as non-edible feedstock for biodiesel production. **Renewable Energy**, p. 1–12, 2018.

MUSSATTO, S. I.; BALLESTEROS, L. F.; MARTINS, S.; TEIXEIRA, J. A. Extraction of antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. **Separation and Purification Technology**, v. 83, p. 173–179, 2011.

MUSSATTO, S. I. Generating Biomedical Polyphenolic Compounds from Spent Coffee or Silverskin. In: PREEDY, V. (Ed.). **Coffee in Health and Disease Prevention**. 1. ed. Cambridge: Academic Press, 2014. p. 93–106.

NAJDANOVIC-VISAK, V.; YEE, F.; LEE, -Lam; TAVARES, M. T.; ARMSTRONG, A. Kinetics of extraction and in situ transesterification of oils from spent coffee grounds. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 2611–2616, 2017.

NEVES, L. W. de A. **Fazer ou Comprar: uma análise sob a perspectiva das teorias da economia dos custos de transação e da visão baseada nos recursos**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

OLIVEIRA, N. A. De; SANTIAGO, H. P. C.; FUKUMASU, H.; OLIVEIRA, A. L. De. Green coffee extracts rich in diterpenes e process optimization of pressurized liquid extraction using ethanol as solvent. **Journal of Food Engineering**, v. 224, p. 148–155, 2018.

ORTIZ, R. W. pacheco. **Estudo teórico e experimental da extração de café com ciclos de compressão e descompressão hidrostática**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Setor de Tecnologia, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

PAGE, J. C.; ARRUDA, N. P.; FREITAS, S. P. Crude ethanolic extract from spent coffee grounds: Volatile and functional properties. **Waste Management**, v. 69, p. 463–469, 2017.

PANUSA, A.; ZUORRO, A.; LAVECCHIA, R.; MARROSU, G.; PETRUCCI, R. Recovery of natural antioxidants from spent coffee grounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, p. 4162–4168, 2013.

PARK, J.; KIM, B.; SON, J.; LEE, J. W. Solvo-thermal in situ transesterification of wet spent coffee grounds for the production of biodiesel. **Bioresource Technology journal**, v. 249, p. 494–500, 2018.

PEREIRA, C. G.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: fundamentals, applications and economic perspectives. **Food and bioprocess Technology**, v. 3, p. 340–372, 2010.

PEREIRA, G. V. D. M.; NETO, D. P. D. C.; JÚNIOR, A. I. M.; VÁSQUEZ, Z. S.; MEDEIROS, A. B. P.; VANDENBERGHE, L. P. S.; SOCCOL, C. R. Exploring the impacts of postharvest processing on the aroma formation of coffee beans – a review. **Food Chemistry**, v. 272, p. 441–452, 2019.

PESHEV, D.; MITEV, D.; PEEVA, L.; PEEV, G. Valorization of spent coffee grounds – a new approach. **Separation and Purification Technology**, v. 192, p. 271–277, 2017.

PHIMSEN, S.; KIATKITTIPONG, W.; YAMADA, H.; TAGAWA, T.; KIATKITTIPONG, K.; LAOSIRIPOJANA, N.; ASSABUMRUNGRAT, S. Oil extracted from spent coffee grounds for bio-hydrotreated diesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 126, p. 1028–1036, 2016.

POURMORTAZAVI, S. M.; HAJIMIRSADEGHI, S. S. Supercritical fluid extraction in plant essential and volatile oil analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1163, p. 2–24, 2007.

RAMOS, M. J.; FERNÁNDEZ, C. M.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; PÉREZ, Á. Bioresource Technology Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 261–268, 2009.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YAND, M.; CATHERINE, R. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 26, n. 98, p. 1231–1237, 1999.

REVERCHON, E.; MARCO, I. De. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. **J. of Supercritical Fluids**, v. 38, p. 146–166, 2006.

ROCHA, M. V. P.; DE MATOS, L. J. B. L.; LIMA, L. P. De; FIGUEIREDO, P. M. da S.; LUCENA, I. L.; FERNANDES, F. A. N.; GONÇALVES, L. R. B. Ultrasound-assisted production of biodiesel and ethanol from spent coffee grounds. **Bioresource Technology**, v. 167, p. 343–348, 2014.

RODRIGUES, G. de M.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, C. Da. Pressurized liquid extraction of oil from soybean seeds. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 95, n. 12, p. 2383–2389, 2017.

RODRÍGUES, P. C.; MENDIOLA, J. A.; QUIRANTES-PINÉ, P. R.; IBÁÑEZ, E.; SEGURA, C. A. Green downstream processing using supercritical carbon dioxide, CO₂-expanded ethanol and pressurized hot water extractions for recovering bioactive compounds from *Moringa oleifera* leaves. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 116, p. 90–100, 2016.

ROSTAGNO, M. A.; CELEGHINI, R. M. S.; DEBIEN, I. C. N.; NOGUEIRA, G. C.; MEIRELES, M. A. A. Phenolic compounds in coffee compared to other beverages. In: PREEDY, V. (Ed.). **Coffee in Health and Disease Prevention**. 1. ed. Cambridge: Academic Press., 2014. p. 137–142.

SHANG, Y. F.; XU, J. L.; LEE, W. J.; UM, B. H. Antioxidative polyphenolics obtained from spent coffee grounds by pressurized liquid extraction. **South African Journal of Botany**, v. 109, p. 75–80, 2016.

SIOUGKROU, E.; GALINDO, A.; ADJIMAN, C. S. On the optimal design of gas-expanded liquids based on process performance. **Chemical Engineering Science**, v. 115, p. 19–30, 2014.

SLUITER, A.; HAMES, B.; HYMAN, D.; PAYNE, C.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D.; NREL, J. W. Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process samples. **National Renewable Energy Laboratory (NREL)**, Golden, p. 9, 2008.

SONG, F. L.; GAN, R. Y.; ZHANG, Y.; XIAO, Q.; KUANG, L.; LI, H. Bin. Total phenolic contents and antioxidant capacities of selected chinese medicinal plants. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 11, n. 6, p. 2362–2372, 2010.

VARNAM, A. H.; SUTHERLAND, J. P. Coffee. In: HAPMAN; HALL (Eds.). **Beverages - Technology, Chemistry And Microbiology**. 1. ed. Berlin: Springer US, 1994. p. 191–255.

XU, H.; WANG, W.; LIU, X.; YUAN, F.; GAO, Y. Antioxidative phenolics obtained from spent coffee grounds (*Coffea arabica* L.) by subcritical water extraction. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 946–954, 2015.

ZUIM, D. R. **Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel**. 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ZUORRO, A.; LAVECCHIA, R. Spent coffee grounds as a valuable source of phenolic compounds and bioenergy. **Journal of Cleaner Production**, v. 34, p. 49–56, 2012.