

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MICHELI NOLASCO ARAUJO

EXTRAÇÃO SEQUENCIAL COM SOLVENTES PRESSURIZADOS DE ÓLEO E
COMPOSTOS FENÓLICOS DA BORRA DE CAFÉ

CURTIBA

2022

MICHELI NOLASCO ARAUJO

EXTRAÇÃO SEQUENCIAL COM SOLVENTES PRESSURIZADOS DE ÓLEO E
COMPOSTOS FENÓLICOS DA BORRA DE CAFÉ

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza
Coorientador: Prof. Dr. Júlio César de Carvalho

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Araujo, Micheli Nolasco.

Extração sequencial com solventes pressurizados de óleo e compostos fenólicos da borra de café. / Micheli Nolasco Araujo. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza.

Coorientador: Prof. Dr. Júlio César de Carvalho.

1. Indústria cafeeira. 2. Café - Processamento. 3. Biorrefinaria - Brasil. 4. Extração (Química). I. Corazza, Marcos Lúcio. II. Carvalho, Júlio César de. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia. IV. Título.

ATA Nº171

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE DOUTORADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTORA EM ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS E BIOTECNOLOGIA

No dia dezanove de dezembro de dois mil e vinte e dois às 14:00 horas, na sala virtual (Plataforma Microsoft Teams), Remota via Microsoft Teams, foram instaladas as atividades pertinentes ao rito de defesa de tese da doutoranda **MICHELI NOLASCO ARAUJO**, intitulada: **EXTRAÇÃO SEQUENCIAL COM SOLVENTES PRESSURIZADOS DE ÓLEO E COMPOSTOS FENÓLICOS DA BORRA DE CAFÉ**, sob orientação do Prof. Dr. MARCOS LÚCIO CORAZZA. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS E BIOTECNOLOGIA da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: MARCOS LÚCIO CORAZZA (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), EDSON ANTONIO DA SILVA (UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ), JULIO CESAR DE CARVALHO (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), LUCIANA PORTO DE SOUZA VANDENBERGHE (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), ALEXANDRE FERREIRA SANTOS (DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ). A presidência iniciou os ritos definidos pelo Colegiado do Programa e, após exarados os pareceres dos membros do comitê examinador e da respectiva contra argumentação, ocorreu a leitura do parecer final da banca examinadora, que decidiu pela APROVAÇÃO. Este resultado deverá ser homologado pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais definidos pelo programa. A outorga de título de doutora está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, MARCOS LÚCIO CORAZZA, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos demais membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 19 de Dezembro de 2022.

Assinatura Eletrônica

21/12/2022 13:11:57.0

MARCOS LÚCIO CORAZZA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

21/12/2022 12:35:54.0

EDSON ANTONIO DA SILVA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

09/01/2023 14:59:55.0

JULIO CESAR DE CARVALHO

Coorientador(a)

Assinatura Eletrônica

21/12/2022 12:23:11.0

LUCIANA PORTO DE SOUZA VANDENBERGHE

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

21/12/2022 12:17:42.0

ALEXANDRE FERREIRA SANTOS

Avaliador Externo (DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS E BIOTECNOLOGIA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **MICHEL NOLASCO ARAUJO** intitulada: **EXTRAÇÃO SEQUENCIAL COM SOLVENTES PRESSURIZADOS DE ÓLEO E COMPOSTOS FENÓLICOS DA BORRA DE CAFÉ**, sob orientação do Prof. Dr. MARCOS LÚCIO CORAZZA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora 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, 19 de Dezembro de 2022.

Assinatura Eletrônica

21/12/2022 13:11:57.0

MARCOS LÚCIO CORAZZA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

21/12/2022 12:35:54.0

EDSON ANTONIO DA SILVA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO
PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

09/01/2023 14:59:55.0

JULIO CESAR DE CARVALHO

Coorientador(a)

Assinatura Eletrônica

21/12/2022 12:23:11.0

LUCIANA PORTO DE SOUZA VANDENBERGHE

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

21/12/2022 12:17:42.0

ALEXANDRE FERREIRA SANTOS

Avaliador Externo (DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico este trabalho a Deus, que me mostrou que a verdadeira felicidade é estar na companhia Dele. E à minha família.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois sem ele não teria chegado até aqui.

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

Ao Prof. Dr. Júlio César de Carvalho por todo apoio, pelas contribuições para a realização desse trabalho, e pelas conversas motivadoras.

A minha família, que mesmo longe sempre esteve torcendo por mim e me apoiando.

A Marcelle, que foi uma amiga com a qual pude contar com apoio nas atividades do laboratório e na vida.

Aos meus colegas de laboratório Kanda, Marcelle, Lucas, Natalia, Giulia. Vocês fizeram os dias de trabalho no laboratório muito mais animados. Em especial o meu agradecimento ao Kanda pelo apoio técnico e pela amizade.

Aos meus mentores Davi Krulis e Beth Castro que me ajudaram a crescer em Deus e me aconselharam na área profissional e em todos aspectos da vida. Sem o apoio de vocês não sei como teria chegado até aqui.

A Rosane, Daniele Costa, Daniele Taborda e Karla Meyer do meu grupo do CR. Em especial, a minha madrinha Karla Meyer que também foi uma conselheira e amiga que a cada conversa me confrontava e incentivava a crescer.

A minha Célula Yare, aprendi muito com vocês e desejo o melhor. Obrigada por estarem comigo Gabriela Hassler, Gabriela Farah, Elizeu e Felipe.

A Sarah Anabelle Silva que eu adotei como irmã em Curitiba. E ao Tiago que esteve torcendo por mim.

A Talita e Querem minhas amigas que vibraram com cada conquista minha.

Ao Prof. Dr. Alexandre Ferreira Santos pela amizade.

À secretária do Programa, Joyce, pela competência e pronta disposição a ajudar.

A Giuliana Varela e Natalia do Carmo pelas contribuições para realização desse trabalho.

A Fabiane Hamerski pelo auxílio com as análises.

A Andréa e Patrícia, técnicas da Central Analítica do Politécnico.

A CAPES pelo apoio financeiro e bolsas de estudo.

“Confie no Senhor de todo o seu coração e não se apoie em seu próprio entendimento”.

Provérbios 3:5

RESUMO

A borra de café (BC) é um dos maiores resíduos da indústria cafeeira representando 40-45% dos grãos maduros. Atualmente, a BC proveniente de cafeteria é descartada em aterros sanitários ou aplicada em compostagem. Porém, a BC pode ser utilizada como uma matéria-prima para biorrefinaria, pois possui grande variedade de compostos que podem ser usados para produzir energia ou produtos de valor agregado (fibras, lipídios, compostos nitrogenados, minerais, alcaloides, polifenóis, taninos, tocoferóis e antocianinas). A extração de óleo e biomoléculas da BC tem sido apontada na literatura recente como o processo mais simples e rentável para proporcionar o fracionamento e posterior beneficiamento dos compostos em produtos acabados. A extração com fluido pressurizado tem se destacado dentre os métodos recentemente estudados, pois oferece vantagens em relação aos métodos de extração convencionais, como a utilização de solventes verdes, menor tempo de extração, utilização de menores quantidades de solvente, maior seletividade, dentre outros. Além disso, a extração com fluido pressurizado pode ser realizada de forma sequencial, onde a mesma matriz é submetida a mais de uma etapa de extração, com solvente e métodos que podem variar dos anteriores. A partir da extração sequencial pode-se obter maior rendimento e o fracionamento do extrato. Para a extração sequencial, convencionalmente a polaridade do solvente aumenta de uma etapa para outra. Na literatura, propano comprimido (EPC) ou butano comprimido (EBC) são solventes apolares que apresentam bons resultados na extração de óleo para diversas matrizes em termos de rendimento e tempo de extração, porém não foi encontrado na literatura extração de óleo de BC com EPC ou EBC. Na extração com solventes apolares, $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ apresentou menor tempo de extração e uso de menor quantidade de solvente. Neste trabalho, foi estudado a extração sequencial de óleo e extrato fenólico da BC usando EPC+CXL e EBC+CXL e a comparação com as extrações EPC (40 – 80 °C; 2 – 10 MPa; 1, 2 e 3 g de propano/min), EBC (40 – 80 °C; 2 – 10 MPa) e $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (40, 65 e 80°C; 2 e 10 MPa; 0,5:1 e 2:1 $\text{g}_{\text{etanol}}:\text{g}_{\text{borra}}$) em etapa única. Foram obtidos rendimentos estatisticamente semelhantes ($p \leq 0.05$) para a extração EPC e EBC com média de 11,39% e 11,55%, respectivamente. Nas extrações do sólido desengordurado (SD) com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ o maior rendimento de 2,11% foi obtido com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1) 80 °C e 20 MPa. Na análise de compostos fenólicos foi observado que a extração sequencial empregada foi eficaz para o fracionamento do extrato em óleo de BC com média de 0,2 mg GAE/g_{BC}, (valores semelhantes aos das amostras comerciais de óleo de café verde) e extrato fenólico com $4,4 \pm 0,5$ mg GAE/g_{BC}. Além disso, a extração de lipídeos da BC na primeira etapa de extração permitiu o aumento da recuperação de fenólicos na segunda etapa de extração de 431% em relação a extração $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ em etapa única. Os ácidos linoleico e palmítico foram os ácidos graxos predominantes nas amostras representando 78 – 79% dos ácidos graxos. E o poder calorífico superior da BC, SD e sólido exaurido (SE) foi de 21,435, 18,905 e 19,150 MJ/kg, respectivamente. O SE ao final do processo de extração ainda representa 86% da massa inicial da BC. Similarmente ao realizado nas indústrias de café solúvel, o SE pode ser queimado para geração de energia nas caldeiras da planta de extração com fluido pressurizado ou pode ser utilizado em outros bioprocessos, pois ainda possuem 35,41% de carboidrato e $22,89 \pm 1,18\%$ de lignina após na extração pressurizada. Os resultados demonstraram a viabilidade técnica da utilização da extração sequencial com EPC e EBC para obtenção de óleo da BC seguida da extração com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ para obtenção de extrato com alta concentração de fenólicos, sendo que por meio desta técnica tem-se aumento na recuperação de compostos fenólicos.

Palavras-chave: Extração sequencial, óleo de borra de café, compostos fenólicos, biorrefinaria, etanol expandido com CO_2 , propano e butano comprimido.

ABSTRACT

Spent coffee grounds (SCG) is one of the largest residues in the coffee industry, representing 40-45% of mature coffee beans. Currently, SCG from coffee shops is disposed of in landfills or applied in compost. However, coffee grounds can be used as a raw material for biorefinery because it has a wide variety of compounds that can be used to produce energy or value-added products (fibers, lipids, nitrogenous compounds, minerals, alkaloids, polyphenols, tannins, tocopherols and anthocyanins). The oil and biomolecules extraction from SCG had been pointed out in the recent literature as the simplest and most profitable process to provide the fractionation and subsequent improvement of compounds into finished products. Among the methods used to obtain coffee grounds extract, extraction with pressurized fluid (PFE) has stood out because it offers advantages over conventional extraction methods, such as the use of green solvents, shorter extraction time, use of smaller amounts of solvent, greater selectivity, among others. In addition, PFE can be performed sequentially, where the same matrix is subjected to more than one extraction step, with solvent and methods that may vary from the previous ones. Using sequential extraction, higher yields and fractionation of the extract can be obtained. For sequential extraction, conventionally the polarity of the solvent increases from one step to the next. In the literature, propane and compressed butane are non-polar solvents that present good results in the extraction of neutral oil for several matrices in terms of yield and extraction time, but it was not found in the literature extraction of coffee grounds oil with compressed propane (CPE) or compressed butane (CBE). In the extraction with non-polar solvents, $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ showed a shorter extraction time and the use of a smaller amount of solvent. In this work, sequential extraction of oil and phenolic extract from coffee grounds using CPE+CXL and CBE+CXL was studied and compared to the extraction with CPE (40 – 80 °C; 2 – 10 MPa; 1, 2 and 3 g of propane/min), CBE (40 – 80 °C; 2 – 10 MPa) and $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (65 – 80 °C; 2 – 10 MPa; 0.5:1 and 2:1 $\text{g}_{\text{EtOH}}:\text{g}_{\text{propane}}$) in a single step. Statistically similar yields ($p \leq 0.05$) were obtained for extraction with CPE and CBE with an average of 11.39% and 11.55%, respectively. In the extractions of the defatted solid (SD) with $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ the highest yield of 2.11% was obtained with $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1) 80 °C and 20 MPa. In the analysis of phenolic compounds, it was observed that the sequential extraction used was effective for the fractionation of the extract in coffee grounds oil with an average of 0.2 mg GAE/g_{BC}, (values similar to those observed in commercial samples of green coffee oil) and phenolic extract with 4.4 ± 0.5 mg GAE/g_{BC}. In addition, the extraction of lipids from the fatty defatted solid (FDS) in the first extraction step allowed an increase in phenolic recovery in the second extraction step of 431% compared to $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ extraction in a single step. Linoleic and palmitic acids were the main fatty acids in the samples representing 78 – 79% of the total acids. And the higher calorific value of SCG, FDS and defatted solid (DS) was 21.435 MJ/kg, 18.905 MJ/kg and 19.150 MJ/kg, respectively. The DS at the end of the extraction process still represents 86% of the initial mass of the SCG. Similar to what is done in the soluble coffee industries, DS can be burned to generate energy in the boilers of the extraction plant with pressurized fluid or can be used in other bioprocesses, as they still have 35.41% carbohydrate and $22.89 \pm 1.18\%$ lignin in pressurized extraction. The results demonstrated the technical viability of using sequential extraction with propane and compressed butane to obtain oil from coffee grounds, followed by extraction with $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ to obtain an extract with a high concentration of phenolics. increased recovery of phenolic compounds.

Keywords: Sequential extraction, spent coffee grounds oil, phenolic compounds, biorefinery, CO_2 -expanded ethanol, pressurized propane and butane.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – FLUXO DE INFORMAÇÃO ATRAVÉS AS DIFERENTES FASES DA APLICAÇÃO DA METODOLOGIA PRISMA NESTE TRABALHO.	28
FIGURA 2 – EVOLUÇÃO HISTÓRICA DA BIORREFINARIA DE BC E EXTRAÇÃO PRESSURIZADA DE BC NO BANCO DE DADOS UTILIZADO NESTE ESTUDO.....	29
FIGURA 3 – DISTRIBUIÇÃO DAS PUBLICAÇÕES SELECIONADAS NESTE ESTUDO POR PAÍS.	29
FIGURA 4 - NÚMERO DE MENÇÕES AOS PRODUTOS INDICADOS NOS 52 ARTIGOS ANALISADOS. OUTROS CONTEMPLAM: DITERPENOS, CAFEÍNA E ÁCIDO LÁCTICO.	45
FIGURA 5 - POSSÍVEIS APLICAÇÕES DE SUBPRODUTOS GERADOS A PARTIR DE BORRAS DE CAFÉ.....	46
FIGURA 6 – FIGURA ESQUEMÁTICA EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS EPC+CXL E EBC+CXL.	56
FIGURA 7 – UNIDADE DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA. M: MANÔMETRO; V1 E V2: VÁLVULAS DO RESERVATÓRIO DE SOLVENTE (CILINDRO DE CO ₂ , PROPANO OU BUTANO); V3: VÁLVULA ESFERA; V4: VÁLVULA AGULHA E; V5: VÁLVULA AGULHA COM REGULAGEM MICROMÉTRICA.	57
FIGURA 8 – CURVAS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ USANDO PROPANO COMPRIMIDO COM VAZÃO MÁSSICA DE SOLVENTE DE 1 g/min, TEMPO DE EXTRAÇÃO ESTÁTICA DE 10 min, TAMANHO DE PARTÍCULAS DE 0,356 mm, DIFERENTES PRESSÕES (2 – 10 MPa) E TEMPERATURAS (40 – 80 °C).....	69
FIGURA 9 – TAXA INICIAL DA EXTRAÇÃO POR TEMPO DE EXTRAÇÃO DINÂMICA PARA AS EXTRAÇÕES COM PROPANO COMPRIMIDO PARA DIFERENTES TEMPERATURAS (40 – 60 – 80 °C) E PRESSÕES (2 – 6 -10 MPa).	70
FIGURA 10 – CURVAS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ USANDO PROPANO COMPRIMIDO A 60 °C, 10 MPa, VAZÃO MÁSSICA DE SOLVENTE DE 1 g/min, TEMPO DE EXTRAÇÃO DINÂMICA DE 60 min,	

TAMANHO DE PARTÍCULAS DE 0,356 mm E DIFERENTES TEMPOS DE EXTRAÇÃO ESTÁTICA (0, 10, 30 e 60 min).....	71
FIGURA 11 – CURVAS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ USANDO PROPANO COMPRIMIDO A 60 °C, 6 MPa, VAZÃO MÁSSICA DE SOLVENTE DE 1 g/min, TEMPO DE EXTRAÇÃO ESTÁTICA DE 10 min E DIFERENTES TAMANHOS MÉDIOS DE PARTÍCULAS (0,356 e 0,867 mm).....	71
FIGURA 12 – CURVAS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ USANDO PROPANO COMPRIMIDO A 60 °C, 6 MPa, TEMPO DE EXTRAÇÃO ESTÁTICA DE 10 min, TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULAS DE 0,356 mm E DIFERENTES VAZÕES MÁSSICAS DE SOLVENTE ($1,05 \pm 0,01$ g/min, $2,11 \pm 0,06$ g/min e $3,15 \pm 0,09$ g/min).	72
FIGURA 13 – CURVAS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ USANDO BUTANO COMPRIMIDO (EBC) COM VAZÃO MÁSSICA DE SOLVENTE DE 1 g/min, TAMANHO DE PARTÍCULAS DE 0,356 mm, DIFERENTES PRESSÕES (2 – 10 MPa), TEMPERATURAS (40 – 80 °C) E TEMPO DE EXTRAÇÃO ESTÁTICA (10 e 30 min).....	73
FIGURA 14 – TAXA INICIAL DA EXTRAÇÃO POR TEMPO DE EXTRAÇÃO DINÂMICA PARA AS EXTRAÇÕES COM PROPANO COMPRIMIDO PARA DIFERENTES TEMPERATURAS (40 – 80 °C), PRESSÕES (2 – 10 MPa) E TEMPO DE EXTRAÇÃO ESTÁTICA (10 – 30 MIN).....	73
FIGURA 15 – CURVAS DE EXTRATO DE BORRA DE CAFÉ (OBC) USANDO $scCO_2+EtOH$ COM VAZÃO MÁSSICA DE SOLVENTE DE $1,90 \pm 0,07$ g/min, TEMPO DE EXTRAÇÃO ESTÁTICA DE 30 min, TAMANHO DE PARTÍCULAS DE 0,356 mm, DIFERENTES PRESSÕES (10 e 20 MPa) E TEMPERATURAS (60 e 80 °C).	74
FIGURA 16 – CURVA DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DO ÓLEO DA BORRA DE CAFÉ OBTIDO COM PROPANO COMPRIMIDO SEGUIDA DA EXTRAÇÃO DA FRAÇÃO FENÓLICO DO SÓLIDO DESENGORDURADO DA EXTRAÇÃO COM PROPANO COMPRIMIDO (SDP) USANDO $scCO_2+EtOH$ COM VAZÃO MÁSSICA DE SOLVENTE DE $1,95 \pm 0,16$ g/min, TEMPO DE EXTRAÇÃO ESTÁTICA DE 30 min, TAMANHO DE PARTÍCULAS DE 0,356 mm, DIFERENTES PRESSÕES (10 e 20 MPa) E TEMPERATURAS (60 e 80 °C).	75

FIGURA 17 – CURVA DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DO ÓLEO DA BORRA DE CAFÉ
OBTIDO COM BUTANO COMPRIMIDO SEGUIDA DA EXTRAÇÃO DA
FRAÇÃO FENÓLICO DO SÓLIDO DESENGORDURADO DA EXTRAÇÃO
COM BUTANO COMPRIMIDO (SDB) USANDO $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ COM
VAZÃO MÁSSICA DE SOLVENTE DE $1,85 \pm 0,07 \text{ g/min}$, TEMPO DE
EXTRAÇÃO ESTÁTICA DE 30 min, TAMANHO DE PARTÍCULAS DE
0,356 mm, DIFERENTES PRESSÕES (10 e 20 MPa) E TEMPERATURAS (60
e 80 °C). 76

FIGURA 18 – (A) AMOSTRA DE BORRA DE CAFÉ APÓS PRÉ-TRATAMENTO. (B)
SÓLIDO EXAURIDO PROVENIENTE DA EXTRAÇÃO EPC (60 °C e 60
MPa). (C) SÓLIDO EXAURIDO PROVENIENTE DA EXTRAÇÃO EBC (40
°C e 2 MPa). (D) EPC (BC) - ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ OBTIDOS COM
PROPANO; EBC (BC) - ÓLEO DA BORRA DE CAFÉ OBTIDO COM
BUTANO COMPRIMIDO; CXL (BC) - EXTRATO DA BORRA DE CAFÉ
OBTIDO COM $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$; CXL (SE EPC) – EXTRATO FENÓLICO DO
SÓLIDO EXAURIDO PROVENIENTE DA EXTRAÇÃO CPE (60 °C e 60
MPa) OBTIDO USANDO $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$; CXL (SE EBC) - EXTRATO
FENÓLICO DO SÓLIDO EXAURIDO PROVENIENTE DA EXTRAÇÃO
CBE (40 °C e 2 MPa) OBTIDO USANDO $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$; Hex – ÓLEO DE
BORRA DE CAFÉ OBTIDO EM SOXHLET COM N-HEXANO; AcEt –
ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ OBTIDO EM SOXHLET COM ACETATO DE
ETILA; EtOH – ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ OBTIDO EM SOXHLET COM
ETANOL; OCVC1 – ÓLEO DE CAFÉ VERDE COMERCIAL 1; OCVC2 –
ÓLEO DE CAFÉ VERDE COMERCIAL 2. 78

FIGURA 19 – CURVAS DE DSC DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ.
..... 82

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – TOP 10 REVISTAS EM TERMOS DE PUBLICAÇÕES E CITAÇÕES.	30
TABELA 2 – RESUMO DOS RESULTADOS DE DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BC.....	33
TABELA 3 – COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ.	39
TABELA 4 – COMPOSIÇÃO DO ÓLEO SCG OBTIDO POR EXTRAÇÃO DE FLUIDO PRESSURIZADO (PFE) E MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE BAIXA PRESSÃO (PFE).	41
TABELA 5 – COMPOSIÇÃO DA BC E SE DA EXTRAÇÃO.	44
TABELA 6 – PERFIL DE DIÂMETRO DE PARTÍCULAS DAS AMOSTRAS DE BORRA DE CAFÉ.	64
TABELA 7 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RESULTADOS DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ (BC) USANDO PROPANO COMPRIMIDO (EPC), BUTANO COMPRIMIDO (EBC) E $scCO_2+EtOH$ (CXL). EXTRAÇÕES COM SOLVENTES LÍQUIDOS, EM SOXHLET (SOX) FORAM FEITAS PARA COMPARAÇÃO.....	66
TABELA 8 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RENDIMENTOS DOS EXTRATOS DE FENÓLICOS DO SÓLIDO DESENGORDURADO (SDP E SDB) USANDO $scCO_2+EtOH$ (CXL) COM 30 min DE EXTRAÇÃO ESTÁTICA E TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULAS DE 0,356 mm NA SEGUNDA ETAPA DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL.....	68
TABELA 9 – PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ OBTIDOS COM EPC, EBC, $SCCO_2+EtOH$, SOXHLET E ÓLEO DE CAFÉ VERDE COMERCIAL.....	79
TABELA 10 – TEOR DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS (TFT) DO ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ (BC) E EXTRATO FENÓLICO DO SÓLIDO DESENGORDURADO (SDP E SDB).....	80
TABELA 11 – TEOR DE CARBOIDRATOS, TEOR DE LIGNINA E PODER CALORÍFICO SUPERIOR DA BORRA DE CAFÉ (BC), SÓLIDO DESENGORDURADO DA EXTRAÇÃO SOXHLET (SDS) E DO SÓLIDO EXAURIDO (SE).....	83

TABELA 12 – PODER CALORÍFICO SUPERIOR DA BORRA DE CAFÉ (BC), SÓLIDO DESENGORDURADO DA EXTRAÇÃO SOXHLET (SDS) E DO SÓLIDO EXAURIDO (SE).....	83
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ρ	- Densidade do solvente (g/mL)
1,2-DAG	- 1,2-diacilgliceróis
1,3-DAG	- 1,3-diacilgliceróis
ACE	- Ácido cafeico equivalente
AcEt	- Acetato de etila
AGE	- Ácido gálico equivalente
AGL	- Ácido graxo livre
AOCS	- <i>American Oil Chemists' Society</i>
ASE	- <i>Accelerated solvent extraction</i>
BC	- Borra de café
BCY	- Rendimento de conversão de biodiesel (%)
CLAE	- Cromatografia líquida de alta eficiência
CXL	- <i>CO₂-expanded liquids</i>
DUFA	- Di-insaturado;
EtOH	- Etanol
FAME	- Ésteres metílicos de ácidos graxos
FSC	- Fluido supercrítico
GXL	- <i>Gas-expanded liquids</i>
HHV	- Poder calorífico superior
HPTE	- <i>High Pressure and Temperature Extraction</i>
IV	- Valor de iodo
MAE	- <i>Microwave-assisted Extraction</i>
MAG	- Monoacilglicerol
MM FA	- Massa molar média de ácidos graxos
MUFA	- Mono-insaturado
NADES	- <i>Natural deep eutectic solvents</i>
P	- Pressão (MPa)
PLE	- <i>Pressurized Liquid Extraction</i>
RMEB	- Razão mássica de etanol para borra de café ($\text{g}_{\text{EtOH}}/\text{g}_{\text{borra}}$)
scCO ₂	- Dióxido de carbono supercrítico
scCO ₂ +EtOH	- Dióxido de carbono supercrítico com etanol
SD	- Sólido desengordurado

SE	- Sólido exaurido
SFA	- Ácido graxo saturado
SFE	- <i>Supercritical Fluid Extraction</i>
SFEC	- <i>Supercritical Fluid Extraction with co-solvente</i>
SV	- Valor de saponificação
T	- Temperatura (°C)
TAG	- Triacilgliceróis
TD	- Tempo de extração dinâmica (min)
TE	- Tempo de extração estática (min)
TFT	- Teor de fenólicos totais
TPC	- <i>Total phenolic content</i>
UE	- <i>Ultrasonic Extraction</i>
UFA	- Insaturado

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	21
1.1.	OBJETIVOS	22
1.1.1.	Objetivos específicos	23
2.	REVISÃO DA LITERATURA.....	24
2.1.	INTRODUÇÃO	24
2.2.	METODOLOGIA PRISMA	27
2.2.1.	Visão geral	28
2.3.	EXTRAÇÃO COM FLUIDO PRESSURIZADO	31
2.3.1.	Influência dos parâmetros operacionais da extração na recuperação de óleo.....	31
2.3.2.	Extração sequencial	37
2.3.3.	Composição do óleo de borra de café.....	38
2.3.4.	Composição do sólido exaurido.....	43
2.4.	PRINCIPAIS SUBPRODUTOS.....	45
2.5.	BIOREFINARIA PARA VALORIZAÇÃO DA BORRA DE CAFÉ - BIOECONOMIA CIRCULAR.....	48
2.6.	ASPECTOS ECONÔMICOS E LOGÍSTICOS DA BIORREFINARIA DE BORRA DE CAFÉ.....	50
2.7.	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	51
3.	MATERIAL E MÉTODOS	53
3.1.	COLETA E PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS	53
3.2.	CARACTERIZAÇÃO DO LEITO DE PARTÍCULAS DAS EXTRAÇÕES COM PROPANO COMPRIMIDO (EPC), BUTANO COMPRIMIDO (EBC) E SCCO ₂ +ETOH (CXL)	54
3.2.1.	Tamanho médio das partículas	54
3.2.2.	Densidade e porosidade	54
3.3.	EXTRAÇÃO SOXHLET	55

3.4.	EXTRAÇÃO SEQUENCIAL	55
3.4.1.	Extração de óleo de borra de café usando propano e butano comprimido	56
3.4.2.	Extração da fração fenólica do sólido desengordurado usando scCO ₂ +EtOH (CXL)	58
3.5.	ANÁLISE DO ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ	59
3.5.1.	Perfil de ácidos graxos.....	59
3.5.2.	Determinação do teor de compostos fenólicos totais (TFT).....	59
3.5.3.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	60
3.5.4.	Estabilidade oxidativa por análise termogravimétrica (TGA).....	60
3.6.	ANÁLISE DOS SÓLIDOS (BC, SD E SE)	60
3.6.1.	Teor de cinzas	60
3.6.2.	Lignina solúvel e insolúvel.....	61
3.6.3.	Carboidratos estruturais	62
3.6.4.	Poder calorífico da borra de café residual	63
3.7.	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	63
4.	RESULTADOSE DISCUSSÃO.....	64
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS E DO LEITO DAS EXTRAÇÕES	64
4.2.	RENDIMENTO DE ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ	65
4.2.1.	Etapa única de extração	65
4.2.2.	Extração sequencial	67
4.3.	CINÉTICAS DE EXTRAÇÃO	68
4.3.1.	Curvas de extração de óleo de borra de café usando propano comprimido (EPC)	68
4.3.2.	Curvas de extração de óleo de borra de café usando butano comprimido (EBC)	72
4.3.3.	Curvas da extração da fração fenólica do sólido desengordurado usando scCO ₂ +EtOH (CXL)	74
4.3.4.	Curvas da extração sequencial.....	74
4.4.	ANÁLISES	77
4.4.1.	Perfil de ácidos graxos do óleo da borra de café	78

4.4.2. Teor de fenólicos totais (TFT).....	79
4.4.3. Análise térmica por TGA e DSC	81
4.4.4. Teor de carboidratos, teor de lignina e poder calorífico da borra de café, sólido desengordurado e do sólido exaurido	82
5. CONCLUSÕES.....	85
6. REFERÊNCIAS.....	87

1. INTRODUÇÃO

O café é uma bebida popular mundialmente e um dos produtos mais relevantes no comércio internacional, com produção estimada em 10 milhões de toneladas em 2019/2020. Diferentes resíduos são gerados no ciclo de produção do café como a casca, *silverskin* e a borra de café (MOTA et al., 2020). Estima-se que para cada tonelada de café verde são gerados 650 kg de borra de café (KARMEE, 2018).

A borra de café possui mais de 1000 compostos orgânicos, dentre os quais destacam-se ácidos graxos, ácidos clorogênicos, taninos, flavonoides e diterpenos. Devido a essa variedade, encontra-se na literatura uma gama de estudos da viabilidade técnica e econômica da utilização da borra de café na produção de biodiesel, bioetanol bio-eter, polímeros e fonte de moléculas para indústria farmacêutica e cosmética, tais como ácidos graxos e ácidos fenólicos (ATABANI et al., 2019; MASSAYA et al., 2019).

Atualmente, as principais demandas dos consumidores e das indústrias são por técnicas ecológicas, solventes verdes, redução de resíduos e valorização dos coprodutos (TEIXEIRA et al., 2021). Neste contexto, as biorrefinarias tem se mostrado uma alternativa aos modelos de processo tradicionais, tendo como matéria-prima rigorosamente uma biomassa que é submetida a várias etapas de processamento para obtenção de produtos de valor agregado, biocombustíveis e energia (RAJESH BANU et al., 2020).

A borra de café é uma matéria-prima altamente indicada para implementação de uma biorrefinaria. Este resíduo, geralmente descartado em aterros sanitários, não influencia na cadeia produtiva de alimentos, está disponível em todas as épocas do ano e é produzido em grandes quantidades (MASSAYA et al., 2019). A extração de óleo e biomoléculas da borra de café é o processo mais simples e rentável para proporcionar o fracionamento e posterior beneficiamento dos compostos em produtos acabados. Dentre os métodos de extração encontrados na literatura, destacam-se os métodos de extrações com fluidos pressurizados tais como carbono supercrítico (scCO_2), etanol expandido com CO_2 (CXL ou $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$) e extração com líquidos pressurizado (PLE).

As extrações com fluidos pressurizados são métodos de extração que utilizam solventes verdes, promovem a diminuição do tempo de extração e são mais seletivos quando comparados com métodos de extração tradicionais com solvente orgânico. Na extração de óleo de borra de café foi demonstrado, em nosso último estudo, que a extração $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ em comparação com scCO_2 e PLE, resultou em rendimentos maiores, menor tempo de extração, uso de menor

quantidade de solvente, teores de compostos fenólicos semelhantes ao da extração PLE, que foram os maiores rendimentos obtidos no estudo (ARAÚJO et al., 2019).

A extração com propano comprimido é outra opção para substituir os métodos tradicionais de extração, como a prensagem ou extração com solventes. Estes métodos tradicionais, mais comumente utilizados nas indústrias, requerem longos períodos de extração seguidos por etapas de separação do óleo e solvente. Enquanto que a extração com propano comprimido é considerada um método de extração verde, pois o solvente é completamente removido do sistema por despressurização e pode ser recuperado (SANTOS et al., 2015).

A extração sequencial scCO_2 e PLE com etanol foi usada para extrair óleo e compostos fenólicos da borra de café (BITENCOURT et al., 2020), porém não foi encontrada na literatura a extração de óleo de borra de café por propano comprimido (EPC) ou butano comprimido (EBC) em etapa única ou sequencial em conjunto com outras extrações com fluidos pressurizados. Neste trabalho, propõe-se o estudo das extrações EPC, EBC e scCO_2 +EtOH em etapa única comparadas às extrações sequenciais do óleo e compostos fenólicos da borra de café usando EPC+CXL e EBC+CXL. Foram realizadas a caracterização física e química dos extratos por meio das análises: perfil de ácidos graxos, teor de fenólicos totais e estabilidade oxidativa (DSC e TGA) para os extratos obtidos em etapa única de extração e extração sequencial foram comparados com a literatura e óleos comerciais. E o teor de lignina, teores de carboidratos e poder calorífico dos resíduos da extração também foram analisados para indicar possíveis usos para a biomassa residual das extrações com fluidos pressurizados.

1.1. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é o estudo da extração sequencial por EPC+CXL ou EBC+CXL para obtenção de óleo e extrato fenólico da borra de café, como alternativa aos métodos de extração com solventes orgânicos, e a avaliação de potenciais usos para o resíduo da extração, por meio da análise de composição química e potencial energético

1.1.1. Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar efeitos variáveis métodos de extração e quais foram as variáveis resposta.
- Caracterização física e química dos extratos.
- Encontrar o método ou sequência de métodos mais adequados para explorar a obtenção de compostos bioativos.
- Realizar a avaliação do potencial energético dos resíduos após a extração.
- Comparar as extrações sequenciais por EPC, EBC e $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (CXL) em etapa única com as extrações sequenciais com EPC+CXL e EBC+CXL.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Nesta sessão¹, são apresentados os conceitos fundamentais para realização deste trabalho. É apresentado um panorama das publicações na área de extração de óleo de borra de café com fluido pressurizado, com foco nas inovações em biorrefinaria durante os últimos 10 anos. Estudos relevantes são apresentados para demonstrar os efeitos dos parâmetros operacionais sobre rendimento, composição dos extratos e composição do sólido exaurido da extração. A extração sequencial, é apresentada como uma estratégia para maximizar o rendimento do processo e permitir a obtenção de extratos com composição e aplicações diferentes por meio da aplicação de 2 ou mais etapas de extração. Também são apresentados os principais subprodutos da borra de café e desafios econômicos e logísticos que precisam ser vencidos para viabilização de uma biorrefinaria de borra de café, que integra a extração por fluidos pressurizados em sua rota produtiva.

2.1. INTRODUÇÃO

O café é a segunda maior *commodity* mundialmente comercializada depois do petróleo (PERTA-CRISAN; URSACHI; MUNTEANU, 2019). O consumo de café é estimado a 10 milhões de toneladas e está aumentando (MASSAYA et al., 2019). Duas espécies de café são produzidas comercialmente: *coffea arabica* (arabica) e *coffea canephora* (robusta). O café arábica corresponde a 70-75% do total da produção mundial de café e tem qualidade superior devido a síntese de compostos que promovem características sensoriais apreciáveis durante o processo de torragem (ATABANI et al., 2019).

A borra de café (BC) é um resíduo agroindustrial com tamanho de partícula pequeno, alta umidade, alta carga orgânica e acidez, gerado após o preparo da bebida de café, onde o pó de café é submetido a extração com água quente ou vapor (MUSSATTO et al., 2011a). A BC é um dos maiores resíduos da indústria cafeeira representando 40-45% dos grãos maduros de café (ATABANI et al., 2019). Atualmente, a BC proveniente de cafeterias é descartada em aterros sanitários (BATTISTA et al., 2020a) ou aplicada em compostagem (JENKINS et al.,

¹ O original deste Capítulo 2 pode ser encontrado para citação na seguinte referência: ARAUJO, M. N.; DOS SANTOS, K. C.; DO CARMO DINIZ, N.; DE CARVALHO, J. C.; CORAZZA, M. L. A biorefinery approach for spent coffee grounds valorization using pressurized fluid extraction to produce oil and bioproducts: A systematic review. **Bioresource Technology Reports**, v. 18, p. 101013, 2022. DOI: 10.1016/J.BITEB.2022.101013.

2014). Porém, a BC possui grande variedade de bioativos que podem ser usados para produzir energia ou produtos de valor agregado.

A BC contém mais de 1000 compostos orgânicos, como fibras brutas (lignina, hemicelulose, celulose, poli- oligo- e mono- sacarídeos), lipídios (triacilgliceróis, ácidos graxos livres e esteróis), compostos nitrogenados (proteínas, peptídeos livres aminoácidos e melanoidinas) e minerais. A BC também possui compostos bioativos que proporcionam atividade antioxidante, antimicrobiana e anticancerígena, como alcalóides (caféina, trigonelina), diterpenos (cafestol e kahweol), polifenóis (ácidos clorogênicos - CGA), taninos, tocoferóis e antocianinas) (ATABANI et al., 2019; MASSAYA et al., 2019). E ainda, existem mais de 700 compostos voláteis que permanecem na BC após a o processo térmico de extração com água (ATABANI et al., 2019).

Nos últimos anos o interesse para propor aplicações sustentáveis e rentáveis para a BC tem aumentado. Estudos apontam para diversos componentes importantes que podem ser extraídos da estrutura da BC, como compostos bioativos (López-Linares et al., 2021). O óleo da BC também contém grandes quantidades de ácidos graxos, que podem ser usados para produção de biodiesel (López-Linares et al., 2021; Toda, Franco Visioli, et al., 2021). E ainda, esse resíduo pode ser utilizado para geração de energia através do uso de biomassa residual (Thoppil & Zein, 2021). O fracionamento da BC parece uma rota interessante para uma biorrefinaria de BC, pois permite usos secundários para o óleo, compostos fenólicos e carboidratos, assim como os materiais residuais (MASSAYA et al., 2019).

A extração do óleo de borra de café vem sendo 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 avaliadas e aplicadas (QUINTIN et al., 2019). O cenário de sustentabilidade atual tem pressionado a comunidade científica a pesquisar métodos de extração mais seguros e eficientes, avaliando todos os aspectos econômicos, sociais e ambientais. Além do mais, métodos de extração tradicionais requerem longos tempos de extração e grandes quantidades de solvente (FERREIRA DE ALMEIDA-COUTO et al., 2021; QUINTIN et al., 2019). Portanto, métodos de extração mais efetivos e sustentáveis têm sido amplamente estudados, com o objetivo de usar solventes alternativos, não-perigosos e renováveis, assim como, a redução de tempo e consumo de solvente, aumentando o rendimento da extração e a seletividade para melhor qualidade dos extratos (FERREIRA DE ALMEIDA-COUTO et al., 2021; QUINTIN et al., 2019). Extração com fluido pressurizado como extração

com líquido pressurizado (PLE), líquidos expandidos com CO₂ (CXL) e extração com fluido supercrítico (SFE) com co-solvente (SFEC), são tecnologias verdes especializadas para a extração de produtos primários da BC (FERREIRA DE ALMEIDA-COUTO et al., 2021; QUINTIN et al., 2019).

As biomassas estão emergindo como uma fonte renovável de energia nas últimas décadas, principalmente devido à crescente demanda por energia, desenvolvimento sustentável e esgotamento de combustíveis fósseis (UBANDO; FELIX; CHEN, 2020). Desta forma, estudos prévios foram conduzidos para avaliar os seguintes tópicos na área de biorrefinaria de BC: (i) Revisão da extração convencional de óleo de BC usando n-hexano e misturas de n-hexano/isopropanol e CO₂ supercrítico como solvente alternativo; (ii) Conversão de BC em biodiesel, diesel renovável, bioetanol, bio-eters, bio-óleo, biocarvão e bioissorventes (KARMEE, 2018); (iii) Revisão para apresentação de um panorama de produtos da BC como biogás, bioetanol, bioeter, biodiesel, pellets, biopolímeros, antioxidantes, biocarvão e bioissorventes (RAJESH BANU et al., 2020); (iv) Revisão da produção de polímeros e catalizadores a partir da BC (SARATALE et al., 2020); (v) Estudo experimental de uma rota de biorrefinaria em cascata onde a BC foi primeiramente extraída em Soxhlet (acetona, etanol, isopropanol e n-hexano) para obtenção de moléculas de alto valor agregado (tocoferóis, ácidos linoleico e palmítico, cafestol e kahweol), seguida pela produção de bioetanol e biogás usando o resíduo da BC (BATTISTA et al., 2020a); (vi) Estudo experimental de uma biorrefinaria para produção de antioxidantes por extração assistida por micro-ondas que obteve extrato no teor de fenólico total (TFT) de 0,48 mg AGE/ g BC, sendo o ácido cumárico o mais abundante; conteúdo total de flavonoides (CTF) 0,44 mg CA/ g BC. Além disso, foram obtidos 7,1 g/L de butanol, fermentando o NADES (*natural deep eutectic solvents*) residual com *Clostridium beijerinckii*, o que corresponde a 81 kg de butanol por tonelada de BC e também 126 kg de acetona-butanol-etanol por tonelada de BC (LÓPEZ-LINARES et al., 2021); (vii) Martinez et al. (2021) avaliaram a aplicação de diferentes tratamentos térmicos em resíduos sólidos de café – pirólise, gaseificação, carbonização hidrotermal e torrefação – para a geração de bio-óleo, gás de síntese e biocarvão.

As revisões de literatura precedentes sugerem uma carência de informações compiladas focadas na extração de óleo de BC usando fluidos pressurizados como solventes. Portanto, esta revisão sistemática (Capítulo 2 desta tese) visa contribuir com uma visão geral da extração de fluido pressurizado e aplicação do óleo de BC utilizando a abordagem PRISMA. Os resultados para a análise bibliométrica nos tópicos 'biorrefinaria de borra de café', 'biorrefinaria de borra

de café e BC', 'extração com fluido pressurizado e fluido supercrítico da borra de café' e 'extração com propano subcrítica e pressurizado borra de café' (no original: '*spent coffee grounds biorefinery*', '*spent coffee grounds and SCG biorefinery*', '*pressurized fluid and supercritical fluid extraction spent coffee grounds*' and '*subcritical and pressurized propane extraction spent coffee grounds*') usando Google Scholar website (Elsevier/ScienceDirect, Emerald, SpringerLink, and Wiley) e outras fontes (Bioresource Technology - BITE) foram 2450, 398, 2830 e 1550 documentos, respectivamente (setembro de 2021). Os 118 artigos finais foram selecionados manualmente pelos autores. Além disso, este trabalho (Capítulo 2) tem por objetivo revisar os estudos relevantes nesses 118 artigos na área de extração de óleo de BC com fluido pressurizado, provendo uma comparação entre os métodos de extração pressurizada, aplicações do óleo, aspectos logísticos e econômicos da biorrefinaria de BC.

2.2. METODOLOGIA PRISMA

Na presente revisão, a metodologia *Preferred Reporting Items for Systematic reviews and Meta-Analyses* (PRISMA) (LIBERATI et al., 2009) foi aplicada para se obter uma rota para produção de óleo de borra de café usando a tecnologia de extração pressurizada (scCO₂, propano comprimido e líquidos pressurizados).

As referências foram obtidas usando o Google Scholar website (Elsevier/ScienceDirect, Emerald, SpringerLink, and Wiley) e outras fontes (Bioresource Technology - BITE). As palavras chave utilizadas foram: *spent coffee grounds biorefinery* (com 2450 resultados), *spent coffee grounds and SCG biorefinery* (com 398 resultados), *pressurized fluid and supercritical fluid extraction spent coffee grounds* (com 2830 resultados), e *subcritical and pressurized propane extraction spent coffee grounds* (com 1550 resultados). O total de publicações obtidas pelos grupos de palavras-chave foi 7229 estudos.

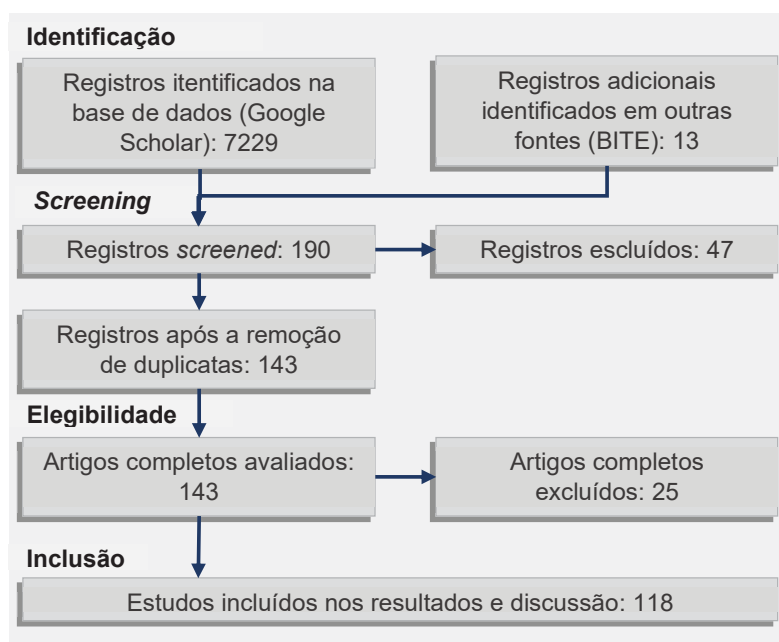
O processo de *screening* foi realizado com critérios de elegibilidade excluindo patentes, citações, relatórios, teses, dissertações, outras linguagens além de inglês e trabalhos publicados antes de 2010, objetivando obter informações mais recentes.

Na seleção dos textos completos incluídos neste trabalho, um novo processo de *screening* foi realizado manualmente pelos autores com os seguintes critérios de inclusão: biorrefinaria com borra de café como matéria-prima; estudos experimentais da extração de óleo

de BC com scCO_2 , propano comprimido e líquidos pressurizados; pesquisa experimental de aplicação de óleo BC; pesquisa experimental da aplicação de resíduos sólidos da BC (por exemplo, combustão); estudos específicos de outras matrizes para biorrefinaria onde a extração pressurizada é a principal via para obtenção de produtos valiosos.

Após a remoção de duplicatas, 118 estudos foram incluídos nos resultados e discussões deste trabalho (Capítulo 2). O processo para selecionar os artigos incluídos neste trabalho, seguindo a metodologia PRISMA, é apresentado na Figura 1.

FIGURA 1 – FLUXO DE INFORMAÇÃO ATRAVÉS AS DIFERENTES FASES DA APLICAÇÃO DA METODOLOGIA PRISMA NESTE TRABALHO.



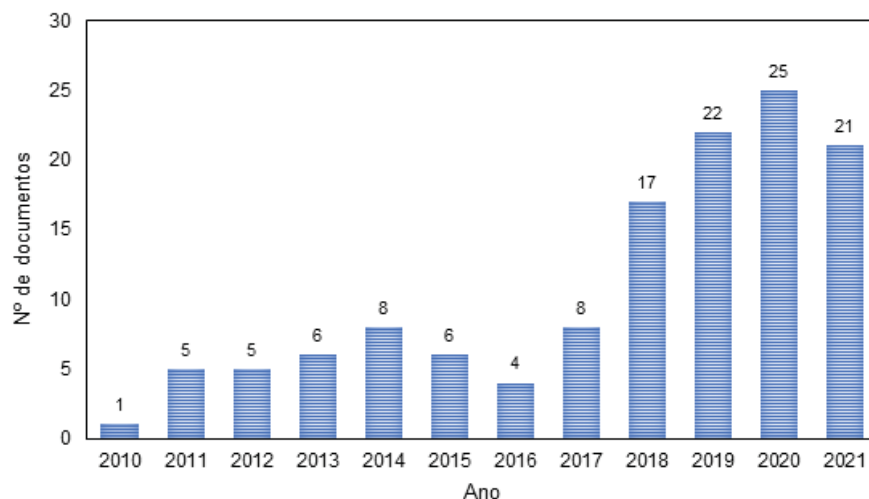
Fonte: Adaptado de Araujo et al. (2022).

2.2.1. Visão geral

As publicações selecionadas pela metodologia PRISMA foram submetidas à análise quantitativa para examinar a relação e fornecer as potenciais tendências emergentes na área de biorrefinaria de BC e extração pressurizada de BC. Um importante indicador da análise é a evolução das publicações com o passar dos anos, apresentada na Figura 2. Como esperado, nos últimos 10 anos o número de publicações sobre BC tem crescido. A Figura 2 também mostra

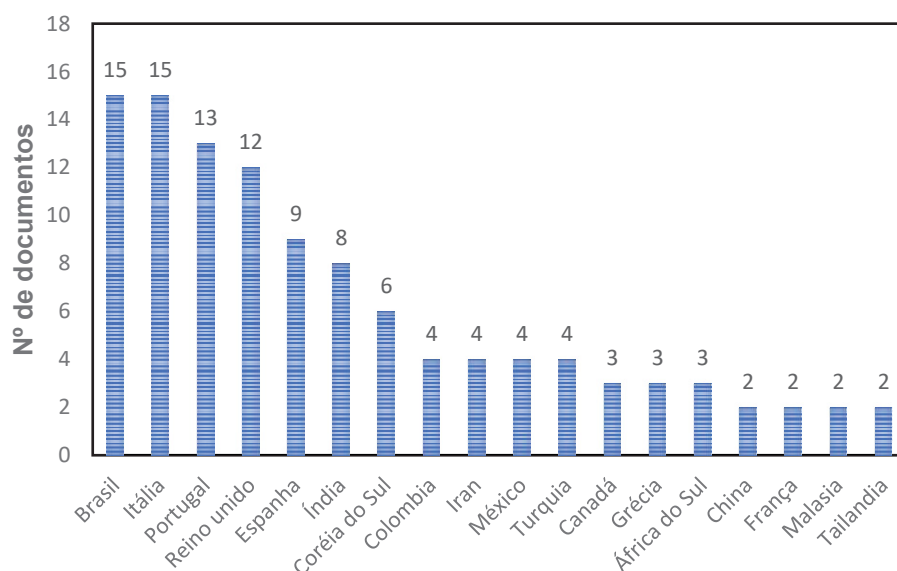
que 66% dos artigos foram publicados nos últimos 4 anos. Publicações de 36 países foram selecionadas na base de dados pesquisada. A Figura 3 apresenta os 18 países com número de publicações maiores do que 2. Brasil, Itália, Portugal e Reino Unido possuem mais de 10 publicações cada e representam 43% do total de publicações.

FIGURA 2 – EVOLUÇÃO HISTÓRICA DA BIORREFINARIA DE BC E EXTRAÇÃO PRESSURIZADA DE BC NO BANCO DE DADOS UTILIZADO NESTE ESTUDO.



Fonte: Adaptado de Araujo et al. (2022).

FIGURA 3 – DISTRIBUIÇÃO DAS PUBLICAÇÕES SELECIONADAS NESTE ESTUDO POR PAÍS.



Fonte: Adaptado de Araujo et al. (2022).

Nesta revisão sistemática 70 revistas foram incluídas. Na Tabela 1 estão listadas as 10 revistas que mais contribuíram para o tema baseado no número de publicações e citações. *Bioresource Technology* (ISSN: 0960–8524) e *The Journal of Supercritical Fluids* (ISSN: 0896–8446) foram os que mais reportaram o tema. Porém, *Trends in Analytical Chemistry* (ISSN: 0165–9936) e *Fuel* (ISSN: 0016–2361) aparecem como os mais citados por publicação.

TABELA 1 – TOP 10 REVISTAS EM TERMOS DE PUBLICAÇÕES E CITAÇÕES.

Rank	Revistas	Publicações (P)	Citações (C)	C/P
1	Bioresource Technology	20	946	47,3
2	The Journal of Supercritical Fluids	17	493	29,0
3	Trends in Analytical Chemistry	4	498	124,5
4	Trends in Food Science and Technology	4	265	66,3
5	Molecules	4	214	53,5
6	Journal of Cleaner Production	4	142	35,5
7	Industrial Crops & Products	4	84	21,0
8	Food and Bioproducts Processing	3	110	36,7
9	Biomass Conversion and Biorefinery	3	6	2,0
10	Fuel	2	213	106,5

Fonte: Adaptado de Araujo et al. (2022).

Para a análise dos métodos de extração, objetivando a recuperação de óleo de BC primeiramente, foram selecionados 71 artigos com resultados experimentais. Depois deste primeiro filtro, foi observado que 52 estudos eram específicos da BC, enquanto outros eram referentes a extração de outras matérias-primas, como aspargo (SOLANA et al., 2015), café torrado (PINTO et al., 2019), microalga (PRATES PEREIRA et al., 2020), casca de café (TELLO; VIGUERA; CALVO, 2011), café verde (BANCHERO; PELLEGRINO; MANNA, 2013; BARAJAS-ÁLVAREZ et al., 2021; BELANDRIA et al., 2016; CORNELIO-SANTIAGO et al., 2017; FERREIRA DE ALMEIDA-COUTO et al., 2021; OLIVEIRA et al., 2018), semente de goiaba (CASTRO-VARGAS; RODRÍGUEZ-VARELA; PARADA-ALFONSO, 2011), canola (HONARVAR et al., 2013), guaraná (SANTANA et al., 2019), monguba (FERREIRA DE ALMEIDA-COUTO et al., 2021), chá verde (SÖKMEN; DEMIR; ALOMAR, 2018), cacau (VALADEZ-CARMONA et al., 2018), avelã (MANNA; BUGNONE; BANCHERO, 2015), bagaço de *cranberry* (TAMKUTË et al., 2020) e outras biomassas (MARTINS et al., 2016; PALSIKOWSKI et al., 2019).

Focando especificamente nos métodos de obtenção de produtos da BC, 14 artigos foram identificados com a utilização de extração de óleo de borra de café por fluido pressurizado, destacando as técnicas de extração com fluido supercrítico (SFE) com CO₂ (scCO₂) e co-solventes (scCO₂ + co-solvente) e líquidos pressurizados (PLE).

2.3. EXTRAÇÃO COM FLUIDO PRESSURIZADO

2.3.1. Influência dos parâmetros operacionais da extração na recuperação de óleo

O conteúdo de óleo da borra de café pode variar dependendo de parâmetros intrínsecos a cada região produtora como a espécie de café (*Coffea arabica* and *Coffea robusta*), local, condições climáticas, época da colheita e o método de secagem dos grãos de café (ARAÚJO et al., 2019). No processo de produção de café solúvel diferenças no pré-tratamento das matérias-primas, fervura, filtragem por gotejamento, processo de percolação, também podem gerar diferenças na composição da borra de café (AHANGARI; SARGOLZAEI, 2013). Por esta razão, a comparação entre os estudos apresentados nesse estudo será feita em termos de eficiência de extração (%), apresentados na Tabela 2, definida como a razão mássica de óleo extraído com o método de solvente pressurizado por massa de óleo obtida em extração exaustiva a baixa pressão x 100, quando disponível. Nos artigos citados, o Soxhlet foi o principal método usado como padrão de extração para definição do conteúdo de óleo das amostras de BC, assim como recomendado pela AOSC (*American Oil Chemists' Society*).

Na metodologia Soxhlet as amostras de borra de café são encapsuladas em papel filtro, posicionadas na vidaria Soxhlet com 150 ml de n-hexano (AHANGARI; SARGOLZAEI, 2013; ANDRADE et al., 2012; ARAÚJO et al., 2019; BARBOSA et al., 2014; BITENCOURT et al., 2020; COELHO et al., 2020; EFTHYMIOPOULOS et al., 2018a, 2018b, 2019; MELO et al., 2014), etanol (ANDRADE et al., 2012; ARAÚJO et al., 2019; BITENCOURT et al., 2020; EFTHYMIOPOULOS et al., 2018a, 2018b), acetato de etila (ANDRADE et al., 2012; ARAÚJO et al., 2019), benzeno de petróleo (AHANGARI; SARGOLZAEI, 2013), diclorometano (ANDRADE et al., 2012; EFTHYMIOPOULOS et al., 2018a), propanol (EFTHYMIOPOULOS et al., 2018a; MUANGRAT; PONGSIRIKUL, 2019), pentano, heptano, tolueno, butanol, pentanol, hexanol (EFTHYMIOPOULOS et al., 2018a) a pressão atmosférica e temperatura de ebulição do solvente. Os tempos de extração observados variaram de 2 a 18 h, sendo 6 h o recomendado pela AOSC. A eficiência de extração (%) foi calculada usando o rendimento obtido com n-hexano, pois este foi o solvente mais utilizado pelos autores na extração Soxhlet, como mostrado na Tabela 2.

A Tabela 2 mostra diferentes intervalos de temperatura e pressão analisados por Andrade et al. (2012) (40 – 60 °C e 100 – 300 bar), Ahangari and Sargolzaei (2013) (40 – 60 °C e 200 – 350), Barbosa et al. (2014) (40 – 70 °C e 140 – 190 bar), Shang et al. (2017) (80 –

200 °C e 34 – 172 bar), Muangrat and Pongsirikul (2019) (40 – 60 °C e 175 – 225 bar), Araujo et al. (2019) (40 – 80 °C e 100 – 200 bar) e Coelho et al. (2020) (40 – 60 °C e 200 – 500 bar). Como mostrado na Tabela 2, estes autores observaram que maiores rendimentos da extração com scCO₂ foram obtidos em altas pressões e baixas temperaturas.

A pressão é o parâmetro que mais influencia a eficiência da extração com fluido supercrítico (SFE). O aumento da pressão em uma temperatura fixa aumenta a densidade do fluido aumentando a solubilidade do soluto no solvente (AHANGARI; SARGOLZAEI, 2013). O efeito da temperatura é oposto ao efeito 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 à medida que a compressibilidade do fluido aumenta. O efeito da temperatura é difícil de prever, pois depende das características da amostra. Na extração com scCO₂, para solutos não voláteis, o aumento da temperatura pode resultar em baixa recuperação devido a diminuição da solubilidade. Por outro lado, para solutos voláteis com o aumento da temperatura tem-se a competição dos efeitos da diminuição da solubilidade do soluto no CO₂ e o aumento da pressão de vapor (SOVOV; STATEVA, 2011).

Manna, Bugnone e Bachero (2015) selecionaram a condição operacional de 60 °C e 500 bar para extração de óleo de BC com base em extrações realizadas com avelã. Esta pode não ser a estratégia mais promissora, pois a estrutura e característica da matriz na extração pressurizada influencia a transferência de massa do soluto da matriz para o solvente, consequentemente interferindo no rendimento da extração. A Tabela 2 mostra que dentre os métodos de extração pressurizada estudados a eficiência das extrações scCO₂ foi a menor variando de 43,0 a 90,7%, enquanto o tempo foi o maior, 120 a 400 min, exceto para Bitencourt et al. (2020). Bitencourt et al. (2020) reportou que aproximadamente 80% do rendimento total foi alcançado em aproximadamente 20 min para as extrações SFE, SFEC e PLE.

TABELA 2 – RESUMO DOS RESULTADOS DE DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BC.

Referência	Origem da BC/ umidade (%)	T (°C)/ P (bar) intervalo estudado	Método de Extração	Solvente (razão de co-solvent)	T (°C)	P (bar)	Tempo de Extração (min)	Rendimento (%)	Eficiência (%) ^a ou TFT (mg AE/g óleo)
(TODA et al., 2021)	Industrial	60-150/103,5	PLE	Etanol (pureza $\geq 99,9\%$) (1 g _{BC} : 3 g _{solvente})	150	103,5	2	-	92,02 [#]
	Industrial		Sol-Liq (1:4)	Etanol (pureza $\geq 99,9\%$)	80	P _{atm}	30	-	80,22 [#]
	Industrial		Sol-Liq (1:3)	Etanol+H ₂ O (6 $\pm$ 0,5% (w/w) água)	80	P _{atm}	30	-	6902 [#]
	Industrial		ANKOM XT10 ^h	Etanol (pureza $\geq 99,9\%$)	-	-	-	22,2 $\pm$ 0,2	100,0
(BITENCOURT et al., 2020)	Industrial	60/400	SFE	scCO ₂	60	400	20 (80% ^c)	19,3 $\pm$ 0,6	96,5
	Industrial		SFEC	scCO ₂ +EtOH (9,4% (w/w) etanol)	60	400	12 (89% ^c)	23,0 $\pm$ 0,8	115,0
	Industrial		PLE	Etanol	60	400	21 (89% ^c)	25,5 $\pm$ 0,5	127,5
	SFE cake ^b		PLE sequential	Etanol	60	400	20	5 $\pm$ 1	25
	Industrial		Soxhlet	n-hexano	T _{ebul}	P _{atm}	6 h	20,0 $\pm$ 0,5	100,0
	Espresso		SFE	scCO ₂	40	400, 500	120	11	105,7
	Espresso		SFEC	scCO ₂ +EL (5% (w/w) etilactato)	40	300, 400	60	12,2	117,3
(COELHO et al., 2020)	Espresso	40-60/200-500	SFEC	scCO ₂ +iPrOH (10% (w/w) isopropanol)	60	300	50	10,3	99,0
	Espresso		SFEC	scCO ₂ +EtOH (10% (w/w) etanol)	60	300	45	11,9	114,4
	Espresso		Soxhlet	n-hexano	T _{ebul}	P _{atm}	3 h	10,4	100,0
	Espresso		HPTE ^f	Etanol+H ₂ O (54% (v/v) etanol)	150	7,2	60	-	173 $\pm$ 11 mg ACE/g ^g
	Espresso		SFE	scCO ₂	40	200	145	6,25	43,0
	Espresso		CXL	scCO ₂ +EtOH (0,5 g etanol:1 g BC)	40	200	75	12,85	81,6
	Espresso		CXL	scCO ₂ +EtOH (2 g etanol:1 g BC)	80	200	25	15,87	109,3
(EFTHYMIOPOUL OS et al., 2019)	Espresso	25-65/110	PLE	Etanol	80	200	35	15,29	105,3
	Espresso		Soxhlet	n-hexano	T _{ebul}	P _{atm}	6 h	14,52 $\pm$ 0,52	100,0
	Espresso		SFE	N ₂ +n-hexano (1:6 w/v BC to solvente)	65	110	20	-	56,5 [#]
	Espresso		Soxhlet	n-hexano	T _{ebul}	P _{atm}	8 h	14,8 $\pm$ 2,1	100,0
	Cafeteria		SFE	scCO ₂	50	200	120	12,11 $\pm$ 1,33*	88,1
	Cafeteria		ASE ^d	Propanol	120	103	5	14,02 $\pm$ 0,31*	102,0
	Cafeteria		Soxhlet	Propanol	T _{ebul}	P _{atm}	6 h	13,75 $\pm$ 0,35*	100,0
(EFTHYMIOPOUL OS et al., 2018a)	Industrial	60-200/(70-140)	ASE	Etanol	165	-	15	-	118 [#]
	Industrial		Soxhlet	n-hexano	T _{ebul}	P _{atm}	8 h	24,26	100,0
	Industrial (0%)		ASE	Etanol	125	125	25	-	94
(EFTHYMIOPOUL OS et al., 2018b)	Industrial (42,07%)	125/(70-140)	ASE	Etanol	125	125	25	-	108,67
	Industrial (67,73%)		ASE	Etanol	125	125	25	-	93,29
	Industrial (0%)		ASE	n-hexano	125	125	25	-	85
	Industrial (42,07%)		ASE	n-hexano	125	125	25	-	52,92

(SHANG et al., 2017)	Industrial (67,73%)	ASE Soxhlet	n-hexano	125	25	-	9,23
	Industrial (0%)						
(MANNA; BUGNONE; BANCHERO, 2015)	Espresso	PLE	Etanol+H ₂ O (25% (w/w) etanol)	160	172	-	24,14 mg AGE/g ^c
	Industrial	SFE	scCO ₂	60	500	4,8	86,0
	Industrial	Soxhlet	n-hexano	T _{ebul}	P _{atm}	5,6 ± 0,4	100,0
	Espresso	SFE	scCO ₂	55	190	9,16	60,9
(BARBOSA et al., 2014)	Espresso	SFEC	scCO ₂ +EtOH (5% (w/w) etanol)	55	190	11,97	79,6
	Espresso	Soxhlet	n-hexano	T _{ebul}	P _{atm}	15,03	100,0
(MELO et al., 2014)	Espresso	SFE	scCO ₂	40	190	10,8	72
	Espresso	Soxhlet	n-hexano	T _{ebul}	P _{atm}	15,0	100,0
(AHANGARI; SARGOLZAEI, 2013)	Industrial	SFE	scCO ₂	60	300	-	90,7 [#]
	Industrial	SFEC	scCO ₂ +EtOH (18 mL/100 g)	40	250	-	98,1 [#]
	Industrial	SFEC	scCO ₂ + H ₂ O (18 mL/100 g)	50	300	-	92,8 [#]
	Industrial	SFEC	scCO ₂ + Hexane (9 mL/100 g)	40	300	-	97,1 [#]
	Industrial	UE	n-hexano (banho de ultrassom)	T _{ebul}	P _{atm}	-	83,83 ± 0,2 [#]
	Industrial	MAE	n-hexano (Micro – 200 W)	-	-	-	77,84 ± 0,3 [#]
	Industrial	MAE	n-hexano (Micro – 800 W)	-	-	-	82,63 ± 0,1 [#]
	Industrial	Soxhlet	n-hexano	T _{ebul}	P _{atm}	16,7 ± 0,1	100,0 [#]
(ANDRADE et al., 2012)	Cafeteria	SFE	scCO ₂	40	300	10,5 ± 0,2	87,5
	Cafeteria	SFEC	scCO ₂ +EtOH (8% (w/w) etanol)	60	100	14 ± 2	116,6
	Cafeteria	Soxhlet	n-hexano	T _{ebul}	P _{atm}	12 ± 1	100,0

Fonte: Adaptado de Araujo et al. (2022).

^a Eficiência ou recuperação: razão entre a massa de óleo extraída com o método de extração e a massa de óleo extraída com Soxhlet com n-hexano x 100;

^b Resíduo sólido de BC da extração com scCO₂ a 60 °C e 400 bar;

^c Fração de rendimento alcançada no tempo indicado;

^d *Accelerated solvent extraction* (ASE);

^e Teor de fenólicos totais expressos em mg ácido gálico equivalente (mg AGE/g óleo);

^f *High Pressure and Temperature Extraction* (HPTE);

^g Teor de fenólicos totais expressos em mg ácido cafeico equivalente por g de óleo (mg AGE/g óleo);

^h Teor de lipídeos da BC (Am 2-93) (Ankom, XT 10, Macedon, NY) seguindo os procedimentos descritos pela AOCS (TODA et al., 2021);

UE - *Ultrasonic Extraction*;

MAE - *Microwave-assisted Extraction*;

[#] Valor do autor;

* Sem diferenças estatisticamente significativas (p > 0,05).

Na Tabela 2 é observado que a desvantagem da extração supercrítica com CO₂ puro (baixo rendimento e longo tempo de extração), em geral, pode ser superada com a adição de co-solventes capazes de alterar o poder de solvatação do fluido supercrítico, consequentemente aumentando a solubilidade e dessorção dos compostos presentes na matéria-prima (BARAJAS-ÁLVAREZ et al., 2021). Para as extrações SFEC, etanol foi um co-solvente comum, como observado na Tabela 2. A extração com fluido pressurizado é baseada nos princípios de química verde e objetiva utilizar “solventes verdes” como uma alternativa aos solventes orgânicos tradicionais. Etanol, água e CO₂ são fluidos comumente aplicados como solvente ou co-solvente na extração pressurizada, pois eles não são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana (BITENCOURT et al., 2020). Os autores reportaram que ao adicionar co-solvente, verificou-se aumento na recuperação de 96,5 para 115,0% (scCO₂ + EtOH (9,4% (w/w) etanol), 105,7 para 114,4% (scCO₂ + EtOH (10% (w/w) etanol)) (COELHO et al., 2020), 60,9 para 79,6% (scCO₂+EtOH (5% (w/w) etanol) (BARBOSA et al., 2014), 90,7 a 97,1% (scCO₂+H₂O (9 mL/100 g)) (AHANGARI; SARGOLZAEI, 2013) e redução no tempo de extração de 40 à 62,5% do tempo máximo. Como na EFSC pequenas quantidades de co-solvente são adicionadas para que o solvente continue na condição supercrítica, as maiores recuperações são obtidas, similarmente a SFE, em alta pressão e baixa temperatura. A melhora pela adição de co-solvente pode ser explicada pelo aumento na solubilidade de compostos fenólicos com polaridade média a alta na mistura etanol/CO₂ quando comparado ao CO₂ puro (ANDRADE et al., 2012; COELHO et al., 2020). Porém, com o uso de co-solvente o número de compostos também aumenta, reduzindo a seletividade (ANDRADE et al., 2012). Outros co-solventes como lactato de etila, isopropanol e água foram aplicadas com êxito na SFEC obtendo recuperações de 117,3% (scCO₂+EL 5% (w/w) etillactato), 99,0% (scCO₂+iPrOH 10% (w/w) isopropanol) (COELHO et al., 2020), 97,1 (scCO₂+Hexane 9 mL/100 g) e 92,8 (scCO₂+H₂O 18 mL/100 g) (AHANGARI; SARGOLZAEI, 2013) e redução no tempo de extração de até 58,3%.

Como reportado por Araujo et al. (2019) quando grandes quantidades de solvente são adicionados na extração com scCO₂, as propriedades da fase solvente mudam e o solvente se torna outra classe de solvente, gases expandidos com CO₂ (*CO₂-expanded liquids* - CXL). Devido à alta razão mássica co-solvente líquido para o CO₂, os efeitos relacionados ao aumento da solubilidade de compostos no etanol, como aumento da temperatura, são maiores do que os efeitos do aumento da densidade e poder de solvatação do CO₂ quando a temperatura diminui. Consequentemente, como mostrado na Tabela 2, a maior recuperação para a extração CXL (10,3%) foi obtida a 80 °C, maior temperatura dentre as condições experimentais estudadas e maior razão mássica de solvente para BC.

Como mostrado na Tabela 2, a extração PLE apresentou o maior rendimento quando comparado com métodos de extração convencionais sólido-líquido (TODA et al., 2021), SFE e SFEC (ARAÚJO et al., 2019; BITENCOURT et al., 2020), com recuperações de 92,02 a 127,5% obtidas na maior temperatura e pressão estudadas pelos autores. Na extração PLE, o efeito da temperatura é mais significativo na extração do que a pressão. Com o aumento da temperatura, a recuperação da extração PLE é melhorada pelo aumento da taxa de difusão, transferência de massa e solubilidade do soluto, agregado aos efeitos da diminuição da tensão superficial e viscosidade do solvente. Temperaturas elevadas também promovem separação ou alteração química de compostos fenólicos de estruturas ligadas (SHANG et al., 2017). A razão de solvente para sólidos é também um fator importante em PLE, pois com o aumento da razão de solvente para sólidos é possível obter mais extrato sem renovar a fase solvente (SHANG et al., 2017).

Na extração PLE de óleo de borra de café usando etanol+H₂O realizada por Toda et al. (2021) a razão entre solvente para co-solvente afetou negativamente a recuperação da extração. A melhor recuperação obtida diminuiu de 92,02% com etanol (pureza $\geq 99,9\%$) para 83,87% com etanol+H₂O ($6 \pm 0,5\text{mass}\% \text{ H}_2\text{O}$) na mesma condição de extração (150 °C). Os autores atribuíram essa tendência ao aumento de polaridade quando H₂O é adicionada, o que impacta negativamente a solubilidade do óleo na fase solvente.

Vários estudos da extração solvente acelerada (*Accelerated solvent extraction - ASE*) foram encontrados na literatura. A extração ASE tem os mesmos princípios do que a extração Soxhlet, porém, na ASE o solvente é utilizado perto da região supercrítica e possuem melhores propriedades para extração e transferência de massa, consequentemente a extração ASE é mais rápida e promove maior rendimento do que a extração Soxhlet (EFTHYMIPOULOS et al., 2018a). A recuperação para extração ASE usando borra de café seca variou de 85%, usando n-hexano, a 118%, usando etanol, com tempo de extração variando de 15 a 120 min (EFTHYMIPOULOS et al., 2018a).

Outro importante aspecto para avaliação do potencial da BC como uma fonte sustentável de energia e produção de óleo é a eficiência energética do processo. A extração de lipídeos requer a secagem prévia da matéria-prima e esse processo impacta significativamente no custo energético geral do processamento da BC. Por essa razão, Efthymiopoulos et al. (2018) investigaram estratégias para obter lipídeos a partir da borra de café, úmida ou parcialmente seca, usando prensagem como pré-tratamento alternativo à secagem térmica. Aplicando pressões de 550 bar, 42% da umidade foi removida e 77,1% de lipídeos foram recuperados. Quando pressões de 150 a 550 bar foram aplicadas durante 20 min, seguida de ASE usando n-

hexano a 125°C e pressões de 70 a 140 bar, a recuperação de lipídeos (71,6% para uma amostra que não passou por prensagem) melhorou significativamente para amostras prensadas entre 250 a 350 bar, alcançando 80,9 e 85,7%, respectivamente. Os autores atribuíram essa aparente tendência de aumento na eficiência da extração à deformação das células e a formação de poros com integridade estrutural na torta formados pela prensagem mecânica. Porém, a prensagem de 450 a 550 bar teve efeito inibitório devido ao empacotamento de partículas e ao entupimento dos canais capilares de óleo causados pela prensagem da BC.

2.3.2. Extração sequencial

A extração sequencial é uma tendência recente na extração de compostos bioativos. A integração do processo maximiza o rendimento da extração e permite a obtenção de extratos com composição e aplicações diferentes por meio da aplicação de 2 ou mais etapas de extração, onde a polaridade dos solventes aumenta gradualmente. Esta estratégia permite altos rendimentos de um composto desejado, tornando o processo economicamente atrativo (BITENCOURT et al., 2020). Bitencourt et al. (2020) realizou a extração sequencial de óleo de borra de café em 2 etapas com objetivo de fracionar o extrato obtido na extração PLE com etanol em uma única etapa. CO₂, solvente que possui baixa polaridade, foi usado na primeira etapa da extração sequencial para se obter a porção lipídica e PLE com etanol foi aplicado na segunda etapa. Como mostrado na Tabela 2, Bitencourt et al. (2020) obtiveram 96,5% de recuperação na extração SFE (primeira etapa) e 25% na extração PLE com etanol (segunda etapa), totalizando 121,5% de recuperação, valor próximo aos 127% obtidos com PLE em uma única etapa de extração com etanol. A recuperação total foi próxima, porém, o valor do teor fenólicos totais (TFT) dos extratos obtidos na segunda etapa de extração, aproximadamente 17 mg AGE/g extrato, foi 3 vezes superior ao obtido com PLE com etapa única de extração ($4,9 \pm 0,2$ mg AGE/g extrato), esta composição diferente implica em aplicação industrial diferenciada.

A extração sequencial foi aplicada com sucesso para outras biomassas. Sökmen et al. (2018) realizaram 2 etapas de SFE para obter cafeína usando CO₂ (primeira etapa) e catequinas com CO₂+etanol (segunda etapa) do chá verde. O maior rendimento de cafeína (1,80%) foi obtido a 25 MPa, 60 °C e 3 h de tempo de extração. Aplicando co-solvente (0,2 – 0,5 mL/min) na mesma condição experimental, os autores obtiveram o maior rendimento de catequinas (2,90%) a 0,5 mL/min de etanol.

A extração sequencial também foi realizada por Tamkutė et al. (2020) para obter frações lipídicas e polifenólicas do bagaço de *cranberry* usando consecutivamente a extração scCO₂ e PLE. A maior recuperação obtida foi de 101,5% (calculada com base no Soxhlet com n-hexano $11,00 \pm 0,59\%$). O sólido exaurido da extração, composto de resíduos insolúveis em CO₂, foi de aproximadamente 89% do bagaço de *cranberry*. A maior recuperação na extração PLE com etanol foi de 623,9% ($56,72 \pm 0,01\%$ rendimento) e usando H₂O foi 59% ($6,50 \pm 0,07\%$ de rendimento). Tamkutė et al. (2020) também obteve TFT diferente para os extratos fracionados: SFE-CO₂ a 42,4 MPa, 53 °C e 158 min ($6,21 \pm 0,52$ mg AGE/g extrato); Soxhlet-n-hexano ($12,06 \pm 0,61$ mg AGE/g extrato); PLE-EtOH a 83 °C e 3×15 min ($12,06 \pm 0,61$ mg AGE/g extrato); e PLE-H₂O a 130 °C, 3×10 min ($188,90 \pm 5,3$ mg AGE/g extrato).

Outro solvente de baixa polaridade, promissor para extração sequencial na primeira etapa objetivando a fração lipídica do extrato, é o propano pressurizado ou comprimido (EPC). Fetzer et al. (2021) realizou a extração de óleo de semente de cumaru com propano comprimido obtendo rendimento de 34,8% a 10 MPa e 60 °C. O maior conteúdo de fenólico foi 21,49 mg AGE/100 g óleo de cumaru obtido em Soxhlet com n-hexano, em contraste, os óleos obtidos com propano comprimido apresentam valores de 4,17 a 10,82 mg AGE/100 g óleo. Segundo os autores, o TFT aumenta com o aumento da temperatura, em outras palavras, baixas temperaturas produzem óleo com baixo TFT, o que é desejado na extração fracionada.

2.3.3. Composição do óleo de borra de café

A Tabela 3 apresenta a composição da fase lipídica do óleo de BC, o qual é rico em ácidos graxos de cadeia longa, predominantemente ácido linoleico (C18:2, 23–45,79%), palmítico (C16:0, 27,47–45%), e oleico (C18:1, 5,45–15,87%) e esteárico (C18:0, 5,45–19,6%) (ARAÚJO et al., 2019; BITENCOURT et al., 2020; COELHO et al., 2020; MELO et al., 2014; TODA et al., 2021). Menores quantidades de ácido láurico (C12:0), mirístico (C14:0), palmitoleico (C16:1), araquídico (C20:0), eicosenoico (C20:1), linolênico (C18:3), beênico (C22:0), erúxico (C22:1), docosadienoico (C22:2), tricosanóico (C23:0), lignocérico (C24:0) e nervônico (C24:1) são reportados na literatura.

TABELA 3 – COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ.

Composição do óleo	(COELHO et al., 2020)	(EFTHYMIOPOULOS et al., 2019)	(ARAÚJO et al., 2019)	(BITENCOURT et al., 2020)	(TODA et al., 2021)	(AHANGARI; SARGOLZAEI, 2013)	(EFTHYMIOPOULOS et al., 2018b)	(MANNA; BUGNONE; BANCHERO, 2015)	(MELO et al., 2014)
C12:0 (%m)	0,00–0,02	-	-	-	-	nd–11,69	-	-	-
C14:0 (%m)	0,5–0,09	-	-	-	-	nd–4,36	-	-	-
C16:0 (%m)	33,02–33,87	-	29,70–31,69	30,5–30,6	27,47–29,3	33,56–43,63	32,2–32,7	45±1	37,37–37,48
C16:1 (%m)	0,02–0,09	-	-	-	-	-	-	-	-
C18:0 (%m)	7,28–7,74	-	7,69–8,79	8,5–8,6	8,22–9,0	5,45–11,32	7,1–7,3	19,6±0,5	6,02–7,07
C18:1 (%m)	11,07–11,66	-	8,53–8,89	10,5–10,6	9,6–10,6	5,45–15,87	8,5–8,8	12,3±0,8	8,31–9,53
C18:2 (%m)	42,48–42,98	-	44,57–45,79	44,1–44,2	45,1–47,1	25,83–44,15	43,5–44,9	23±2	44,52–44,67
C20:0 (%m)	2,74–3,35	-	-	0,9–1,0	3,76–4,04	1,89–6,91	2,7–3	-	1,16–1,46
C20:1 (%m)	0,27–0,42	-	2,28–3,22	0,6–0,77	0,77–1,5	-	-	-	-
C18:3 (%m)	0,54–1,67	-	1,43–1,72	3,6–3,8	1,37–1,39	nd–2,16	1,3–1,7	-	0,99–1,42
C22:0 (%m)	0,36–0,54	-	-	1,0–1,1	1,03–1,16	-	-	-	-
C22:1 (%m)	0,00–0,04	-	-	-	-	-	-	-	-
C22:2 (%m)	-	-	0,49–2,18	-	-	-	-	-	-
C23:0 (%m)	-	-	0,54–1,06	-	-	-	-	-	-
C24:0 (%m)	0,08–0,27	-	-	-	-	-	-	-	-
C24:1 (%m)	0,08–0,14	-	-	-	-	-	-	-	-
TAG (%m)	-	45–64	-	-	-	-	-	-	-
MAG (%m)	-	0	-	-	-	-	-	-	-
1,2-DAG (%m)	-	0–4	-	-	-	-	-	-	-
1,3-DAG (%m)	-	8–22	-	-	-	-	-	-	-
SFA (%m)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
UFA (%m)	-	-	-	41,0–41,1	-	-	-	-	-
FFA (%m)	-	17,51–35	-	58,9–59,0	-	82,82–134,93 ^a	4,42–15,46	-	-
TAG (%m)	90,56–99,03	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-DAG (%m)	0,56–5,75	-	-	-	-	-	-	-	-
MUFA (%m)	12,9–15,8	-	-	-	-	-	-	-	-
DUFA (%m)	39,8–42,0	-	-	-	-	-	-	-	-
SFA (%m)	44,29–45,05	-	-	-	-	-	-	-	-
MM FA (g/mol)	-	-	-	-	275,4–275,72	-	-	-	-
IV (g I ₂ / 100 g oleo)	-	-	90,34–93,05	-	93,78–97,06	-	-	-	-
SV (mg KOH/goil)	-	-	194,1–197,1	-	-	-	-	-	-
HHV (MJ/kg)	-	38,82–39,12	-	-	-	-	38,23–39,46	-	-
BCY (%m)	-	-	-	-	-	-	93,9–95,6	-	-

Fonte: Adaptado de Araujo et al. (2022).

^a Concentrações de ácidos graxos insaturados (UFA) dos óleos extraídos usando SFE em diferentes condições operacionais, considerando a extração Soxhlet com n-hexano como método de referência; C12:0=Láurico; C14:0=Mirístico; C16:0=Palmitico; C18:0=Estearico; C18:1=Oleico; C18:2=Linoleico; C20:0=Araquídico; C20:1=Eicosenoico; C18:3=Linolênico; C22:0=Beênico; C22:1=Erúico; C22:2=Docosadienoico; C23:0=Tricosanóico; C24:0=Lignocérico; C24:1=Nervônico; TAG=Triacilgliceróis; MAG=Monoacilglicerol; 1,2-DAG=1,2-diacilgliceróis; 1,3-DAG=1,3-diacilgliceróis; AGL=ácidos graxos livres; MUFA=Mono-insaturado; DUFA=Di-insaturado; SFA=saturado; UFA=insaturado; MM FA=massa molar média de FA; IV=valor de iodo; SV=valor de saponificação; HHV=Poder calorífico superior; BCY = rendimento de conversão de biodiesel % (p/p).

Em geral, os resultados da literatura mostram que o perfil de ácidos graxos é independente do tratamento da matéria-prima (verde vs. torrado), método de preparação (café vs. filtração) (MELO et al., 2014) e também método de extração, como Soxhlet (solventes orgânicos), CO₂ supercrítico, scCO₂+co-solvente (scCO₂+EL, scCO₂+iPrOH, scCO₂+EtOH, scCO₂+H₂O e scCO₂+Hexano), PLE (etanol e H₂O) e CXL (scCO₂ + EtOH) e ASE (etanol) (Tabela 3).

Como mostrado na Tabela 3, o óleo da BC tem 41wt% e 45 mol% de ácidos graxos saturados (BITENCOURT et al., 2020; COELHO et al., 2020) e 59 mass% ácidos graxos insaturados (BITENCOURT et al., 2020), com aproximadamente 11 mol% monoinsaturados, 42mol% di-insaturados (COELHO et al., 2020) e 4,42–35mass% ácidos graxos livres (EFTHYMIOPOULOS et al., 2018b, 2019). As razões de ácidos graxos saturados/insaturados usando solventes orgânicos encontradas por Ahangari and Sargolzaei (2013) foram de 1,39-1,40, mostrando que os ácidos graxos insaturados (*unsaturated fatty acids* - *UFA*) tem baixa contribuição nos óleos extraídos com solventes orgânicos quando comparados com os óleos extraídos por SFE. Ainda, o conteúdo energético dos óleos obtidos com n-hexano a temperatura de 125 °C, 145 °C e 165 °C foram 38,53 MJ/kg, 38,90 MJ/kg e 38,84 MJ/kg, respectivamente, mostrando o impacto da temperatura da extração ASE nas propriedades energéticas do óleo (EFTHYMIOPOULOS et al., 2019).

A Tabela 4 apresenta a composição do óleo de BC mostrando os teores de diterpenos, fenólicos, ácido clorogênico, flavonoides, cafeína e tocoferols dos extratos obtidos por extração com fluido pressurizados (*pressurized fluid extraction* - *PFE*) e extração a baixa pressão (*low pressure extraction* - *LPE*). O ácido clorogênico é o composto fenólico da BC mais reportado na literatura. Dentre os compostos fenólicos os ácidos clorogênicos (*chlorogenic acids* - *CGAs*) são a família de fenólicos mais abundantes presentes no café. Estes são conhecidos como metabólitos secundários do café verde, o que contribui para o amargor do café com diversas atividades biológicas, como atividade antioxidante, efeito protetor no sistema cardiovascular e redução de lesões cerebrais (SHANG et al., 2017). Os CGAs são ácidos cafeoilquínico e feruloilquínico e cumaroilquínico (ANDRADE et al., 2012; FRANCA; OLIVEIRA, 2010). Os CGAs são facilmente alterados sob condições de torrefação de café e processamento em alta temperatura, transformando-se em derivados com uma variedade de capacidades de eliminação de radicais livres (PETTINATO et al., 2020).

O ácido 5-O-cafeoilquínico (5-CQA) denominado ácido clorogênico é o principal representante desta família (BURNIOL-FIGOLS et al., 2016). CGA possui várias propriedades benéficas à saúde humana relacionadas à sua potente atividade antioxidante, assim como

atividade de hepatoprotetora, hipoglicemiante, antibacteriana, antiviral, anti-inflamatória e anticancerígena reportado na literatura (MUSSATTO et al., 2011b).

TABELA 4 – COMPOSIÇÃO DO ÓLEO SCG OBTIDO POR EXTRAÇÃO DE FLUIDO PRESSURIZADO (PFE) E MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE BAIXA PRESSÃO (LPE).

Extrativos	Baixa ou alta pressão	Método de extração	Solvente	Teores de compostos	Reference
Diterpenos	PFE	SFE	scCO ₂	75–107 mg/g óleo	(BARBOSA et al., 2014)
		SFE	scCO ₂	4,64 %mol	(COELHO et al., 2020)
		SFEC	scCO ₂ +EtOH (5% (w/w) etanol)	45–75 mg/g óleo	(BARBOSA et al., 2014)
		SFEC	scCO ₂ +EtOH (5% (w/w) etanol)	4,05 %mol	(COELHO et al., 2020)
		SFEC	scCO ₂ +EtOH (10% (w/w) etanol)	3,33 %mol	(COELHO et al., 2020)
		SFEC	scCO ₂ +EL (5% (w/w) etilactato)	3,56 %mol	(COELHO et al., 2020)
		SFEC	scCO ₂ +iPrOH (10% (w/w) isopropanol)	3,61 %mol	(COELHO et al., 2020)
		Soxhlet	n-hexano	52,69 mg/g óleo	(BARBOSA et al., 2014)
	LPE	Soxhlet	n-hexano	3,96 %mol	(COELHO et al., 2020)
Fenólicos	PFE	SFE	scCO ₂	64 mg AGE/100 g óleo	(ARAÚJO et al., 2019)
		SFE	scCO ₂	56,7 ± 2,3 mg ACE/g extrato	(ANDRADE et al., 2012)
		SFEC	scCO ₂ +EtOH (8% (w/w) etanol)	42 ± 2 mg ACE /g extrato	(ANDRADE et al., 2012)
		CXL	scCO ₂ +EtOH (0.5 g etanol:1 g BC)	411 ± 79 mg AGE /100 g óleo	(ARAÚJO et al., 2019)
		CXL	scCO ₂ +EtOH (2 g ethanol:1 g BC)	393 mg AGE /100 g óleo	(ARAÚJO et al., 2019)
		PLE	Etanol	406 ± 40 mg AGE /100 g óleo	(ARAÚJO et al., 2019)
		PLE	H ₂ O+Etanol (25 % (w/w) etanol)	24,14 mg AGE /g BC seca	(SHANG et al., 2017)
		PLE	H ₂ O+Etanol (75 % (w/w) etanol)	19,02 mg AGE /g BC seca	(SHANG et al., 2017)
		HPTE	Água	38,4 ± 0,6 mg ACE / g _{DB}	(PETTINATO et al., 2020)
		HPTE	Etanol	29,7 ± 1,1 mg ACE / g _{DB}	(PETTINATO et al., 2020)
		HPTE	Etanol+H ₂ O (54 % (v/v) etanol)	45,7 ± 3,0 mg ACE / g _{DB}	(PETTINATO et al., 2020)
		HPTE	EtOH:H ₂ O	14 ± 8 mg AGE /g	(RAMÓN-GONÇALVES et al., 2019)
	LPE	Soxhlet	n-hexano	66 mg AGE /100 g óleo	(ARAÚJO et al., 2019)
		EU	n-hexano	61 ± 3 mg ACE /g extrato	(ANDRADE et al., 2012)
		EU	etanol	133,04 ± 0,6 mg ACE /g extrato	(ANDRADE et al., 2012)
CGA	PFE	SFE	scCO ₂	41,3 µg AGE/g extrato	(ANDRADE et al., 2012)
		SFEC	scCO ₂ +EtOH (15% (w/w) etanol)	19,6 µg AGE/g extrato	(ANDRADE et al., 2012)
		HPTE	Etanol+H ₂ O (54 % (v/v) etanol)	0,58 ± 0,02 g/L extrato	(PETTINATO et al., 2020)
Flavonóides	PFE	HPTE	Água	16,9 ± 0,3 mg CE/g _{DB}	(PETTINATO et al., 2020)
		HPTE	Etanol	25,6 ± 1,5 mg CE/g _{DB}	(PETTINATO et al., 2020)
		HPTE	Etanol+H ₂ O (54% (v/v) etanol)	26,0 ± 1,9 mg CE/g _{DB}	(PETTINATO et al., 2020)
		HPTE	EtOH:H ₂ O	10,7 ± 0,8 mg QE/g	(RAMÓN-GONÇALVES et al., 2019)
Cafeína	PFE	SFE	scCO ₂	64,05 mg/100 g óleo	(ARAÚJO et al., 2019)
		SFE	scCO ₂	41,3 µg/mg extrato	(ANDRADE et al., 2012)
		SFEC	scCO ₂ +EtOH (15% (w/w) etanol)	23,4 µg/mg extrato	(ANDRADE et al., 2012)
		CXL	scCO ₂ +EtOH (0.5 g etanol:1 g BC)	711,70 ± 45,17 mg/100 g óleo	(ARAÚJO et al., 2019)
		CXL	scCO ₂ +EtOH (2 g etanol:1 g BC)	612,71 mg/100 g óleo	(ARAÚJO et al., 2019)
		PLE	Etanol	451,05 ± 49,10 mg/100 g óleo	(ARAÚJO et al., 2019)
		PLE	H ₂ O+Etanol (25 % (w/w) etanol)	1,30 mg/g BC seca	(SHANG et al., 2017)
		PLE	H ₂ O+Etanol (75 % (w/w) etanol)	1,33 mg/g BC seca	(SHANG et al., 2017)
		HPTE	Etanol+H ₂ O (54 % (v/v) etanol)	1,1 ± 0,06 g/L extrato	(PETTINATO et al., 2020)
		HPTE	EtOH:H ₂ O	2,476 mg/g SCG	(RAMÓN-GONÇALVES et al., 2019)
	LPE	Soxhlet	n-hexano	23,66 mg/100 g óleo	(ARAÚJO et al., 2019)
		Soxhlet	n-hexano	3,27 µg/mg extrato	(ANDRADE et al., 2012)
		EU	n-hexano	0,734 µg/mg extrato	(ANDRADE et al., 2012)
		EU	Etanol	25,7 µg/mg extrato	(ANDRADE et al., 2012)
Tocoferóis	LPE	Soxhlet	Etanol/isopropanol (50:50 v/v)	14,23 mg/100g BC	(BATTISTA et al., 2020a)

Fonte: Adaptado de Araujo et al. (2022)

ACE=equivalentes de ácido cafeico; CE=equivalentes de catequina; DB=biomassa seca; DPPH=2,2-difenil-1-picrilhidrazil; GAE=equivalentes de ácido gálico; HPTE=Extração de Alta Pressão e Temperatura; IC50=concentração efetiva a 50%; nd=não detectado; QE=equivalentes de quercetina; TEAC= Capacidade antioxidante equivalente de Trolox; UE=Extração Ultrassônica.

Como mostrado na Tabela 4, o ácido clorogênico foi encontrado por Andrade et al. (2012) a 41,3 $\mu\text{g GAE/g}_{\text{extrato}}$ no óleo da borra de café obtida por scCO_2 e conteúdo de ácido clorogênico diminuiu para 19,6 $\mu\text{g GAE/g}_{\text{extrato}}$ quando $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ foi aplicado. Ácido gálico, p-hidroxibenzóico, protocatecuico, vanílico e tânico também foram detectados, mas em menores concentrações. O ácido graxo mais abundante encontrado por Araujo et al. (2019) foram o ácido di-hidroxibenzóico e cafeíco 17,66 mg/ 100 g óleo e 9,36 mg/100 g óleo, respectivamente, obtidos com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1) a 80 °C e 10 MPa. PLE-etanol também resultou em alto rendimentos de extração de fenólico. Na extração CXL e PLE-etanol a alta temperatura e baixa pressão favorecem a recuperação de ácidos fenólicos. Araujo et al. (2019) encontraram, diferente de Andrade et al. (2012), maiores concentrações de ácido fenólico quando a razão mássica de etanol para BC aumentou. A adição de etanol aumenta a polaridade e consequentemente a solubilidade de compostos fenólicos na fase solvente. De acordo com Coelho et al (2020), a importância da aplicação de um co-solvente com scCO_2 para recuperação de compostos fenólicos, aumentando a polaridade da fase solvente, é óbvia quando a capacidade antioxidante é comparada, pois a melhor capacidade antioxidante aumenta 12,5 vezes (155,2 – 12,39 mg/mL).

A cafeína, juntamente com melanoidinas e ácido clorogênico, é o principal componente no café capaz de exibir atividade antioxidante e propriedades quimio preventivas das bebidas que contêm cafeína (PETTINATO et al., 2020). Coelho et al (2020) encontraram 0,15 – 3,96 %mol do extrato e Araujo et al. (2019) obtiveram 23,06 – 711,70 $\pm$ 45,17 mg de cafeína/100 g óleo, equivalentes a 0,8% do extrato em massa.

Diterpenos possuem atividades fisiológicas importantes, apresentando efeitos benéficos para saúde humana. Mesmo que eles tenham sido relacionados ao aumento do colesterol, os diterpenos melhoram a atividade da glutatona S-transferase e protegem contra benzo[a]pireno e aflatoxinas B1 – genotoxicidade induzida (BARBOSA et al., 2014). Como mostrado na Tabela 4, maiores rendimentos de diterpenos foram obtidos por Barbosa et al. (2014) com scCO_2 puro (75-107 mg/g óleo) quando comparado com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (5% w/w etanol) (45 – 75 mg/g óleo). A mesma tendência foi observada por Coelho et al (2020), diterpenos foram 4,64 %mol para extratos obtidos com scCO_2 puro, 3,33 %mol com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (10% w/w etanol), 3,56 %mol com $\text{scCO}_2 + \text{EL}$ (5% m/m etilactato) e 3,33 %mol com $\text{scCO}_2 + \text{iPrOH}$ (10% w/w isopropanol). Os extratos obtidos por baixa pressão scCO_2 geralmente apresentam maiores conteúdos de diterpenos quando comparados com o extrato do hexano (3,96 %mol de

diterpenos), mas a extração de co-solvente geralmente tem o efeito oposto (COELHO et al., 2020).

O tocoferol total obtido com Soxhlet por Battista et al. (2020) foi 14,23 mg/100 g BC. De acordo com Battista et al. (2020) o tocoferol total, reportado na literatura, varia de 6,5 a 45 mg/100 g_{BC}, dependendo do método de extração. Maiores concentrações podem ser obtidas por CO₂ supercrítico.

2.3.4. Composição do sólido exaurido

Aproximadamente 50% da BC seca corresponde a polissacarídeos, celulose e hemicelulose. Na composição de monossacarídeos, o principal monômero de hemicelulose são a manose (21-57%), galactose (14-30%) e arabinose (2-6%), enquanto glucose (9-19%) é o principal monômero de celulose (BATTISTA et al., 2020b; FRANCA; OLIVEIRA, 2010). Neste contexto, a BC possui grande vantagem sobre outros materiais lignocelulósicos para produção de bioetanol, pois a maioria dos carboidratos são açúcares hexose, que podem ser facilmente liberados em uma única etapa usando pré-tratamentos como hidrólise ácida (BURNIOL-FIGOLS et al., 2016). Por causa do alto conteúdo de celulose (12,4 g / 100 g material seco), hemicelulose (39,1 g / 100 g material seco) e lignina (23,9 g / 100 g material seco) a produção de carbono ativado (RAMÓN-GONÇALVES et al., 2019) é outro uso atrativo para a BC (ROBLES et al., 2020). Outro uso para a hemicelulose é a produção de 5-hidroximetilfurfural (PEREIRA et al., 2019). As proteínas são o terceiro maior grupo de compostos na BC depois dos polissacarídeos e lignina (25-33%) (GIROTTTO et al., 2018; PEREIRA et al., 2019), correspondendo a 13,5 até 15% (ARYA et al., 2021).

Como apresentado na Tabela 2, o rendimento da extração varia de 4,8 a $25,5 \pm 0,5$, isso significa que a BC possui 75-95,2% de insolúveis. Depois da extração, é esperado um baixo conteúdo de lipídeos na SE. Como mostrado na Tabela 5, Toda et al. (2021) encontraram baixos níveis de carboidratos solúveis no SE ($0,27-0,48 \text{ g}_{\text{glucose}}/100 \text{ g}_{\text{sólidos}}$) quando comparado à BC depois da extração HPTE (EtOH:H₂O) de $0,49 \pm 0,02 \text{ g}_{\text{glucose}}/100 \text{ g}_{\text{sólidos}}$. Menores conteúdos de carboidrato ($p \leq 0,05$) foram observados quando as extrações foram realizadas nas temperaturas de 80 e 150 °C. A quantidade de carboidratos extraídos aumenta quando a temperatura aumenta (50-80 °C) quando etanol+H₂O ($6 \pm 0,5\% \text{ w/w}$ água) foi usado como solvente a pressão

atmosférica. Os menores conteúdos de açúcares foram obtidos quando extrações foram realizadas em condições de PLE, principalmente à 150 °C.

TABELA 5 – COMPOSIÇÃO DA BC E SE DA EXTRAÇÃO.

Compostos	BC	SE	Referência
Lipídios (%)	22,2 ± 0,2	-	(TODA et al., 2021)
Proteínas (%)	17,4 ± 0,3	-	(TODA et al., 2021)
Fibra solúvel (%)	0,47 ± 0,01	-	(TODA et al., 2021)
Fibra insolúvel (%)	65,2 ± 0,2	-	(TODA et al., 2021)
Celulose (% w/w material seco)	20,60 ± 1,62	-	(BATTISTA et al., 2020a)
Hemicelulose (%w/w material seco)	25,57 ± 1,86	-	(BATTISTA et al., 2020a)
Lignina (% w/w material seco)	12,28 ± 0,83	-	(BATTISTA et al., 2020a)
Teor de cinzas (%)	0,37 ± 0,07	-	(TODA et al., 2021)
<i>Carboidratos</i>			
Inositol (mg/100 g _{sólidos})	8,4 ± 0,3	4,02 – 7,13	(TODA et al., 2021)
Arabinose (mg/100 g _{sólidos})	3,26 ± 0,04	0,38 – 1,4	(TODA et al., 2021)
Galactose (mg/100 g _{sólidos})	13,1 ± 0,1	1,17 – 8,2	(TODA et al., 2021)
Glucose (mg/100 g _{sólidos})	8,5 ± 0,1	0,86 – 7,2	(TODA et al., 2021)
Manose (mg/100 g _{sólidos})	23 ± 1	1,10 – 10,5	(TODA et al., 2021)
Frutose (mg/100 g _{sólidos})	18,5 ± 0,9	nd – 17	(TODA et al., 2021)
Total (g _{glucose} /100 g _{sólidos})	0,49 ± 0,02	0,27 – 0,48	(TODA et al., 2021)
<i>Análise elemental</i>			
N (%)	2,11	2,23 – 2,35	(COELHO et al., 2020)
C (%)	51,02	45,57 – 48,12	(COELHO et al., 2020)
H (%)	7,04	6,12 – 6,38	(COELHO et al., 2020)
O (%)	39,83	4316 – 46,08	(COELHO et al., 2020)
HHV (MJ/kg)	21,34 – 25,86	19,60 – 20,58	(EFTHYMIPOULOS et al., 2018b)
pH	4,53 ± 0,04		(BATTISTA et al., 2020a)

Fonte: Adaptado de Araujo et al. (2022).

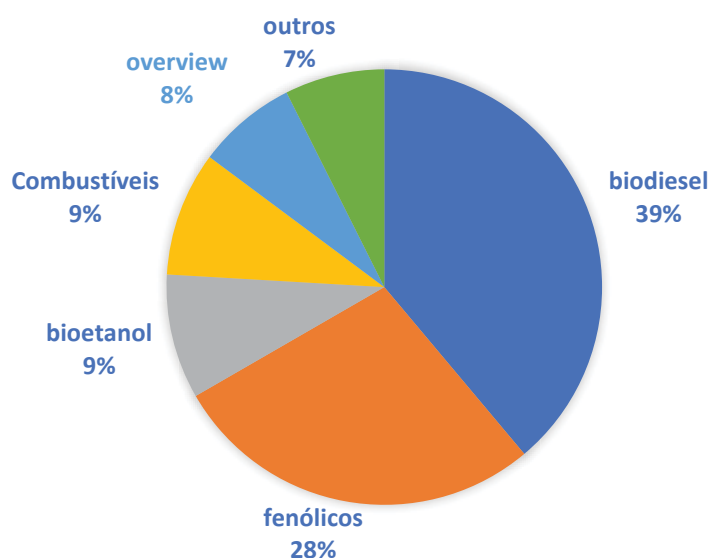
SE – Sólido exaurido; nd – não detectado; HHV – Poder calorífico superior.

Coelho et al. (2020) realizaram a análise de composição elemental (N %, C %, H %, O %) da BC e SE na extração PLE, e os resultados são mostrados na Tabela 5. A análise elemental permite a comparação da razão dos elementos entre os extratos e resíduos com requisitos para aplicação e biocombustíveis (alto conteúdo de C e H), adsorventes (baixo C/H e baixo coeficiente polaridade), compostagem (baixas razões C/N). Coelho et al. (2020) obtiveram extratos com quantidades significativas de nitrogênio, o qual podem se transformar em óxidos de nitrogênio poluentes ao ar. Para aplicação em compostagem, o nitrogênio no SE precisa ser complementado com outra fonte. Os resultados também apontam para semicoque do SE e a necessidade de melhorar as propriedades do carbono ativado com um componente de carvão.

2.4. PRINCIPAIS SUBPRODUTOS

Na análise sistemática de possíveis produtos de valor agregado da borra de café, artigos específicos foram avaliados independentemente do método de extração, totalizando assim 52 publicações. A Figura 4 mostra o número de subprodutos mencionados/citados. Pode ser visto que biocombustíveis é a área de destaque (AL-HAMAMRE et al., 2012; ATABANI et al., 2019; ATABANI; AL-RUBAYE, 2020; HAILE; ASFAW; ASFAW, 2013; JENKINS et al., 2014; NAJDANOVIC-VISAK et al., 2017; VALDEREZ et al., 2014), seguido pela extração de compostos fenólicos (BITENCOURT et al., 2020; MUSSATTO et al., 2011b; PETTINATO et al., 2020), mencionados como produtos de valor agregado para as indústrias farmacêutica e cosmética.

FIGURA 4 - NÚMERO DE MENÇÕES AOS PRODUTOS INDICADOS NOS 52 ARTIGOS ANALISADOS. OUTROS CONTEMPLAM: DITERPENOS, CAFEÍNA E ÁCIDO LÁTICO.

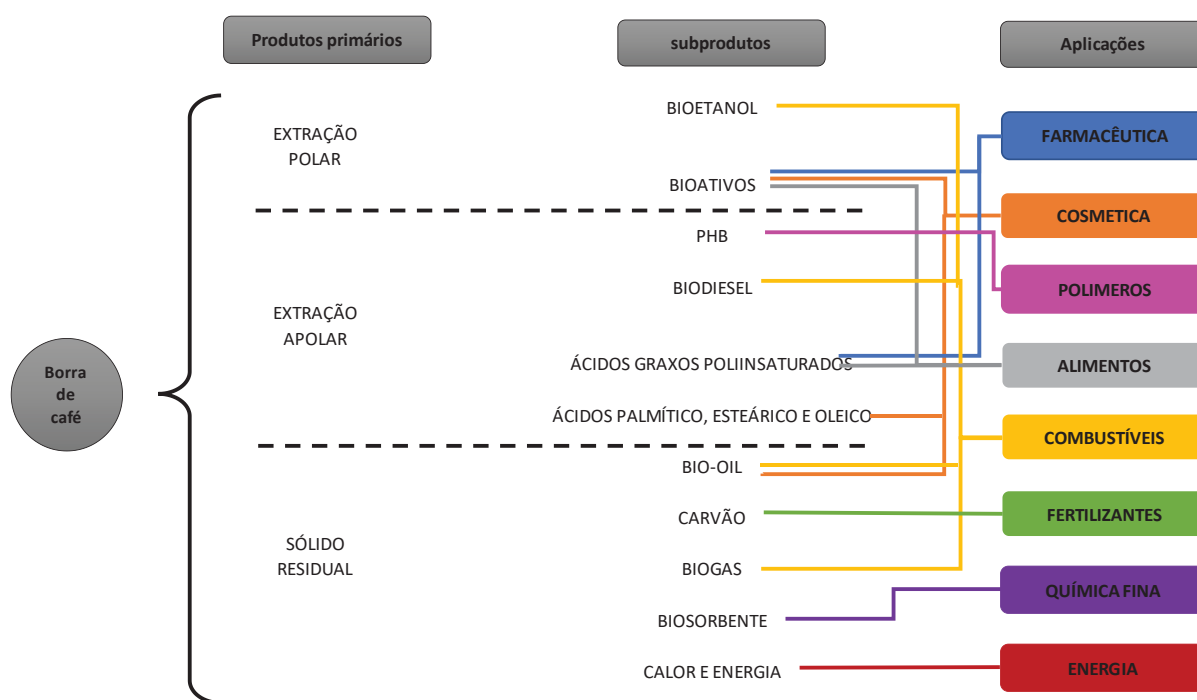


Fonte: Adaptado de Araujo et al. (2022).

BC contém uma substancial quantidade de produtos de valor agregado, os quais podem ser convertidos separadamente em uma plataforma molecular integrada, através de transformações biotecnológicas, termoquímicas e químicas, agregando valor a esse importante resíduo (MASSAYA et al., 2019). Como mencionado, a BC é rica em antioxidantes, ácidos graxos, triacilgliceróis, compostos nitrogenados e minerais, sendo uma alternativa promissora

quando comparada com outras matérias-primas para indústrias de biocombustíveis (por exemplo, na produção de biodiesel e etanol), na indústria de polímeros, na produção de taninos para substituir resinas fenólicas e produtos cosméticos, fármacos e alimentos, e ainda a produção de compostos com atividade antioxidante, dentre outras aplicações mostradas na Figura 5 (ATABANI et al., 2019; MASSAYA et al., 2019; RAMÓN-GONÇALVES et al., 2019).

FIGURA 5 - POSSÍVEIS APLICAÇÕES DE SUBPRODUTOS GERADOS A PARTIR DE BORRAS DE CAFÉ.



Fonte: Adaptado de Araujo et al. (2022).

O perfil de ácidos graxos presentes no óleo da BC permite uma variedade de oportunidades industriais, além da conversão em biodiesel via transesterificação. Ácidos graxos poli-insaturados são ácidos essenciais para a saúde humana, enquanto ácido palmítico, estearico e oleico são importantes matérias-primas para a indústria cosmética (BARAJAS-ÁLVAREZ et al., 2021).

Devido as diversas possibilidades de aplicação de subprodutos da BC, como mostrado na Figura 5, a integração entre os processos é necessária para maximizar a recuperação da BC e torná-los economicamente viável em escala industrial. Assim, é necessária uma revisão

sistemática da literatura para conhecer e identificar o leque de oportunidades que o processo de avaliação da BC possibilita.

O óleo de BC também pode ser usado como fonte de carbono por muitos microrganismos para se obter produtos valiosos. Por exemplo, os poliésteres bacterianos polihidroxialcanoatos (PHA), considerados uma alternativa biodegradável e biocompatível aos plásticos petroquímicos, são o produto biotecnológico mais mencionado (KOVALCIK; OBRUCA; MAROVA, 2018).

O óleo de café possui muitas propriedades desejáveis como alta atividade antioxidante e presença de protetores UVB, além disso, o óleo de café possui perfil de voláteis similar ao do sabor do grão de café (KOVALCIK; OBRUCA; MAROVA, 2018; QUINTIN et al., 2019; RAMÓN-GONÇALVES et al., 2019). Os antioxidantes naturais da BC possuem vantagens importantes quando comparados aos sintéticos, sendo mais aceitos pelos consumidores. Muitas aplicações industriais podem ser encontradas para esses compostos em diferentes áreas, incluindo alimentos, fármacos e cosméticos. O uso da BC como fonte de compostos fenólicos também ajuda na reutilização desse resíduo produzido em grandes quantidades e fornece compostos valiosos a partir de uma matéria-prima de baixo custo (RAMÓN-GONÇALVES et al., 2019). Porém, a incorporação dessas moléculas bioativas extraídas da BC requer estudos incluindo efeitos toxicológicos, nível de dosagem e efeitos de transporte (RAMÓN-GONÇALVES et al., 2019; SHANG et al., 2017).

Novos ingredientes cosméticos, incluindo aqueles obtidos de subprodutos alimentícios, devem ser avaliados antes de serem implementados no mercado. Até o presente, poucos estudos avaliaram a toxicidade e segurança dos subprodutos da BC como potencial ingredientes cosméticos (BATTISTA et al., 2020b). Mostrando que o reaproveitamento da fração lipídica da BC é uma excelente oportunidade para agregar valor a esse subproduto residual da indústria cafeeira (COELHO et al., 2020; PETTINATO et al., 2020).

A cafeína também é um composto atrativo na valorização da BC, considerando todos os benefícios a saúde: redução de fadiga, aumento da capacidade de ficar acordado, estímulo do sistema nervoso central, aumento da pressão arterial, aceleração do metabolismo e aumento da retenção de memória de longo prazo (BARAJAS-ÁLVAREZ et al., 2021; MITRAKA et al., 2021).

E ainda, o óleo de BC é estudado para produzir biodiesel. A produção de biodiesel tem três etapas de processamento: extração, esterificação e transesterificação. A esterificação ácida

seguida de transesterificação alcalina é geralmente realizada para uma matéria-prima de biodiesel de alto valor ácido ($> 2 \text{ mg KOH/g de óleo}$) (ATABANI et al., 2019). Porém, para reduzir os custos, a transesterificação direta, onde os estágios de extração, esterificação e transesterificação são combinados em um único processo, foi realizado por (Karmee, Swanepoel e Marx (2018) obtendo conversão de 96% de óleo de BC em biodiesel. Além disso, o óleo SCG extraído por extração Soxhlet foi utilizado para a produção de biodiesel através de uma reação não catalítica de transesterificação do biodiesel obtendo $97,5 \pm 0,5\%$ de óleo de borra convertido em biodiesel. Em outro estudo de produção de biodiesel, o óleo foi extraído por meio de extração sólido-líquido assistido por ultrassom e utilizado para a produção de biodiesel obtendo 97% de óleo convertido em biodiesel (VALDEREZ et al., 2014).

Como mostrado acima, estudos recentes têm estabelecido os potenciais produtos da BC. Porém a descrição do que pode ser completamente extraído da BC e viabilidade econômica e prática de uma biorrefinaria de borra de café ainda necessita ser adicionado (MASSAYA et al., 2019). O design e uma biorrefinaria de borra de café integrada para este resíduo é um desafio. De acordo com Rajesh Banu et al. (2020), lucro pode ser obtido em biorrefinaria de borra de café. O custo de investimento pode ser reduzido pela inclusão de novos produtos a partir de produtos já estabelecidos.

2.5. BIOREFINARIA PARA VALORIZAÇÃO DA BORRA DE CAFÉ - BIOECONOMIA CIRCULAR

A economia circular (EC) tem por objetivo remodelar o ciclo de vida de um produto, promovendo a redução líquida de impacto ao meio ambiente em um nível organizacional, minimizando o consumo de recursos e a geração de resíduos. A bioeconomia circular (BEC) segue os mesmos princípios da EC, porém, a matéria-prima é uma biomassa. O design de uma biorrefinaria na BEC são implementados de modo a utilizar a biomassa para produzir uma variedade de bioprodutos, bioquímicos e bioenergia. Um processo industrial usando biomassa alcança sustentabilidade e viabilidade econômica quando o *loop* no *framework* BEC é fechado. Para que essas expectativas sejam atendidas, o conceito de biorrefinaria é um fator chave (UBANDO; FELIX; CHEN, 2020).

Uma biorrefinaria é o conjunto de processos sustentáveis para converter uma biomassa em combustível, energia ou químicos de valor agregado. A implementação e design de uma biorrefinaria dependem das características do resíduo, como disponibilidade e custo de coleta, assim como avaliação econômica, a qual envolve a comparação de possíveis rotas de produção usando-se de diferentes bioprodutos para se obter um design viável para uma biorrefinaria (RAJESH BANU et al., 2020). Por definição, a matéria-prima de uma biorrefinaria deve possuir uma origem biológica orgânica e ser renovável, ou seja, podem crescer e serem colhidos várias vezes dentro de um curto período de tempo. A BC é altamente recomendada como matéria-prima para uma biorrefinaria, pois esta biomassa é renovável e não interfere na cadeia produtiva de alimentos (MATA; MARTINS; CAETANO, 2018).

Muitas tecnologias têm sido propostas para se obter energia (biogás, bioetanol, bio-óleo, biodiesel, combustíveis hidrocarbonados e *pellets*) e produtos de valor agregado (adsorventes, compostos bioativos, biocarvão, compostagem, glicerina, pigmentos, polihidroxialcanoatos (PHAs), compostos fenólicos, cafeína, taninos e antioxidantes) da BC. Porém, é importante enfatizar que uma biorrefinaria de BC deve possuir produção integrada de bioenergia e compostos de alto valor agregado para ser sustentável (MASSAYA et al., 2019; RAJESH BANU et al., 2020).

O fracionamento da BC é um caminho interessante, pois expande a aplicabilidade da BC. O fracionamento da BC permite aplicações secundárias para o óleo (fração lipídica), compostos fenólicos, carboidratos e também dos materiais residuais (BALZANO et al., 2019). O óleo é o componente mais valioso economicamente e mais facilmente recuperável da BC (CAMPOS-VEGA et al., 2015). Os óleos não comestíveis e óleos de resíduos, como a borra de café, tem recebido atenção na área de produtos de alto valor. Os óleos não comestíveis e óleos de resíduos podem possuir menos opções de aplicação quando comparados aos óleos comestíveis, como o óleo de soja, devido a impurezas nesses óleos. Porém, a aplicação de óleos comestíveis para produção de compostos de valor agregado não é efetiva em termos de custo, o que vem encorajando pesquisas das aplicações de óleos não comestíveis e óleos de resíduos (SARATALE et al., 2020). Outro fator que contribui para o estudo do óleo de BC é a produção de óleo de café por hectare. O café produz mais óleo por unidade de área plantada do que tradicionais plantações, por exemplo, a produção de óleo de soja é de 375 kg/ha para a soja versus 386 kg/ha de óleo de café (ATABANI et al., 2019).

2.6. ASPECTOS ECONÔMICOS E LOGÍSTICOS DA BIORREFINARIA DE BORRA DE CAFÉ

Os desafios para uma biorrefinaria integrada de BC estão relacionados a disponibilidade da matéria-prima e diferenças de composição (CHO et al., 2020; NG et al., 2020), logística de transporte da matéria-prima, preço de mercado dos produtos e a falta de estudos da sustentabilidade ambiental da biorrefinaria (por exemplo, do fornecimento da matéria-prima a transformação química, para distribuição de produto, uso e fim de vida do produto) (CALDEIRA et al., 2020). A indústria de café solúvel e cafeterias são as maiores fontes de BC gerando aproximadamente 50% de BC, e o resto pode ser atribuído ao consumo doméstico (MATA; MARTINS; CAETANO, 2018).

Como mostrado na Tabela 2, a origem da borra de café pode não interferir na recuperação de compostos, porém a origem da BC implica em diferentes desafios de logística e viabilidade econômica para aplicação como matéria-prima numa biorrefinaria de borra de BC.

A indústria de café gera enormes quantidades de resíduos que geralmente são despejados em aterros sanitários, queimados para geração de energia ou usados em compostagem. A BC é o maior resíduo do café, aproximadamente 650 kg de BC são geradas por tonelada de café verde processado (MATA; MARTINS; CAETANO, 2018; SARATALE et al., 2020). Considerando o expressivo volume de BC gerado, o método de tratamento deste resíduo começou a ser avaliado. Tendo em consideração o cenário ecológico, os aterros sanitários não são mais considerados opções viáveis (Zabaniotou & Kamaterou, 2019). Adicionalmente, a BC possui concentrações significantes de taninos e cafeína que podem ser potenciais riscos ao meio ambiente se dispostos de forma incorreta (Arya et al., 2021). Desta forma a indústria começou a usar a BC como fonte de combustíveis para geração de energia para a planta industrial através de caldeiras (Toda, De Cássia, et al., 2021).

Uma das maiores vantagens da borra de café sobre outras biomassas é não ser um produto de estação e estar disponível durante todo o ano. Para a borra de café proveniente das cafeterias, o desafio da logística está no grande número de pontos de coleta, amplamente espalhado por uma cidade. Apesar de não haver dados sobre o custo de transporte da BC, esse valor pode ser estimado com base na densidade da BC úmida (720 kg/m^3) a qual é similar aos grãos de milho, o qual possui custos de transporte de aproximadamente $\text{US\$}10,25/\text{m}^3$ (MASSAYA et al., 2019).

Thoppil & Zein (2021) realizaram uma avaliação econômica para avaliar a viabilidade da produção de biodiesel do óleo da BC com validação técnica e econômica. Em seus fluxogramas de processo, BC é coletada em várias cafeterias e extraída com uma mistura 50:50 em massa de n-hexano:isopropanol para obter óleo que foi convertido em biodiesel por esterificação de ácidos graxos livres. O processo foi projetado para produzir 2,6 kt de biodiesel/ano a partir de 31,2 kt de borra/ano. Em conjunto com biodiesel, *pellets* e glicerol são produzidos com 8,5 kt/ano e 313320 kg/ano, respectivamente. O estudo concluiu que a produção de biodiesel por si só não é viável baseado nos rendimentos propostos pelos autores. Possíveis razões para esse lucro negativo podem estar no baixo preço do biodiesel, com o preço de venda tendo que ser consideravelmente maior para gerar lucro (Thoppil & Zein, 2021).

Como afirmado por vários autores e comprovado por Thoppil & Zein (2021) a produção isolada de biocombustíveis não é economicamente viável. Portanto, rotas viáveis para a valorização do óleo de BC devem incluir a recuperação de compostos com alto valor agregado, como compostos bioativos (MASSAYA et al., 2019; RAJESH BANU et al., 2020). Uma rota para uma biorrefinaria potencialmente mais viável, portanto, precisaria ser baseada na recuperação dos compostos bioativos da BC. O alto valor de mercado (estimado em 40 \$/kg) do CGA é um atrativo econômico para sua extração (BURNIOL-FIGOLS et al., 2016).

Melo et al. (2014) realizaram a análise econômica da produção do óleo de borra de café por extração supercrítica. A produção anual esperada para a extração usando scCO₂ a 300 bar, 50 °C e t = 0,7 h foi 176 toneladas de óleo de BC, enquanto que a produção a 190 bar, 40 °C e t = 3,8 h foi de 43 ton. Os dois casos resultaram em viabilidade econômica positiva, porém, na extração mais rápida (300 bar, 50 °C e t = 0,7 h) o lucro líquido foi de 21,9 MD/ano 4,4 vezes maior. A viabilidade econômica do processo foi fortemente suportada pela alta produtividade combinada ao alto valor de mercado do óleo de BC, que paga o alto custo resultante da alta condição de pressão utilizada no processo (MELO et al., 2014).

2.7. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Diferentes métodos de extração com fluido pressurizado foram revisados. O principal problema logístico e restrição econômica para o uso da BC gerada no ambiente urbano como matéria-prima é sua produção dispersa. A recuperação das biomoléculas da BC variou com método e parâmetros de extração (temperatura, pressão, co-solvente, extração time, etc). Lucro

líquido positivo de 21,9 MD/ano com a produção de 176 toneladas de óleo de BC pode ser alcançado usando scCO₂. A extração sequencial é a melhor estratégia para obter biomoléculas da BC. Aplicando solventes com baixa polaridade (scCO₂ ou propano) na primeira etapa de extração e solvente com alta polaridade na segunda etapa (CXL e PLE).

3. MATERIAL E MÉTODOS

Nesta sessão, inicialmente, descreve-se 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 perfil de ácidos graxos, teor de compostos fenólicos, estabilidade oxidativa (DSC e TGA), teor de cinzas, lignina solúvel e insolúvel, carboidratos estruturais e poder calorífico.

3.1. COLETA E PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

As amostras de borra de café foram coletadas numa cafeteria local com teor de umidade e substâncias voláteis inicial $56,29 \pm 0,42\%$, 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). Neste procedimento, aproximadamente 1 g do material foi seco a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 min. O cálculo da umidade e substâncias voláteis foi realizado de acordo com a Equação 1, em que U é o teor de umidade e voláteis (%), $m_{inicial}$ é a massa de borra antes da secagem (g) e m_{final} a massa de borra após secagem (g).

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

A borra de café foi seca em estufa com circulação de ar a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 48 h até teor de umidade e voláteis constante. Após a secagem o material foi armazenado em sacolas plásticas e mantidos a 4°C e sua umidade foi mensurada novamente utilizando a balança com infravermelho.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DO LEITO DE PARTÍCULAS DAS EXTRAÇÕES COM PROPANO COMPRIMIDO (EPC), BUTANO COMPRIMIDO (EBC) E $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (CXL)

3.2.1. Tamanho médio das partículas

O diâmetro médio das partículas foi determinado usando a metodologia de Gomide (GOMIDE, 1983). Nesta metodologia utiliza-se a Equação 2, em que 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 série Tyler de *mesh* 14, 24, 28, 32, 48, 80 e 100. As peneiras (tipo Tyler) foram pesadas e posicionadas no agitador. Aproximadamente 50 g de borra foram 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). A fração de borra de café com diâmetro de partícula >150 (*mesh* 100), 97,89% da borra seca, foi empacotada e guardada em sacolas plásticas a 4 °C.

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

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

3.2.2. 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 (g.cm^{-3}).

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

3.3. 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.

As extrações foram realizadas num aparato Soxhlet usando n-hexano (Neon, 99,5% de pureza), acetato de etila (Neon, 99,5% de pureza) e etanol (Neon, 99,8% de pureza). O procedimento foi feito em triplicata usando 5 g de borra e 150 mL de solvente e 6 h de extração. Após a remoção do solvente em estufa até massa constante, os extratos foram armazenados sob congelamento a -4°C em frascos âmbar. 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). A recuperação da extração, $R(\%)$, foi calculada usando a Equação 6.

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

$$R(\%) = \frac{\text{Massa de óleo extraído (g)}}{\text{Massa de óleo extraído por Soxhlet(g)}} \times 100 \quad (6)$$

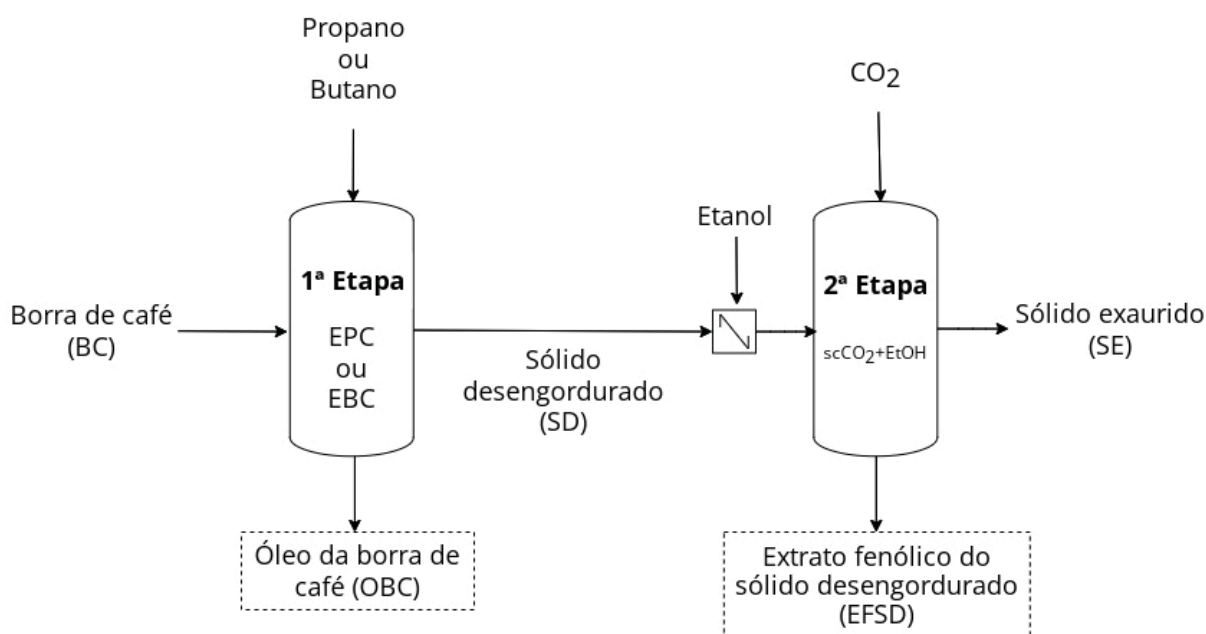
3.4. EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

As extrações sequenciais EPC+CXL e EBC+CXL foram realizadas para obtenção de maiores rendimentos globais de extração e para obtenção de frações com composições químicas distintas. O propano e butano são solventes apolares e foram aplicados na primeira etapa de extração para obtenção de óleo com baixa concentração de compostos polares. E $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$

foi utilizado na segunda etapa de extração para obtenção de um extrato concentrado em compostos fenólicos, como mostra a Figura 6.

Na Figura 6, o resíduo sólido da primeira etapa da extração sequencial é denominado sólido desengordurado (SD), pois a primeira etapa tem por objetivo extrair a fração lipídica da matriz. Ao final da segunda etapa de extração, tem-se outro resíduo sólido denominado sólido exaurido (SE), pois o óleo e compostos fenólicos foram extraídos. Porém este material é rico em matéria orgânica e ainda corresponde a aproximadamente 86% da biomassa inicial após o processo de extração sequencial aplicado neste trabalho.

FIGURA 6 – FIGURA ESQUEMÁTICA EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS EPC+CXL E EBC+CXL.



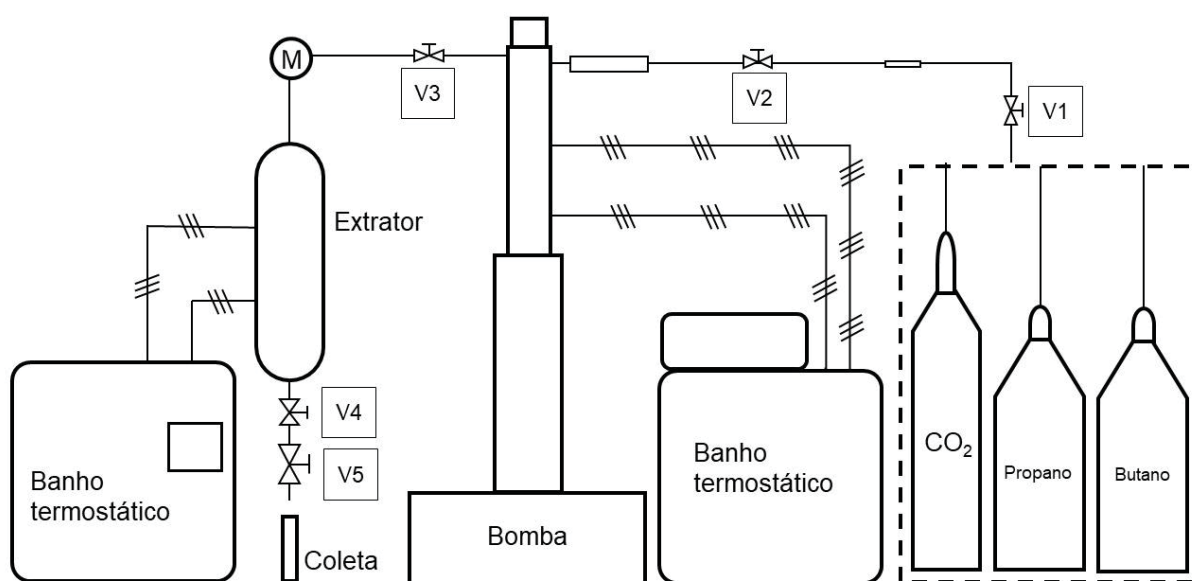
Fonte: O autor (2022).

3.4.1. Extração de óleo de borra de café usando propano e butano comprimido

A extração de óleo de borra de café foi realizada na unidade de extração pressurizada, cujo esquema é apresentado na Figura 7, já apresentada em outros trabalhos do grupo (ARAÚJO *et al.*, 2019; CORREA *et al.*, 2017; FETZER *et al.*, 2018). Resumidamente, a unidade possui um vaso extrator encamisado com 62,4 cm³ de volume interno (comprimento de 22 cm e diâmetro de 1,9 cm) acoplado a um banho termostático (Quimis, modelo Q214 s),

bomba seringa de alta pressão (ISCO, modelo 500D, Lincoln, NE 68504, USA) mantida a 10 °C por um banho termostático (Nova Ética, Sppencer, model 521-5D), reservatório de solvente (cilindro de propano ou butano), válvula micrométrica para controle da vazão de solvente e manômetro analógico para monitoramento da pressão no extrator. Os solventes utilizados foram propano (White Martins S.A., 99.5% pureza na fase líquida) e butano (White Martins S.A., 99.5% pureza na fase líquida).

FIGURA 7 – UNIDADE DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA. M: MANÔMETRO; V1 E V2: VÁLVULAS DO RESERVATÓRIO DE SOLVENTE (CILINDRO DE CO₂, PROPANO OU BUTANO); V3: VÁLVULA ESFERA; V4: VÁLVULA AGULHA E; V5: VÁLVULA AGULHA COM REGULAGEM MICROMÉTRICA.



Fonte: Adaptado de Araújo *et al.* (2019)

Para cada experimento o vaso extrator foi carregado com $20,11 \pm 0,10$ g de BC e algodão foi usado nas extremidades do extrator para preencher o restante do espaço. Quando a temperatura desejada (40, 60 e 80 °C) era alcançada o solvente comprimido (propano ou butano) era carregado no extrator; quando a pressão desejada (2, 6 e 10 MPa) era atingida, dava-se início ao tempo de extração estática (0, 10,30 e 60 min). Durante a extração dinâmica, amostras de óleo foram coletadas em tubos de ensaio com vazão de solvente de $1,06 \pm 0,01$, $2,11 \pm 0,06$ e $3,15 \pm 0,09$ g/min para o propano e $1,10 \pm 0,10$ g/min para o butano, em tempos pré-determinados para se obter as curvas de cinética de extração. O tempo de extração dinâmica para as extrações com vazão mássica aproximada de 1 g/min, 2 g/min e 3 g/min, foram 60 min,

25 min e 25 min, respectivamente. Os solventes foram removidos a temperatura ambiente até massa constante e armazenadas em frascos âmbar sob refrigeração a -4 °C.

3.4.2. Extração da fração fenólica do sólido desengordurado usando $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (CXL)

O sólido desengordurado (SD) resultante da extração de óleo de borra de café com propano e butano comprimido foram submetidos a extração sequencial com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (CXL). As amostras de sólido desengordurado utilizados nas extrações sequenciais foram selecionadas de acordo com a quantidade de matéria-prima disponível. Por isso, as condições experimentais para o propano comprimido foi 60 °C, 6 MPa e 10 min de extração estática e o para o butano comprimido foi 40 °C, 2 MPa e 10 min de extração estática, realizadas em triplicata e duplicata respectivamente, ambos com diâmetro médio de partículas de 0,356 mm.

A unidade de extração usada foi a mesma previamente utilizada para EPC e EBC. As condições experimentais utilizadas (80 °C – 20 MPa – 2:1 g de etanol para SD, 80 °C – 10 MPa – 2:1 g de etanol para SD e 60 °C – 15 MPa – 0.5:1 g de etanol para SD) foram as melhores condições para extração de compostos fenólicos no trabalho anterior (ARAÚJO *et al.*, 2019). Nas extrações $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (CXL) foi adicionado ao extrator $16,67 \pm 0,10$ g de SD misturados com $33,76 \pm 0,15$ g de etanol (razão mássica de 2 g de etanol para 1 g de SD) e 8,58 g de etanol (razão mássica de 0,5 g de etanol para 1 g de SD). Quando o sistema alcançava a condição experimental desejada, iniciava-se o tempo de extração estática. Após 30 min de extração estática, amostras de extrato foram coletadas em tempos pré-determinados para se obter a cinética de extração, usando vazão mássica de $1,86 \pm 0,02$ g de CO_2 /min. Os solventes foram removidos em estufa a 70 °C até massa constante. Ao final, a massa foi pesada e as amostras armazenadas em frascos âmbar sob refrigeração a -4 °C.

As condições experimentais de pressão (10 e 20 MPa), temperatura (60 e 80 °C), razões mássicas de solvente para borra de café (0,5:1 e 2:1 g de etanol para g de borra de café) e tempo de extração dinâmica (30 min) utilizadas na segunda etapa da extração sequencial foram as mesmas utilizadas na extração $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ em etapa única de extração.

3.5. ANÁLISE DO ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ

3.5.1. Perfil de ácidos graxos

O perfil de ácidos graxos dos óleos extraídos na primeira etapa da extração sequencial foi determinado em cromatógrafo a gás (Shimadzu, modelo GC- 2010 *Plus*), com uma coluna capilar polar (Shimadzu, modelo SH-Rtx-Wax com 30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m), detector de ionização de chama (DIC) na temperatura de 250 °C e injeção (1 μ L) no modo split (razão 1:10) a 240 °C.

As amostras foram preparadas segundo o procedimento oficial (método Ce 2-66) da *American Oil Chemists' Society* (AOCS, 1997). A corrida iniciou com a temperatura do forno a 100 °C por 5 min. Então, o forno foi aquecido até 240 °C a uma taxa de 4 °C/min e permaneceu nessa 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 (FAME MIX 37, Supelco, St. Louis, MO 63103, EUA) e os tempos de retenção dos ésteres metílicos provenientes das amostras. A quantificação de ácidos graxos foi realizada pelo procedimento de normalização de área e os resultados foram expressos como uma porcentagem de cada ácido graxo individual presente na amostra.

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

O teor de fenólicos totais (TFT) das amostras de óleo de borra de café e extrato fenólico do sólido desengordurado foi determinado pelo método Folin-Ciocalteau (SINGLETON; ROSSI, 1965) com modificações propostas por Song *et al.* (2010) Inicialmente, aproximadamente 120 mg de óleo foram diluídos em 1,5 mL de metanol cromatográfico em banho ultrassônico a 30 °C por 5 min e centrifugados a 2100 rpm por 10 min. Volumes de 0,025 a 0,1 mL desta solução metanólica foram extraídas para tubos de ensaio e metanol foi adicionado até completar 0,5 mL de solução para cada amostra. Então, foi adicionado 2,5 mL de solução de Folin-Ciocalteau 0,2 mol/L. 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).

3.5.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O comportamento térmico do óleo SCG sob cristalização e fusão foi avaliado usando um PerkinElmer DSC 8500 (Waltham, MA, EUA). O ensaio prosseguiu com nitrogênio (White Martins, com 99,99% de pureza) fluindo a 20 mL/min. Aproximadamente 4 mg de amostras de óleo foram pesadas e seladas hermeticamente em placas de alumínio. O aquecimento e o resfriamento foram realizados a 5 °C/min. As amostras foram primeiro submetidas a condições isotérmicas a 20 °C por 5 min e depois aquecidas a 80 °C e mantidas por 5 min para apagar a memória dos núcleos de cristais. O óleo foi resfriado de 80 a -80 °C e mantido por 5 minutos a -80 °C. Por fim, as amostras foram aquecidas de -80 a 80 °C. Os gráficos foram gerados e analisados no software Origin.

3.5.4. Estabilidade oxidativa por análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade oxidativa foi determinada por análise termogravimétrica (TGA 4000, PerkinElmer Inc., Waltham, EUA). Aproximadamente 5 mg de amostra foram colocados em uma placa de platina aberta e aquecidos de 30 a 750 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. As análises foram realizadas sob ar sintético (White Martins S.A., 99,5% de pureza) a vazão de 50 mL/min. Os gráficos relatados foram gerados no software Origin.

3.6. ANÁLISE DOS SÓLIDOS (BC, SD E SE)

3.6.1. Teor de cinzas

O teor de cinzas da borra de café foi determinado de acordo com o método NREL/TP-510-42618 (SLUITER *et al.*, 2004). O cacinho foi seco em mufla a 575 °C por 4 h até peso

constante. O teor de cinzas foi calculado com a Equação 7, onde $m_{c,final}$ é o peso do cadinho após incineração (g) e $m_{c,inicial}$ é massa de sólidos inicial (g). A análise foi realizada em triplicata tendo 0,1 mg como limite mínimo de teor de cinzas.

$$Teor\ de\ cinzas\ (\%) = \frac{m_{c,inicial} - m_{c,final}}{m_{c,inicial}} \times 100 \quad (7)$$

3.6.2. Lignina solúvel e insolúvel

As análises de carboidrato e lignina em biomassa foram determinadas com base no método NREL/TP-510-42618 (SLUITER *et al.*, 2004). Inicialmente, $300,0 \pm 10,0$ mg de amostra foram pesadas em um tubo de ensaio. Foram adicionadas $3,00 \pm 0,01$ mL de solução de 72% de ácido sulfúrico. A solução foi posicionada em banho térmico à 30 °C por 60 min e misturada a cada 5 min com bastão de vidro. Após 60 min, as amostras foram diluídas a 4% de ácido sulfúrico adicionando $84,00 \pm 0,04$ g de água e homogeneizadas. Os frascos foram fechados e autoclavados a 121 °C por 1 h. As amostras foram filtradas a vácuo em cadinhos de Gooch a temperatura ambiente.

Após a filtração, os cadinhos foram secos a 105 °C por 12 h, até massa constante. O peso dos cadinhos secos foi utilizado para calcular a porcentagem de lignina insolúvel na amostra em relação a massa seca do material seco utilizando a Equação 8. Onde $m_{resíduo}$ é a massa seca residual retida no cadinho, m_{cinzas} é a massa de cinzas presente no resíduo insolúvel e $m_{amostra}$ é a massa inicial de amostra em base seca empregada.

$$LIA\ (\%) = \frac{m_{resíduo} - m_{cinzas}}{m_{amostra}} \times 100 \quad (8)$$

O filtrado foi avolumado em até 250 mL e essa fração foi analisada no espectrofotômetro no comprimento de onda de 240 nm para determinação da lignina solúvel em ácido (LSA), realizada de acordo com a Equação 9 onde UV_{ABS} é a absorbância em 240 nm, ϵ_{mL} é a

absorbância molar da lignina neste comprimento de onda (25 L/g.cm), m_{seca} é a massa seca do material submetido ao ensaio e CP é o comprimento do percurso de leitura da absorbância (cm).

$$LSA (\%) = \frac{UV_{ABS} \times Volume_{filtrado} \times Diluição}{\varepsilon_{mL} \times m_{seca} \times CP} \times 100 \quad (9)$$

A determinação da lignina total foi obtida segundo a Equação 10.

$$LT (\%) = LSA + LIA \quad (10)$$

3.6.3. Carboidratos estruturais

Os carboidratos estruturais foram determinados com base no método NREL/TP-510-42618 (SLUITER *et al.*, 2004) por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). As amostras da fase líquida, proveniente da filtração após hidrólise descrita na sessão anterior, foram analisadas em um cromatógrafo CLAE (modelo Shimadzu LC20AD), com amostrador automático (modelo SIL 10A), desgaseificador de fase móvel (modelo DGU 14 A), aquecedor de coluna (modelo CTO 10A) e detectores nos modelos RID10A para índice de refração e SPD-M10Avp para espectrofotometria ultravioleta. A coluna utilizada foi a Rezex RHM (Phenomenex 300 x 7,8 mm) a 65 °C, precedida por uma pré-coluna Phenomenex (8,0 x 3,2 mm) e eluída com fase móvel de 5 mmol/L de H₂SO₄ a uma vazão de 0,6 mL/min. As quantificações foram feitas por padronização, com base em curvas de calibração construídas para cada componente monitorado nas concentrações 0,2 a 2 g/L de glucose, 0,1 a 1 g/L de xilose, 0,08 a 0,8 g/L de arabinose. Para os cálculos, também foram considerando seus respectivos fatores de hidrólise, convertendo cada componente em seu derivado anidro: 0,90 para glucose, 0,88 para xilose e arabinose que são devidos à incorporação de uma molécula de água a cada etapa de hidrólise ácida de uma ligação glicosídica, conforme descrito por Sluiter *et al.* (2004).

3.6.4. Poder calorífico da borra de café residual

As análises de poder calorífico foram realizadas com base na metodologia ASTM D5865. Aproximadamente 0,8 a 1,2 g de amostra foram pesadas no cadinho e posicionados no vaso de combustão. O vaso foi pressurizado com oxigênio até 3 MPa e posicionado no banho térmico da bomba calorimétrica. As análises foram realizadas com ΔT entre 2 a 3 °C. Os resultados foram expressos em MJ/kg.

3.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Neste trabalho os resultados obtidos foram analisados utilizando o software Excel (Microsoft Office), e cada resposta foi avaliada independentemente. Os dados experimentais foram analisados quanto à variância (ANOVA), e a comparação média considerando as incertezas expandidas com 95% de nível de confiança, calculada a partir de resultados triplicados, e assumindo o mesmo valor para todas as outras condições no mesmo grupo de experimentos (EPC, EBC e scCO₂ + EtOH).

4. RESULTADOSE DISCUSSÃO

Nesta sessão são apresentados e discutidos os resultados de caracterização das amostras de borra de café e do leite de extração, os rendimentos e as curvas cinéticas das extrações de óleo de borra de café com propano comprimido, butano comprimido e $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (CXL) em etapa única. As citadas extrações foram comparadas com as extrações sequenciais EPC+CXL e EBC+CXL. Os rendimentos das extrações Soxhlet também são apresentados para comparação de um método tradicional de extração com as extrações com fluido pressurizado em etapa única e sequencial. Nas sessões finais, são apresentados os resultados das análises de composição química do óleo da borra de café, poder calorífico superior da borra de café e resíduos sólidos da extração.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS E DO LEITO DAS EXTRAÇÕES

O diâmetro médio das partículas de borra de café das amostras coletadas foi de $0,356 \pm 0,002$ mm, calculados com os dados apresentadas na Tabela 6. As amostras de borra de café usadas nas extrações possuem teor de umidade e compostos voláteis iniciais de $56,29 \pm 0,42\%$, que foi reduzido a $4,39 \pm 0,03\%$ após secagem. A densidade real da borra de café foi de $1,39 \pm 0,01$ g/cm³. Nas extrações com propano e butano comprimido o leite de extração possuía densidade aparente de 0,32 g/cm³ e porosidade 0,77. Nas extrações com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ a densidade aparente do leite foi de 0,32 g/cm³ e a porosidade 0,73.

TABELA 6 – PERFIL DE DIÂMETRO DE PARTÍCULAS DAS AMOSTRAS DE BORRA DE CAFÉ.

Mesh	Diâmetro (mm)	Diâmetro médio (mm)	Fração de massa retida (%)
14	$D > 1,18$	-	$12,33 \pm 0,02$
24	$1,180 > D > 0,710$	0,945	$10,65 \pm 0,97$
28	$0,710 > D > 0,600$	0,655	$4,91 \pm 0,17$
32	$0,600 > D > 0,500$	0,513	$4,04 \pm 0,16$
48	$0,500 > D > 0,300$	0,363	$37,08 \pm 1,86$
80	$0,300 > D > 0,180$	0,240	$18,49 \pm 0,10$
100	$0,180 > D > 0,150$	0,165	$10,38 \pm 0,26$
Sobra	$0,150 > D$	-	$2,11 \pm 2,65$

Fonte: O autor (2022).

4.2. RENDIMENTO DE ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ

4.2.1. Etapa única de extração

Os resultados para as extrações com propano comprimido, butano comprimido e $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ em etapa única são apresentados na Tabela 7. Além disso, os rendimentos para as extrações Soxhlet com n-hexano (Hex), acetato de etila (AcEt) e etanol (EtOH), também são apresentados na Tabela 7 e são importantes para comparação dos métodos tradicionais de extração realizados industrialmente com os métodos de extração usando solventes verdes propostos neste trabalho. Os rendimentos das extrações (%) foram calculados como a razão mássica de óleo obtida no final do tempo dinâmico de extração (TD) em relação a massa de borra de café utilizada na extração $\times 100$. A recuperação (%) é uma medida da eficiência da extração calculada pela razão entre o rendimento da extração dividida pelo rendimento da extração Soxhlet com n-hexano ($13,25 \pm 0,12\%$) $\times 100$. O maior rendimento dentre as extrações foi de $14,52 \pm 0,14\%$ obtido com etanol no Soxhlet.

Na Tabela 7 são apresentados os resultados de rendimento para as extrações de óleo de borra de café com propano comprimido e butano comprimido em etapa única de extração nas diferentes condições experimentais de pressão (2 – 10 MPa), temperatura (40 – 80 °C), tamanho de partícula (0,356 e 0,867 mm), tempo de extração estática (0, 10, 30 e 60 min), tempo de extração dinâmica (25 e 60 min) e vazão de solvente (1, 2 e 3 g/min). O estudo da extração de óleo de borra de café com propano (EPC) e butano (EBC) comprimido em etapa única de extração foi comparado com resultados das extrações sequenciais com EPC+CXL e EBC+CXL.

O rendimento de óleo das extrações com propano comprimido (EPC) (Ensaio 1 a 12) foram estatisticamente semelhantes ($p \leq 0.05$) com média de 11,39%. Tal resultado demonstra que condições operacionais de pressão e temperatura amenas, que significam menor consumo energético, podem ser utilizadas na extração de óleo da borra de café com propano comprimido sem perda de rendimento. Os resultados foram condizentes com o estudo de Stevanato *et al.* (2020) na extração com propano comprimido de óleo de semente de rabanete, onde os autores observaram que a variação dos parâmetros operacionais (30 – 60 °C e 6 – 10 MPa) não influenciaram no rendimento da extração e que aproximadamente 66% do óleo foi extraído em 15 min.

TABELA 7 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RESULTADOS DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ (BC) USANDO PROPANO COMPRIMIDO (EPC), BUTANO COMPRIMIDO (EBC) E $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (CXL). EXTRAÇÕES COM SOLVENTES LÍQUIDOS, EM SOXHLET (SOX) FORAM FEITAS PARA COMPARAÇÃO.

Ensaio	Solvente	T (°C)	P (MPa)	ρ^a (g/cm ³)	q^b (g/min)	D_m^c (mm)	TE ^d (min)	TD ^e (min)	Rendimento ^f (%)	Recuperação ^g (%)
<i>CPE</i>										
1	Propano	40	2	0,470	$1,04 \pm 0,02$	0,356	10	60	11,28	77,65
2	Propano	40	10	0,496	$1,07 \pm 0,01$	0,356	10	60	11,33	78,04
3	Propano*	60	6	0,451	$1,05 \pm 0,01$	0,356	10	60	$11,44 \pm 0,06$	$78,73 \pm 0,35$
4	Propano	80	2	0,039	-	0,356	10	-	-	-
5	Propano	80	10	0,435	$1,08 \pm 0,02$	0,356	10	60	11,50	79,22
6	Propano	60	10	0,467	$1,07 \pm 0,02$	0,356	0	60	11,32	77,93
7	Propano	60	10	0,467	$1,06 \pm 0,01$	0,356	10	60	11,33	78,03
8	Propano	60	10	0,467	$1,06 \pm 0,01$	0,356	30	60	11,44	78,82
9	Propano	60	10	0,467	$1,07 \pm 0,02$	0,356	60	60	11,46	78,93
10	Propano [#]	60	6	0,451	$1,05 \pm 0,02$	0,867	10	60	$11,63 \pm 0,20$	$80,11 \pm 1,35$
11	Propano	60	6	0,451	$2,11 \pm 0,06$	0,356	10	25	11,24	77,40
12	Propano*	60	6	0,451	$3,15 \pm 0,09$	0,356	10	25	$11,35 \pm 0,07$	$78,13 \pm 0,48$
<i>CBE</i>										
13	Butano [#]	40	2	0,558	$1,19 \pm 0,06$	0,356	10	60	$11,41 \pm 0,09$	$78,57 \pm 0,65$
14	Butano	40	10	0,572	$1,20 \pm 0,03$	0,356	10	60	11,38	81,77
15	Butano	80	2	0,504	$1,01 \pm 0,02$	0,356	10	60	11,69	80,54
16	Butano	80	2	0,504	$1,00 \pm 0,02$	0,356	30	60	11,72	80,72
<i>CXL</i>										
17	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (0.5:1)	60	15	0,743 ^h	$1,97 \pm 0,24$	0,356	30	10	7,10	53,58
18	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1)	80	10	0,742 ^h	$1,84 \pm 0,05$	0,356	30	10	$12,14 \pm 0,09$	$91,62 \pm 0,68$
19	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1)	80	20	0,750 ^h	$1,97 \pm 0,07$	0,356	30	20	12,12	91,47
<i>SOX</i>										
20	Hex	T _{ebu}	P _{atm}	-	-	0,356		360	$13,25 \pm 0,12$	100,0
21	AcEt	T _{ebu}	P _{atm}	-	-	0,356		360	$13,46 \pm 0,19$	101,58
22	EtOH	T _{ebu}	P _{atm}	-	-	0,356		360	$14,52 \pm 0,14$	109,58

Fonte: O autor (2022).

^a Densidade do propano e butano na condição experimental de pressão e temperatura (NIST, 2021); ^b Vazão mássica de solvente (g/min); ^c Diâmetro médio de partículas (mm); ^d Tempo de extração estática (min); ^e Tempo de extração dinâmica (min); ^f Massa de extrato por massa de borra seca $\times 100$; ^g Massa total de extrato obtido com solvente pressurizado por massa de extrato obtido com n-hexano em Soxhlet $\times 100$; ^h Densidade do etanol (g/ml) (NIST, 2021) [#] Duplicata; * Triplicata.

Nas extrações com butano comprimido (EBC) (Ensaio 13 a 16), como esperado, a mesma tendência foi observada e os rendimentos de óleo foram estatisticamente semelhantes ($p \leq 0.05$), com média de 11,55%. Além disso, os rendimentos também foram semelhantes aos da extração com propano comprimido. Também foi obtido óleo na extração Soxhlet usando n-hexano, solvente apolar, com rendimento de $13,25 \pm 0,12\%$. A extração EPC e EBC apresentam vantagens em relação à extração Soxhlet, pois o propano e butano são gasosos em temperatura ambiente, o que facilita a remoção desses solventes dos óleos e impacta economicamente o processo. Recuperações semelhantes para a extração com propano e butano ($91,42 \pm 0,31\%$ e $89,11 \pm 0,41\%$) também foram obtidas por Liu *et al.* (2015) na extração de farelo de arroz. E

ainda, o rendimento para as extrações com propano e butano comprimido foram maiores do que a recuperação da extração Soxhlet com n-hexano $67,73 \pm 0,37\%$ (LIU *et al.*, 2015).

Menor quantidade de pontos experimentais foram estudados na extração EBC do que na extração EPC uma vez que o butano apresentou tendência de rendimento semelhantes extração EPC com a variação de temperatura (40 e 80 °C), pressão (2 e 10 MPa) e tempo estático de extração (10 a 30 min). O butano é um solvente caro comparado ao propano, o qual por sua vez é substancialmente mais caro do que o CO₂. Por isso, as extrações EBC foram realizadas como um teste para o possível uso de GLP na extração pressurizada. Os resultados demonstram que a extração pressurizada com GLP tende a ser viável em termos de rendimento, porém testes com relação a purificação dos óleos para retirada de componentes tóxicos do GLP precisam ser realizados e incluídos em uma futura análise econômica.

Em seguida, foram realizadas extrações com scCO₂+EtOH em etapa única apresentadas na Tabela 7. As condições experimentais de pressão (10 e 20 MPa), temperatura (60 e 80 °C), razão mássica de solvente para borra de café (0,5:1 e 2:1 g de etanol para g de borra de café), tempo de extração estática (30 min) e dinâmica (30 min) estudadas no presente trabalho, foram as melhores condições para recuperação de compostos fenólicos em termos de economia de solvente (60 °C – 15 MPa – 0,5:1), menor tempo de extração (80 °C – 10 MPa – 2:1) e maior rendimento de extrato (80 °C – 20 MPa – 2:1) selecionadas de acordo com o trabalho anterior de extração de óleo de borra de café do nosso grupo de pesquisa (ARAÚJO *et al.*, 2019). O maior rendimento de extrato de borra de café de $12,14 \pm 0,09\%$ e $12,12\%$ usando scCO₂+EtOH foram obtidas a 80 °C e pressões de 10 – 20 MPa, resultado consistente com (ARAÚJO *et al.*, 2019).

4.2.2. Extração sequencial

Analisando apenas a segunda etapa das extrações sequenciais, onde o extrato fenólico foi obtido dos sólidos desengordurados provenientes das extrações com propano (SDP) e butano comprimido (SDB) usando scCO₂+EtOH, o maior de rendimento foi de 2,11% obtido em 80 °C e 20 MPa a partir do sólido desengordurado da extração com propano, como visto na Tabela 8.

TABELA 8 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RENDIMENTOS DOS EXTRATOS DE FENÓLICOS DO SÓLIDO DESENGORDURADO (SDP E SDB) USANDO scCO₂+EtOH (CXL) COM 30 min DE EXTRAÇÃO ESTÁTICA E TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULAS DE 0,356 mm NA SEGUNDA ETAPA DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL.

Ensaio	Amostra	Solvente (g _{etanol} :g _{borra})	T (°C)	P (MPa)	FM CO ₂ ^a (mol/mol)	q_{CO_2} ^b (g/min)	TD ^c (min)	Rendimento ^d (%)	Recuperação ^e (%)
23	SDP	scCO ₂ +EtOH (0.5:1)	60	15	0,9	1,95 ± 0,04	10	0,74	5,56
24	SDP	scCO ₂ +EtOH (2:1)*	80	10	0,3 ± 0,00	1,95 ± 0,16	10	1,69 ± 0,07	12,76 ± 0,49
25	SDP	scCO ₂ +EtOH (2:1)	80	20	0,6	1,96 ± 0,04	20	2,11	15,90
26	SDB	scCO ₂ +EtOH (2:1) [#]	80	10	0,3 ± 0,01	1,85 ± 0,07	10	1,74 ± 0,12	13,09 ± 0,93

Fonte: O autor (2022).

^a Fração molar de CO₂ na mistura scCO₂+EtOH (CXL) na extração estática (mol de CO₂/ mol de scCO₂+EtOH); ^b Vazão mássica de CO₂ (g/min); ^c Tempo de extração dinâmica (min); ^d Massa de extrato por massa de borra seca × 100; ^e Massa total de extrato obtido com solvente pressurizado por massa de extrato obtido com n-hexano em Soxhlet × 100; [#] Duplicata; * Triplicata.

O maior rendimento global da extração sequencial somando a primeira etapa de extração com propano (60 °C, 6 MPa e 10 min TE) (Ensaio 3, Tabela 7) e a segunda etapa de extração com scCO₂+EtOH (80 °C, 20 MPa e 30 min TE) (Ensaio 25, Tabela 8) foi de 13,55%, recuperação de 102,3%. E para o butano (40 °C, 2 MPa e 10 min TE) (Ensaio 13, Tabela 7) e scCO₂+EtOH (80 °C, 10 MPa e 30 min TE) (Ensaio 26, Tabela 8) o rendimento foi de 13,15%, recuperação de 99,2%. Os resultados demonstram que maiores rendimentos foram obtidos com a extração sequencial do que na extração em etapa única com scCO₂+EtOH (12,14 ± 0,09 e 12,12%) onde o extrato é constituído da mistura de lipídios e compostos fenólicos devido a polaridade do etanol que o torna menos seletivo.

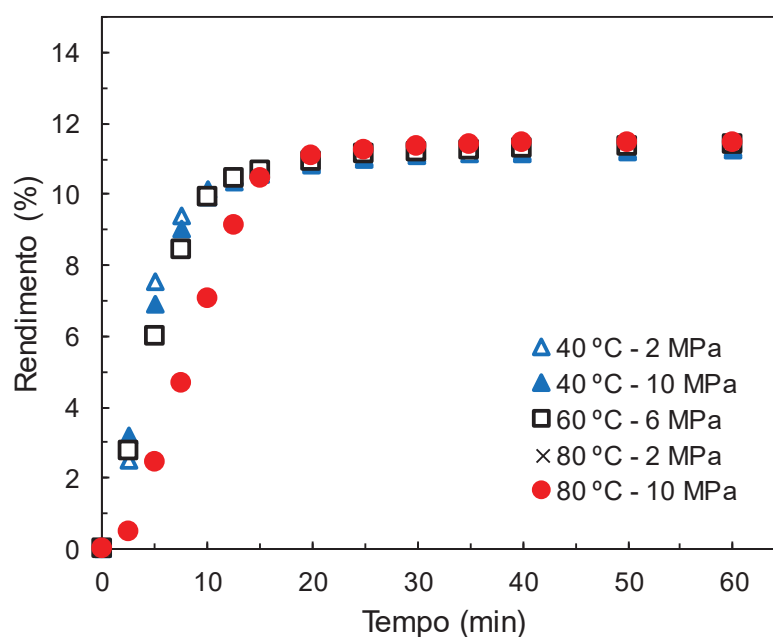
4.3. CINÉTICAS DE EXTRAÇÃO

4.3.1. Curvas de extração de óleo de borra de café usando propano comprimido (EPC)

As curvas globais da extração do óleo de borra de café usando propano comprimido com tempo de extração estática de 10 min e diferentes temperaturas (40 – 80 °C) e pressões (2 – 10 MPa) são apresentadas na Figura 8. Observando a Figura 8 e 9, a taxa inicial da extração, e, conseqüentemente, a solubilidade aparente, aumentaram com a diminuição da temperatura de 80 para 40 °C, independentemente da pressão. Stevanato *et al.* (2020) realizaram extração

de óleo de semente de rabanete com propano, e por outro lado, observaram que a solubilidade aumentava quando a temperatura aumentava de 30 para 60 °C. O mesmo comportamento foi observado por Silva *et al.* (2018) na extração de óleo de palma (*Elaeis spp*) e Cuco *et al.* (2019) na extração de óleo de semente e casca de abóbora usando temperaturas de 30 até 60 °C. Esta tendência deve-se à pressão de vapor do soluto e a viscosidade do solvente tendem a reduzir quando a temperatura aumenta, favorecendo a difusão e penetração do solvente através da matriz porosa. Porém, o aumento da temperatura diminui a densidade, reduzindo o poder de solvatação do solvente (CUCO *et al.*, 2019; STEVANATO *et al.*, 2020).

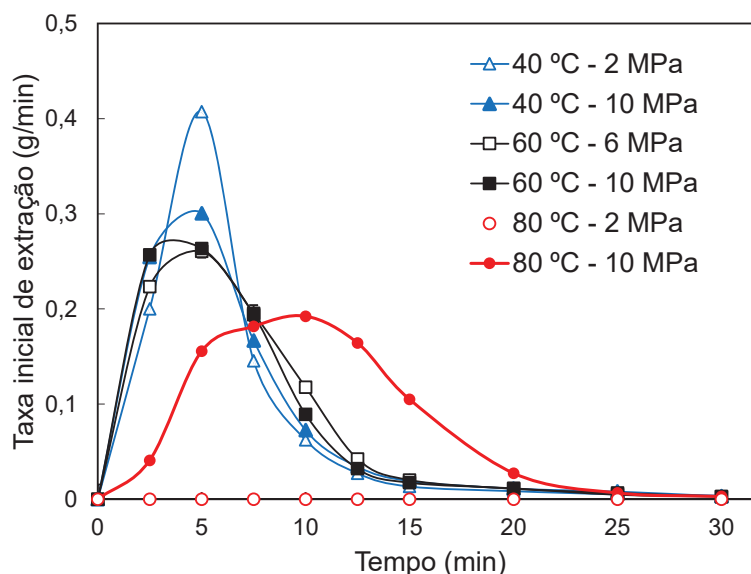
FIGURA 8 – CURVAS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ USANDO PROPANO COMPRIMIDO COM VAZÃO MÁSSICA DE SOLVENTE DE 1 g/min, TEMPO DE EXTRAÇÃO ESTÁTICA DE 10 min, TAMANHO DE PARTÍCULAS DE 0,356 mm, DIFERENTES PRESSÕES (2 – 10 MPa) E TEMPERATURAS (40 – 80 °C).



Fonte: O autor (2022).

Na Figura 9, foi observado que a taxa inicial de extração foi maior a 40 °C (4 g/min) e 60 °C (2,7 g/min) do que a 80 °C (2 g/min). Nas menores temperaturas estudadas (40 e 60 °C) o propano possui maior densidade (0,451 a 0,496 g/cm³) e, portando, maior poder de solvatação. Além disso, não foi possível extrair óleo a 80 °C e 2 MPa, pois o propano encontra-se em fase gasosa e possui baixa densidade (0,039 g/cm³), como mostrado na Tabela 7.

FIGURA 9 – TAXA INICIAL DA EXTRAÇÃO POR TEMPO DE EXTRAÇÃO DINÂMICA PARA AS EXTRAÇÕES COM PROPANO COMPRIMIDO PARA DIFERENTES TEMPERATURAS (40 – 60 – 80 °C) E PRESSÕES (2 – 6 -10 MPa).

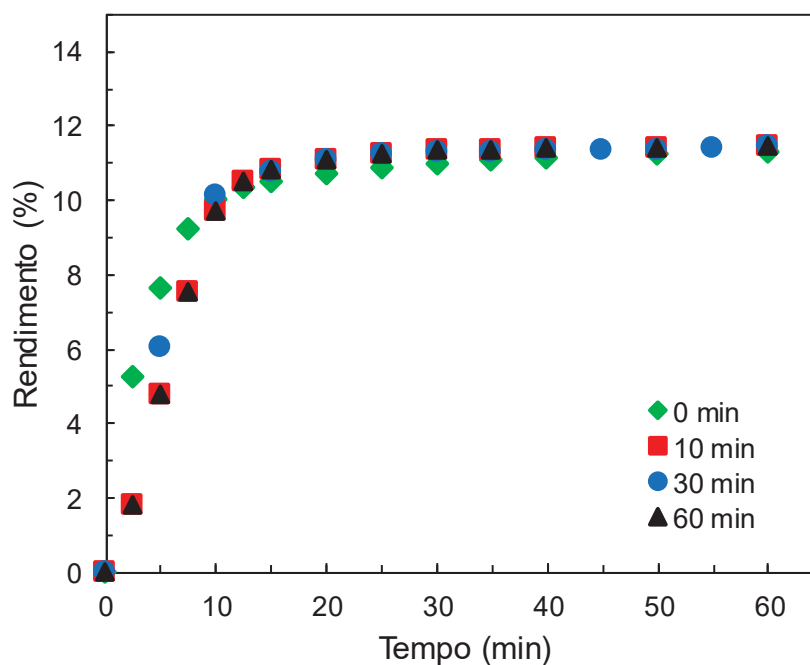


Fonte: O autor (2022).

Após verificar que rendimentos semelhantes foram obtidos independentemente dos efeitos de pressão e temperatura, foi realizado o estudo de outros parâmetros da extração EPC. Foram realizados ensaios para determinar a influência do tempo de extração estática (TE) sobre o rendimento, tamanho médio de partículas (D_m) e vazão de solvente (q), apresentadas nas Figuras 10, 11 e 12, respectivamente.

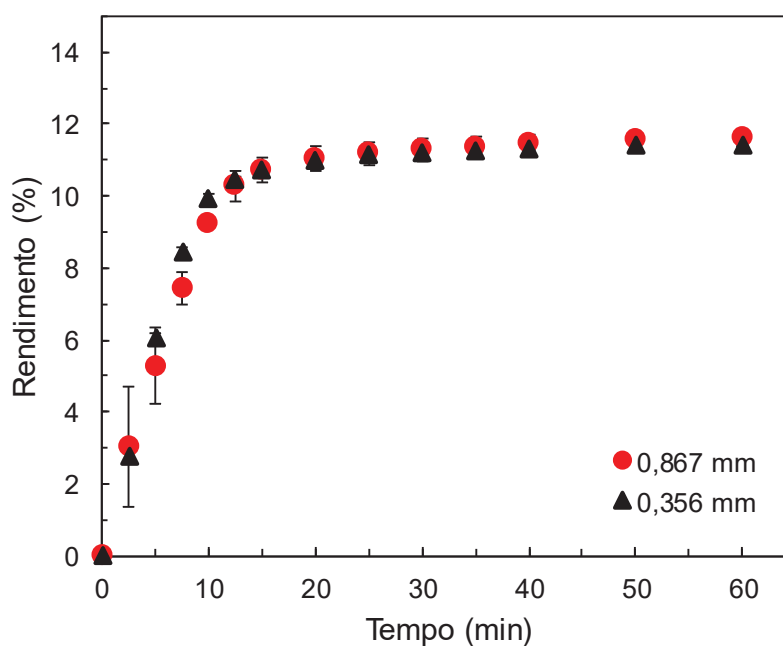
A Figura 10 mostra as curvas de extração de óleo de borra de café usando propano a 60 °C, 10 MPa e diferentes tempos de extração estática (0, 10, 30 e 60 min). A Figura 11 apresenta as curvas de extração de óleo de borra de café a 60 °C, 6 MPa e diferentes tamanhos médios de partículas (0,356 e 0,867 mm). As curvas de extração de óleo de borra de café com propano comprimido a 60 °C, 6 MPa e diferentes vazões de propano ($1,05 \pm 0,01$ g/min, $2,11 \pm 0,06$ g/min e $3,15 \pm 0,09$ g/min), são apresentadas na Figura 12. Foram obtidos rendimentos de óleo semelhantes ($11,40 \pm 0,10\%$) após 20 min de extração dinâmica. E como esperado, maiores taxas iniciais de extração foram observadas com o aumento da vazão de propano. Tais resultados demonstram que o óleo está facilmente acessível na matriz e que condições mais brandas de pressão e temperatura podem ser utilizadas para esse processo.

FIGURA 10 – CURVAS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ USANDO PROPANO COMPRIMIDO A 60 °C, 10 MPa, VAZÃO MÁSSICA DE SOLVENTE DE 1 g/min, TEMPO DE EXTRAÇÃO DINÂMICA DE 60 min, TAMANHO DE PARTÍCULAS DE 0,356 mm E DIFERENTES TEMPOS DE EXTRAÇÃO ESTÁTICA (0, 10, 30 e 60 min).



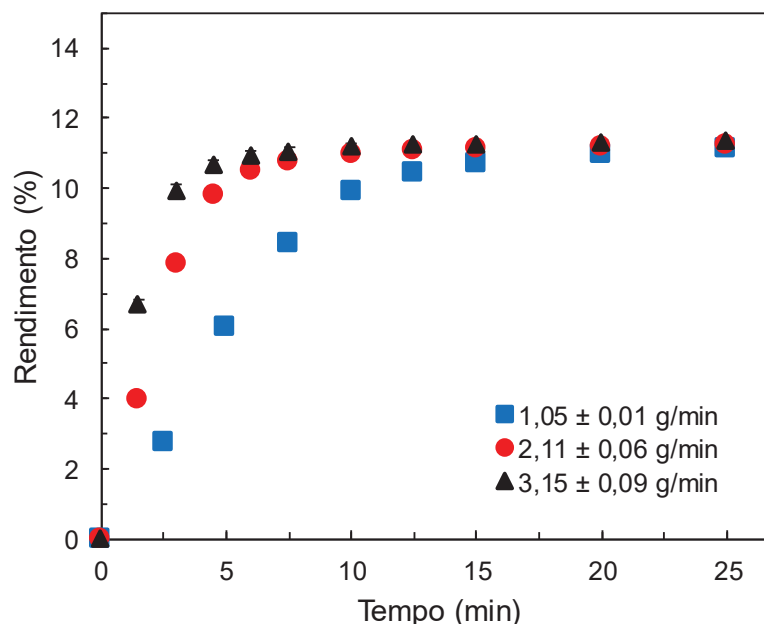
Fonte: O autor (2022).

FIGURA 11 – CURVAS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ USANDO PROPANO COMPRIMIDO A 60 °C, 6 MPa, VAZÃO MÁSSICA DE SOLVENTE DE 1 g/min, TEMPO DE EXTRAÇÃO ESTÁTICA DE 10 min E DIFERENTES TAMANHOS MÉDIOS DE PARTÍCULAS (0,356 e 0,867 mm).



Fonte: O autor (2022).

FIGURA 12 – CURVAS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ USANDO PROPANO COMPRIMIDO A 60 °C, 6 MPa, TEMPO DE EXTRAÇÃO ESTÁTICA DE 10 min, TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULAS DE 0,356 mm E DIFERENTES VAZÕES MÁSSICAS DE SOLVENTE ($1,05 \pm 0,01$ g/min, $2,11 \pm 0,06$ g/min e $3,15 \pm 0,09$ g/min).



Fonte: O autor (2022).

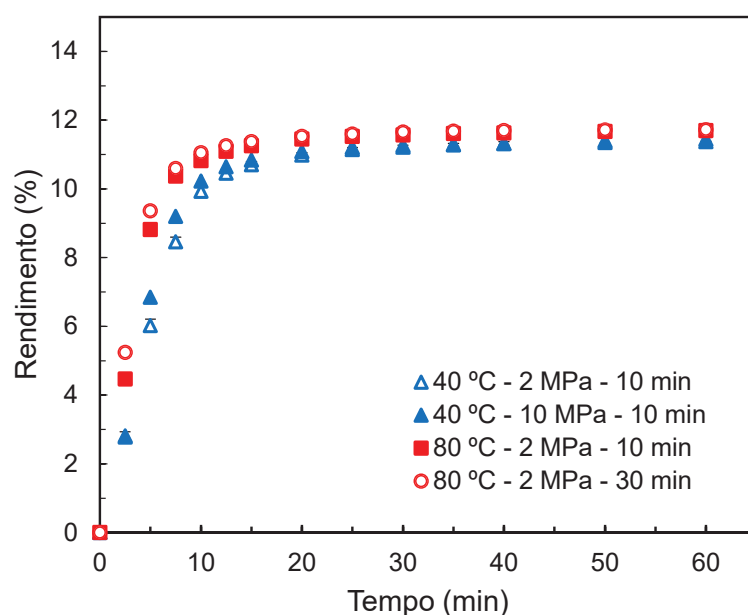
4.3.2. Curvas de extração de óleo de borra de café usando butano comprimido (EBC)

As curvas de extração usando butano comprimido apresentadas na Figura 13 mostram que rendimentos semelhantes, em média 11,55% ($p \leq 0,05$) foram obtidos com 20 min de extração dinâmica. Observou-se que a partir de 20 min de extração o ganho de rendimento com o aumento da temperatura de 40 para 80 °C e da pressão de 2 para 10 MPa é de apenas 0,47%. Por isso, condições operacionais mais brandas de temperatura (40 °C) e pressão (2 MPa) podem ser adotadas na extração do óleo de borra de café com butano comprimido, resultando em redução de gastos energéticos e custos de processo.

Na Figura 14 foi observado que a taxa inicial da extração foi semelhante para todas condições experimentais, mesmo a 80 °C e 2 MPa. Tal comportamento foi observado por Wang *et al.* (2020) que realizaram a extração de óleo de linhaça com n-butano (25 a 65 °C) e observaram que o rendimento aumentou com a temperatura alcançando o máximo de 25,63% com 40 min de extração dinâmica a 55 °C e diminuiu em 65 °C. Com o aumento da temperatura tem-se a diminuição da pressão de vapor e diminuição da viscosidade, o que reduz a resistência

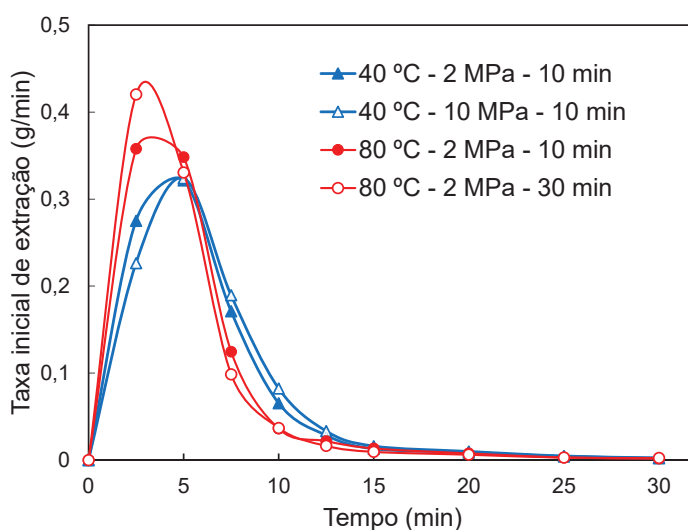
a transferência de massa. Porém, quando a temperatura aumenta excessivamente acelera a gaseificação do butano resultando em diminuição de solubilidade (WANG *et al.*, 2020). Mesmo efeito observado na extração com EPC.

FIGURA 13 – CURVAS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ USANDO BUTANO COMPRIMIDO (EBC) COM VAZÃO MÁSSICA DE SOLVENTE DE 1 g/min, TAMANHO DE PARTÍCULAS DE 0,356 mm, DIFERENTES PRESSÕES (2 – 10 MPa), TEMPERATURAS (40 – 80 °C) E TEMPO DE EXTRAÇÃO ESTÁTICA (10 e 30 min).



Fonte: O autor.

FIGURA 14 – TAXA INICIAL DA EXTRAÇÃO POR TEMPO DE EXTRAÇÃO DINÂMICA PARA AS EXTRAÇÕES COM PROPANO COMPRIMIDO PARA DIFERENTES TEMPERATURAS (40 – 80 °C), PRESSÕES (2 – 10 MPa) E TEMPO DE EXTRAÇÃO ESTÁTICA (10 – 30 min).

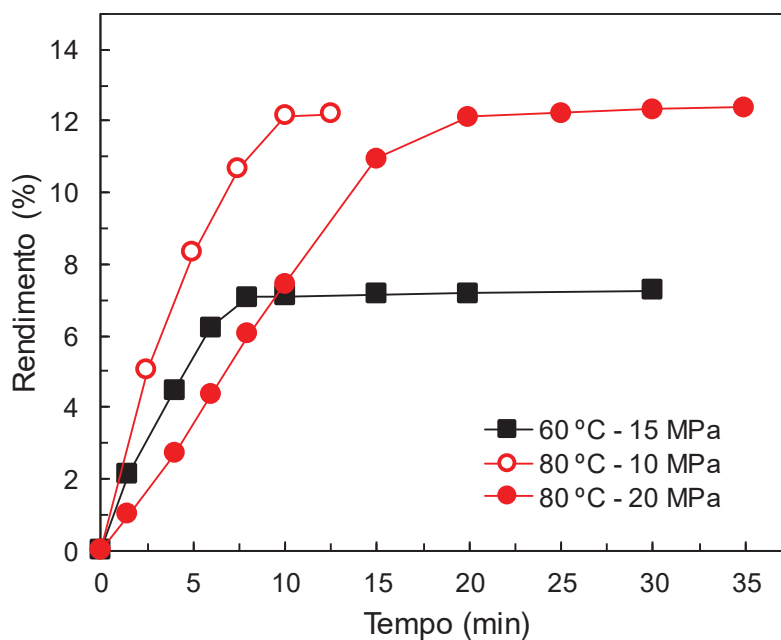


Fonte: O autor.

4.3.3. Curvas da extração da fração fenólica do sólido desengordurado usando $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (CXL)

As curvas de cinética de extração do óleo da borra de café usando $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ com 30 min de tempo de extração estática são apresentadas na Figura 15. Como esperado, resultados semelhantes aos obtidos no trabalho anterior do grupo foram obtidos. Os maiores rendimentos foram obtidos a 80 °C para 10 e 20 MPa, sendo que a 80 °C e 10 MPa rendimento de $12,14 \pm 0,09\%$ foi obtido com 10 min de tempo dinâmico de extração, enquanto que a 20 MPa foi alcançado rendimento de 12,12%, como mostrado na Figura 15 e Tabela 8.

FIGURA 15 – CURVAS DE EXTRATO DE BORRA DE CAFÉ (OBC) USANDO $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ COM VAZÃO MÁSSICA DE SOLVENTE DE $1,90 \pm 0,07 \text{ g/min}$, TEMPO DE EXTRAÇÃO ESTÁTICA DE 30 min, TAMANHO DE PARTÍCULAS DE 0,356 mm, DIFERENTES PRESSÕES (10 e 20 MPa) E TEMPERATURAS (60 e 80 °C).



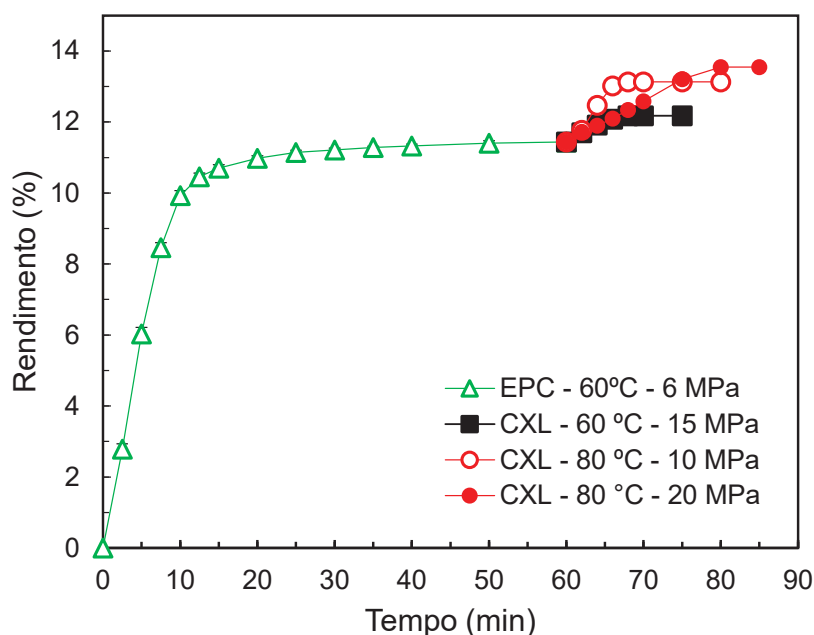
Fonte: O autor.

4.3.4. Curvas da extração sequencial

As curvas cinéticas de extração de fenólicos do sólido desengordurado da segunda etapa da extração sequencial EPC+CXL, usando $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ com 30 min de tempo de extração estática são apresentadas na Figura 16. O maior rendimento de extrato fenólico a partir do sólido

desengordurado com propano comprimido (SDP) foi de 2,11%, obtido com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1) a 80 °C e 20 MPa, que somado ao rendimento de óleo extraído na primeira etapa com propano 11,44 $\pm$ 0,06% (60 °C e 6 MPa) representam um rendimento total de 13,55%. Portanto, a diferença entre o maior rendimento dentre os solventes e métodos de extração aplicados neste trabalho, 14,52 $\pm$ 0,14% obtido com etanol em Soxhlet, para o rendimento da extração sequencial EPC+CXL foi menor do que 0,97%. Além disso, a Figura 16 também mostra que rendimentos de 1,69 $\pm$ 0,07% de extrato fenólico do SDP podem ser obtidos com 10 min de extração dinâmica, enquanto que o tempo da extração Soxhlet foi de 6 h.

FIGURA 16 – CURVA DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DO ÓLEO DA BORRA DE CAFÉ OBTIDO COM PROPANO COMPRIMIDO SEGUIDA DA EXTRAÇÃO DA FRAÇÃO FENÓLICA DO SÓLIDO DESENGORDURADO DA EXTRAÇÃO COM PROPANO COMPRIMIDO (SDP) USANDO $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ COM VAZÃO MÁSSICA DE SOLVENTE DE 1,95 $\pm$ 0,16 g/min, TEMPO DE EXTRAÇÃO ESTÁTICA DE 30 min, TAMANHO DE PARTÍCULAS DE 0,356 mm, DIFERENTES PRESSÕES (10 e 20 MPa) E TEMPERATURAS (60 e 80 °C).

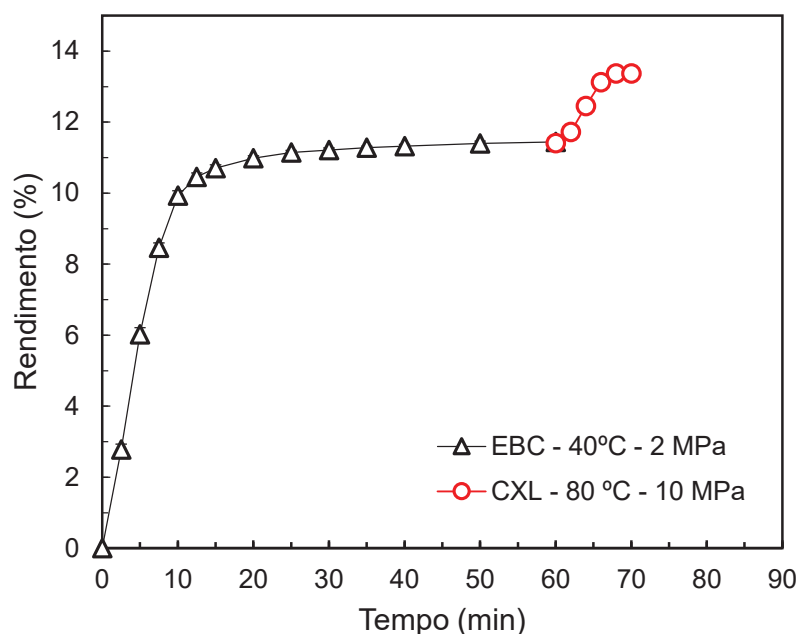


Fonte: O autor.

A segunda etapa da extração sequencial EBC+CXL, onde foi obtida a fração de fenólicos do sólido desengordurado com butano comprimido (SDB), é apresentada na Figura 17. O rendimento foi de 1,74 $\pm$ 0,12% em 10 min de extração dinâmica com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1) a 80 °C, 10 MPa e 30 min de extração estática e o rendimento total da extração sequencial EBC+CXL foi de 13,15%.

A recuperação (com relação ao Soxhlet com etanol, onde foi obtido maior rendimento) com a primeira etapa de extração usando propano ou butano neste trabalho (78%) foi maior do que a recuperação obtida por Bitencourt *et al.* (2020) que realizaram o estudo da extração sequencial de óleo de borra de café e obtiveram 73% de recuperação de óleo na primeira etapa de extração com scCO_2 . Na segunda etapa de extração, neste trabalho foi obtido até 15% de recuperação com $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1) (Ensaio 23 a 26) enquanto que Bitencourt *et al.* (2020) obtiveram 19% de recuperação de extrato fenólico na segunda etapa de extração PLE usando etanol. Porém, foi mostrado por (ARAÚJO *et al.*, 2019) que a extração $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1) é comparável a extração PLE etanol em termos de teor de compostos fenólicos e possui a vantagem da utilização de menor volume de etanol.

FIGURA 17 – CURVA DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DO ÓLEO DA BORRA DE CAFÉ OBTIDO COM BUTANO COMPRIMIDO SEGUIDA DA EXTRAÇÃO DA FRAÇÃO FENÓLICO DO SÓLIDO DESENGORDURADO DA EXTRAÇÃO COM BUTANO COMPRIMIDO (SDB) USANDO $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ COM VAZÃO MÁSSICA DE SOLVENTE DE $1,85 \pm 0,07 \text{ g/min}$, TEMPO DE EXTRAÇÃO ESTÁTICA DE 30 min, TAMANHO DE PARTÍCULAS DE 0,356 mm, DIFERENTES PRESSÕES (10 e 20 MPa) E TEMPERATURAS (60 e 80 °C).



Fonte: O autor.

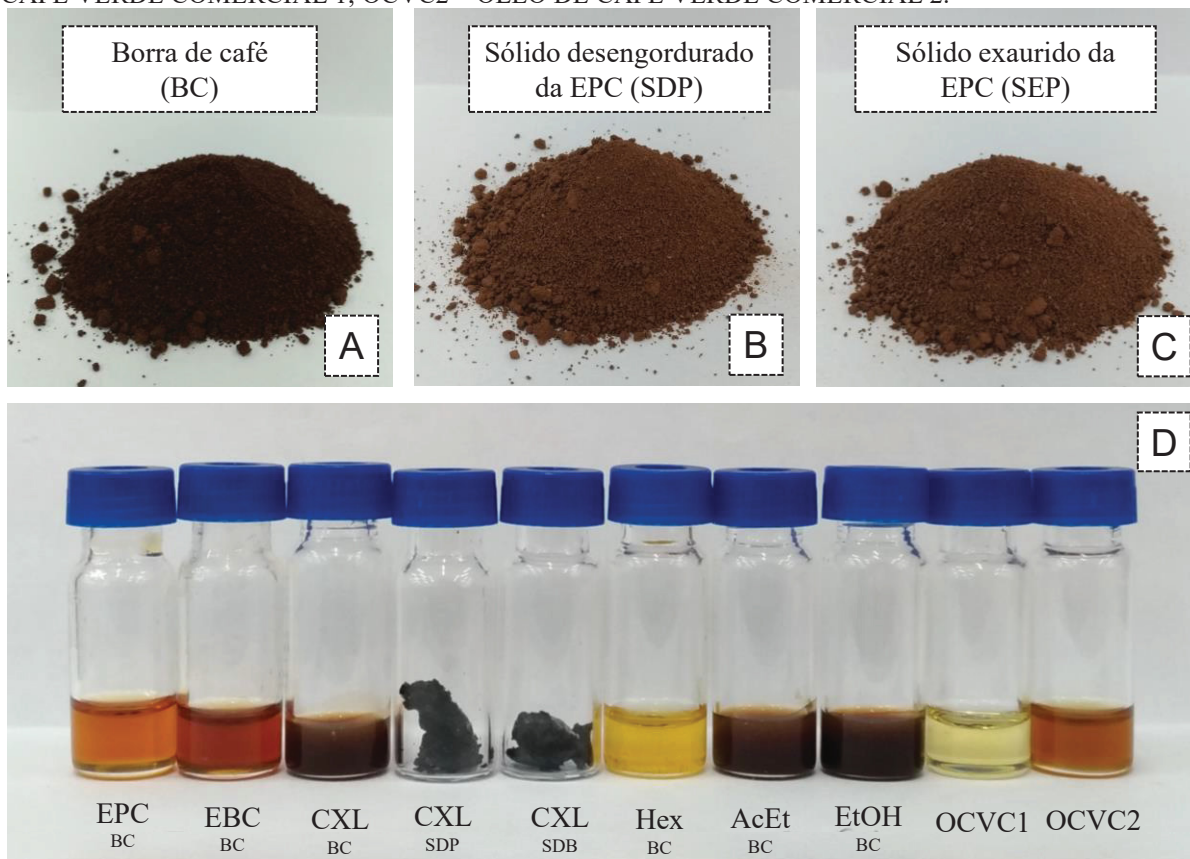
O estudo do rendimento e cinética da extração demonstrou que as extrações EPC e EBC foram semelhantes em termos de rendimento (11,5%) e tempo dinâmico de extração (20 min). Além disso, os efeitos da variação da pressão (2, 6 e 10 MPa), temperatura (40, 60 e 80 °C) e tempo estático de extração (0, 10, 30 e 60 min) são desprezíveis. Portanto, a escolha das

condições operacionais podem ser as mais brandas (40 °C, 2 MPa e 0 min de TE) para proporcionar menor custo energético. Além, disso os resultados das extrações com EBC apontam para a viabilidade técnica da extração pressurizada com GLP em termos de rendimento.

4.4. ANÁLISES

Neste trabalho, a extração sequencial EPC+CXL e EBC+CXL gerou 3 frações distintas: o óleo, extrato fenólico e o sólido exaurido. Nesta sessão, são apresentadas análises dessas frações e a comparação dos resultados com outros métodos de extração e com óleos de café verde comerciais. O óleo de café verde foi a forma mais popular do óleo de café em forma vegetal encontrada no varejo, enquanto que o óleo de café torrado foi encontrado apenas como óleo essencial. Para comparar óleo do presente estudo com um óleo de café já presente no mercado foram adquiridas do varejo amostras de óleo de café verde. As amostras citadas anteriormente podem ser observadas na Figura 18.

FIGURA 18 – (A) AMOSTRA DE BORRA DE CAFÉ APÓS PRÉ-TRATAMENTO. (B) SÓLIDO EXAURIDO PROVENIENTE DA EXTRAÇÃO EPC (60 °C e 60 MPa). (C) SÓLIDO EXAURIDO PROVENIENTE DA EXTRAÇÃO EBC (40 °C e 2 MPa). (D) EPC (BC) - ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ OBTIDOS COM PROPANO; EBC (BC) - ÓLEO DA BORRA DE CAFÉ OBTIDO COM BUTANO COMPRIMIDO; CXL (BC) - EXTRATO DA BORRA DE CAFÉ OBTIDO COM $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$; CXL (SE EPC) - EXTRATO FENÓLICO DO SÓLIDO EXAURIDO PROVENIENTE DA EXTRAÇÃO CPE (60 °C e 60 MPa) OBTIDO USANDO $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$; CXL (SE EBC) - EXTRATO FENÓLICO DO SÓLIDO EXAURIDO PROVENIENTE DA EXTRAÇÃO CBE (40 °C e 2 MPa) OBTIDO USANDO $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$; Hex – ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ OBTIDO EM SOXHLET COM N-HEXANO; AcEt – ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ OBTIDO EM SOXHLET COM ACETATO DE ETILA; EtOH – ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ OBTIDO EM SOXHLET COM ETANOL; OCVC1 – ÓLEO DE CAFÉ VERDE COMERCIAL 1; OCVC2 – ÓLEO DE CAFÉ VERDE COMERCIAL 2.



Fonte: O autor (2022).

4.4.1. Perfil de ácidos graxos do óleo da borra de café

A Tabela 9 apresenta o perfil de ácidos graxos para o óleo de borra de café obtido com as extrações EPC, EBC, $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1) e Soxhlet (acetato de etila e etanol) e para as amostras de óleo de café verde comercial (extraído por prensagem a frio), compradas no varejo. O perfil de ácidos graxos para o óleo de BC foi similar para todos os métodos de extração

empregados nesse trabalho. Em todas as amostras os ácidos palmítico e linoleico representaram 78 – 79% dos ácidos graxos, seguido por oleico com 8% e esteárico com 7%, aproximadamente. Esse resultado foi coerente com o encontrado na literatura (linoleico 23–45,79%, palmítico 27,47–45%, oleico 5,45–15,87%) e esteárico 5,45–19,6%) para o óleo de borra de café (ARAÚJO *et al.*, 2019; BITENCOURT *et al.*, 2020; COELHO *et al.*, 2020; MELO *et al.*, 2014; TODA *et al.*, 2021).

Como mostrado na Tabela 9, o perfil de ácidos graxos de OCVC2 foi semelhante ao perfil do óleo de borra de café. E ainda, o perfil de ácidos graxos da amostra OCVC2 foi coerente com o perfil de ácidos graxos de 45,66-49,5% de linoleico, 27,60-31,98% de palmítico, 7,31-9,3% de oleico e 7,04-0,01% de esteárico obtidos por Amelio *et al.* (2013) em amostras de café verde de localidades diferentes (Índia, Brasil, Quênia, Guatemala e Colômbia) usando cromatografia em fase gasosa.

TABELA 9 – PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ OBTIDOS COM EPC, EBC, SCCO₂+ETOH, SOXHLET E ÓLEO DE CAFÉ VERDE COMERCIAL.

Método/ condição experimental	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 linolênico (C18:3)	Ácido tricosanoico (C23:0)
	(wt%)							
EPC/40 °C/2 MPa	32,85	7,68	8,25	45,62	1,26	3,06	0,37	0,82
EPC/40 °C/10 MPa	33,02	7,59	8,13	45,73	1,37	3,08	0,28	0,81
EPC/80 °C/10 MPa	33,02	7,79	8,20	45,54	1,32	2,97	0,35	0,81
EBC/40 °C/2 MPa	32,85	7,67	8,19	45,64	1,31	3,04	0,44	0,87
EBC/40 °C/10 MPa	32,87	7,69	8,15	45,81	1,32	3,00	0,36	0,80
EBC/80 °C/2 MPa	32,90	7,75	8,17	45,66	1,26	3,03	0,40	0,84
Sox-AcEt	33,01	7,70	8,25	45,50	1,27	3,06	0,35	0,86
Sox-EtOH	32,98	7,62	8,14	45,79	1,32	2,97	0,35	0,83
OCVC2	31,19	6,96	9,26	47,74	1,40	2,38	0,29	0,78

Fonte: O autor (2022).

OCVC – óleo de café verde comercial;

4.4.2. Teor de fenólicos totais (TFT)

Os resultados do teor de fenólicos totais (TFT) são apresentados na Tabela 10. Os óleos de borra de café obtidos com propano e butano comprimido apresentaram baixa concentração de fenólicos, aproximadamente 2 mg AGE/g_{extrato}, enquanto que o TFT de amostras extraídas por scCO₂+EtOH em etapa única foram maiores, variando entre 7,3 ± 0,8 a 7,5 ± 0,7 mg AGE/g_{extrato}. O TFT das amostras de óleo extraído com propano e butano também foram semelhantes ao TFT da extração Soxhlet com hexano 2,9 ± 0,5 mg AGE/g_{extrato}. O butano e

propano, assim como o n-hexano, são solventes apolares e por isso mais seletivos que o etanol, como resultado os óleos obtidos nessas extrações apresentaram menores concentrações de compostos fenólicos do que os óleos obtidos a extração $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$. Além disso, a Tabela 10 mostra que o TFT das extrações com propano e butano comprimido foram semelhantes ao encontrado nas amostras de café verde que são atualmente comercializadas no varejo ($2,2 \pm 0,1$ mg AGE/ $\text{g}_{\text{extrato}}$ e $3,8 \pm 0,2$ mg AGE/ $\text{g}_{\text{extrato}}$).

TABELA 10 – TEOR DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS (TFT) DO ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ (BC) E EXTRATO FENÓLICO DO SÓLIDO DESENGORDURADO (SDP E SDB).

Nº de Etapas de extração	Amostra	Método de extração	Solvente	T (°C)	P (MPa)	T (min)	Rendimento (%)	TFT (mg AGE/ $\text{g}_{\text{extrato}}$)	TFT (mg AGE/ g_{BC})
Etapa Única	BC	SOX	Hex	68 ^a	P _{atm}	360	13,25 ± 0,12	2,9 ± 0,5	0,4 ± 0,1
			AcEt	71 ^a	P _{atm}	360	13,46 ± 0,19	5,4 ± 0,5	0,7 ± 0,1
			EtOH	79 ^a	P _{atm}	360	14,52 ± 0,14	5,9 ± 0,5	0,9 ± 0,1
		CXL	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (0.5:1)	60	15	30	7,10	7,3 ± 0,8	0,5 ± 0,1
			$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1)	80	10	10	12,51	6,1 ± 0,3	0,7 ± 0,04
			$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1)	80	20	35	12,2	7,5 ± 0,7	0,9 ± 0,1
Sequencial 1ª Etapa	BC	EPC	Propano	40	2	60	11,28	2,0 ± 0,4	0,2 ± 0,05
			Propano	40	10	60	11,33	2,2 ± 0,4	0,2 ± 0,05
			Propano	80	10	60	11,50	2,0 ± 0,5	0,2 ± 0,1
		EBC	Butano	40	2	60	11,41 ± 0,09	1,8 ± 0,2	0,2 ± 0,02
			Butano	40	10	60	11,38	2,0 ± 0,2	0,2 ± 0,02
			Butano	80	2	60	11,69	1,9 ± 0,2	0,2 ± 0,02
Sequencial 2ª Etapa	SDP	CXL	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (0.5:1)	60	15	10	0,74	141,0 ± 3,2	1,04 ± 0,02
			$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1)	80	10	10	1,69 ± 0,07	229,4 ± 27,8	3,88 ± 0,5
			$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1)	80	20	25	2,11	121,2 ± 12,5	2,56 ± 0,3
	SDP	CXL	$\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1)	80	10	10	1,74 ± 0,12	204,9 ± 27,9	3,57 ± 0,5
Comercial	OCVC1	-	-	-	-	-	-	2,2 ± 0,1	-
	OCVC2	-	-	-	-	-	-	3,8 ± 0,2	-

Fonte: O autor (2022).

^a Temperatura de ebulição (Efthymiopoulos *et al.*, 2018); OCVC – Óleo de café verde comercial.

Como mostrado na Tabela 10, o maior valor de TFT de $229,4 \pm 27,8$ mg AGE/ $\text{g}_{\text{extrato}}$ ou $3,88 \pm 0,5$ mg GAE/ g_{BC} foi obtido com a segunda etapa de extração usando $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1) a 80 °C e 10 MPa. Ao comparar a extração de compostos fenólicos com base na massa de borra de café inicial, valores na última coluna na Tabela 10, observa-se que os maiores teores de fenólicos foram obtidos na segunda etapa da extração sequencial e que, portanto a utilização de uma primeira etapa de extração para ‘desengordurar’ a matriz aumentou a eficiência da extração de fenólicos em até 431% em relação a uma etapa única de extração $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1) ($0,5 \pm 0,1$ a $0,9 \pm 0,1$ GAE/ g_{BC}). A mesma tendência foi observada por Bitencourt *et al.* (2020), estes autores observaram que o TFT do óleo de borra de café obtido com scCO_2 e hexano em Soxhlet foram semelhantes, $0,06 \pm 0,01$ e $0,20 \pm 0,03$ mg AGE/ $\text{g}_{\text{extrato}}$, respectivamente. Enquanto que o TFT das amostras na segunda etapa de extração com PLE foi de 17 ± 4 mg AGE/ $\text{g}_{\text{extrato}}$.

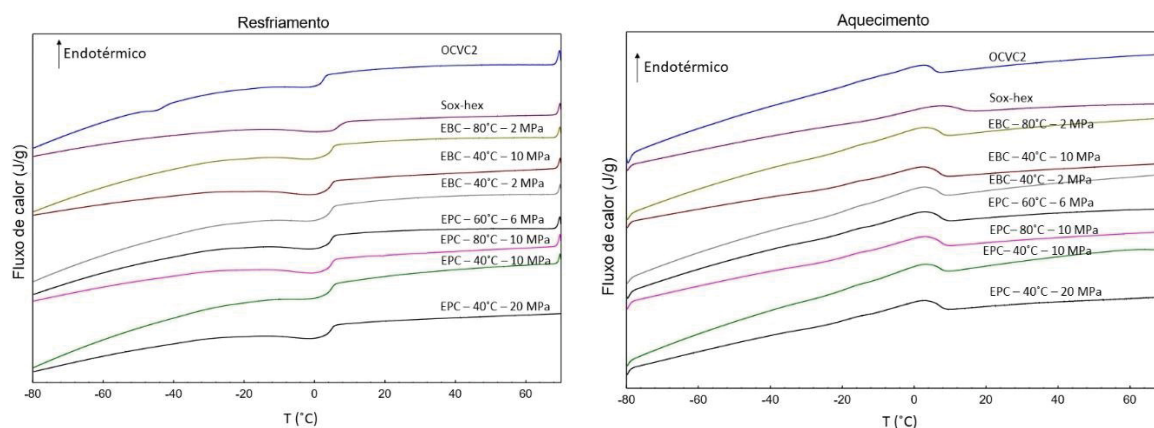
Esses resultados, demonstram que etapas sequenciais de extração com aumento gradativo da polaridade do solvente (seletividade) podem ser usadas como estratégia para obtenção de extratos com composição distinta (óleo neutro e extrato concentrado em fenólicos) e para o aumento da recuperação de compostos fenólicos das extrações com fluido pressurizado.

4.4.3. Análise térmica por TGA e DSC

Na análise termogravimétrica (TGA) as amostras apresentaram estabilidade térmica até aproximadamente 200°C. Os dados obtidos para a maioria das amostras neste estudo foram semelhantes aos resultados relatados por (KOBELNILK *et al.*, 2014), em que a perda de massa de óleos de café foi relatada a partir de 240°C. Todas as amostras apresentaram pico principal de perda de massa entre aproximadamente 380 e 400°C.

As curvas obtidas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) para as amostras analisadas são apresentadas na Figura 19. As amostras extraídas por extração pressurizada apresentaram temperatura de cristalização semelhante, iniciando em aproximadamente 6°C e finalizando até -19°C. Calligaris *et al.* (2009) também obtiveram temperatura inicial de cristalização de aproximadamente 6.5°C para o óleo de café obtido por extração sólido-líquido com clorofórmio/metanol, sendo que o perfil de ácidos graxos também foi semelhante (46% linoleico e 34% palmítico). A fusão das amostras, na figura 20, iniciou-se em -24 a -21°C e finalizou em 9°C, aproximadamente. Os picos de cristalização e fusão apresentaram alongamento, devido à heterogeneidade intrínseca aos óleos de matrizes vegetais como é o caso do óleo de borra de café.

FIGURA 19 – CURVAS DE DSC DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ.



Fonte: O autor (2022).

4.4.4. Teor de carboidratos, teor de lignina e poder calorífico da borra de café, sólido desengordurado e do sólido exaurido

Os resultados das análises de teor de carboidratos e teor de lignina da BC são apresentados na Tabela 12. O teor total de carboidratos nas amostras de borra de café foi de 35,41%. Pereira *et al.* (2019) indicam que o teor de carboidrato pode ser geralmente encontrado na faixa de 42 – 55% w/w, enquanto Atelge *et al.* (2021) encontraram 68,91%. Tal variação no teor de carboidratos, deve-se provavelmente ao fato do café ser um produto orgânico e sazonal, podendo ocorrer mudanças em sua composição centesimal dependendo das condições climáticas, regiões de cultivo, tipo de beneficiamento e espécie (*Coffea arabica* ou *Coffea robusta*).

As análises na Tabela 12 mostram que o teor de lignina da borra de café foi de $22,89 \pm 1,18\%$ dos quais lignina insolúvel e solúvel correspondem a $14,71 \pm 1,02$ e $8,18 \pm 0,16\%$, respectivamente. Esse valor foi próximo ao encontrado por Ramón-Gonçalves *et al.* (2019) para lignina (23,9 g/ 100 g material seco).

Os resultados de poder calorífico das fases sólidas envolvidas na extração são apresentados na Tabela 13. O poder calorífico superior da borra de café foi de 21,435 MJ/kg, do sólido desengordurado 18,905 MJ/kg e do sólido exaurido 19,150 MJ/kg. Valores semelhantes foram encontrados por Efthymiopoulos *et al.* (2018b) sendo 21,34 – 25,86 MJ/kg

para a borra de café e 19,60 – 20,58 MJ/kg para o sólido exaurido. E por Mata, martins e Caetano (2018) 19,0 – 26,9 MJ/kg.

TABELA 11 – TEOR DE CARBOIDRATOS, TEOR DE LIGNINA E PODER CALORÍFICO SUPERIOR DA BORRA DE CAFÉ (BC), SÓLIDO DESENGORDURADO DA EXTRAÇÃO SOXHLET (SDS) E DO SÓLIDO EXAURIDO (SE).

Composto	Composição (%)
Carboidratos (%)	35,41
Glucose (%)	5,63 ± 0,13
Xilose (%)	27,84 ± 0,58
Arabinose (%)	1,94 ± 0,10
Lignina (%)	22,89 ± 1,18
Lignina insolúvel (%)	14,71 ± 1,02
Lignina solúvel (%)	8,18 ± 0,16
Teor de cinzas (%)	1,0

Fonte: O autor (2022).

TABELA 12 – PODER CALORÍFICO SUPERIOR DA BORRA DE CAFÉ (BC), SÓLIDO DESENGORDURADO DA EXTRAÇÃO SOXHLET (SDS) E DO SÓLIDO EXAURIDO (SE).

Matriz	Poder calorífico (MJ/kg)
Borra de café (BC)	21,434
SDS (Sox-EtOH)	18,91
SE EPC+CXL	19,15

Fonte: O autor (2022).

SDS – sólido desengordurado com a extração Soxhlet; SE EPC+CXL – sólido exaurido da extração sequencial EPC (60 °C e 6 MPa) seguida por CXL (2:1, 80 °C e 20 MPa).

A análise do perfil de ácidos graxos e TFT demonstraram que a partir das extrações EPC e EBC foi possível obter óleo de borra de café com composição de ácidos graxos (32% palmítico e 45% linoleico) e TFT (2 mg AGE/g_{extrato}), semelhante ao perfil de ácidos graxos (31% palmítico e 47% linoleico) e TFT (2,2 ± 0,1 mg AGE/g_{extrato} e 3,8 ± 0,2 mg AGE/g_{extrato}) do óleo de café verde já presente no mercado. Além disso, os resultados de análise térmica foram semelhantes em termos de estabilidade térmica (200 °C), temperatura de cristalização (6 a -19 °C) e fusão (-24 a 9 °C). Tais resultados são um indicativo da utilização do óleo de borra de café como um substituto do óleo de café verde. Tendo em vista o rendimento de óleo nas extrações EPC e EBC (11,5% em massa da borra de café), a utilização desse óleo contribui para a reutilização da borra de café de cafeterias e a redução dessa biomassa que seria despejada

em aterros sanitários. Além disso, o óleo de borra de café é produzido a partir de uma biomassa, por isso não interfere na produção de alimentos. Outras vantagens da extração EPC e EBC foram os baixos tempos de extração estática (0 a 10 min) e dinâmica (20 min) com seletividade para compostos apolares, demonstrada pelo baixo teor de fenólicos. Além disso, destaca-se a eficiência na recuperação dos solventes dos extratos, inerente a extração EPC e EBC, que resulta em uso de menores quantidades de solvente e economia para estes processos.

5. CONCLUSÕES

No presente trabalho as extrações EPC, EBC e $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (CXL) em etapa única foram comparadas as extrações sequenciais EPC+CXL e EBC+CXL como uma alternativa aos métodos de extração convencional, como o Soxhlet. O maior rendimento foi de $14,52 \pm 0,14\%$ obtido com etanol em Soxhlet. Nas extrações EPC e EBC foram obtidos médios de 11,39 e 11,55%, respectivamente. Nas extrações $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ o maior rendimento foi de 12,13% obtidos a 80 °C e 10 MPa e 20 MPa.

Nas extrações EPC e EBC a variação dos parâmetros operacionais (temperatura, pressão e tempo de extração estática) não influenciaram o rendimento da extração e rendimentos semelhantes foram obtidos, em média 11,39 e 11,55%, respectivamente. Nas extrações $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ o maior rendimento foi de 12,13% obtidos na maior temperatura estudada (80 °C) independentemente da pressão (10 MPa e 20 MPa).

O óleo obtido apresentou perfil de ácido graxos e teor de fenólicos semelhantes ao óleo de café verde presente no mercado e descrito na literatura. Os principais ácidos graxos do óleo de borra de café foram o ácido linoleico (45%) e o ácido palmítico (33%). A análise de TGA mostrou as amostras apresentaram estabilidade térmica até aproximadamente 200°C. A cristalização, aproximadamente, iniciou-se 6°C e finalizou-se até -19°C. E a fusão das amostras, iniciou-se em -24 a -21°C e finalizou em 9°C, aproximadamente

A partir das análise de TFT foi observado que extração de fenólicos do sólido desengordurado na segunda etapa da extração sequencial usando $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1) promoveu aumento na recuperação de fenólicos. Nas extrações em etapa única de extração $\text{scCO}_2 + \text{EtOH}$ (2:1) foi obtido $0,9 \pm 0,1$ mg GAE/g_{BC}, enquanto que na segunda etapa da extração sequencial foi obtido $3,88 \pm 0,5$ mg GAE/g_{BC}. Além disso, o TFT das amostras de óleo EPC e EBC foram em média 2 mg AGE/g_{extrato} valor próximo ao obtido para as amostras de café verde comerciais $2,2 \pm 0,1$ e $3,8 \pm 0,2$ mg AGE/g_{extrato}.

O teor total de carboidratos nas amostras de borra de café foi de 35,41%, dos quais Glucose $5,63 \pm 0,13\%$, xilose $27,84 \pm 0,58\%$ e arabinose $1,94 \pm 0,10 \%$. O teor de lignina da borra de café foi de $22,89 \pm 1,18\%$ dos quais lignina insolúvel e solúvel correspondem a $14,71 \pm 1,02$ e $8,18 \pm 0,16\%$, respectivamente. Os valores foram semelhantes ao encontrado na literatura. O poder calorífico do sólido exaurido foi de 19,15 MJ/kg, semelhante ao da borra de café 21,435 MJ/kg. O sólido exaurido pode ser queimado em caldeiras para geração de energia.

Os resultados apontam, de modo geral, para viabilidade técnica da extração sequencial de óleo e compostos fenólicos por extrações sequenciais EPC+CXL e EBC+CXL. Com esta técnica foram obtidos extratos fenólicos com concentrações de fenólicos maiores que os extratos obtidos em etapa única de extração com CXL.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Estudo do aproveitamento do sólido exaurido para obtenção de produtos de alto valor agregado, pois na literatura os usos mais frequentes para essa biomassa é a produção de combustíveis (bio-óleo, carvão, biogás, biosorventes e energia).

6. REFERÊNCIAS

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.

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.

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.

ARAUJO, M. N.; DOS SANTOS, K. C.; DO CARMO DINIZ, N.; DE CARVALHO, J. C.; CORAZZA, M. L. A biorefinery approach for spent coffee grounds valorization using pressurized fluid extraction to produce oil and bioproducts: A systematic review. **Bioresource Technology Reports**, v. 18, n. March, 2022.

ARAÚJO, M. N.; AZEVEDO, A. Q. P. L.; HAMERSKI, F.; VOLL, F. A. P.; CORAZZA, M. L. Enhanced extraction of spent coffee grounds oil using high-pressure CO₂ plus ethanol solvents. **Industrial Crops and Products**, v. 141, n. August, p. 111723, 2019.

ARYA, S. S.; VENKATRAM, R.; MORE, P. R.; VIJAYAN, P. The wastes of coffee bean processing for utilization in food: a review. **Journal of Food Science and Technology**, 2021.

ATABANI, A. E.; AL-MUHTASEB, A. H.; KUMAR, G.; SARATALE, G. D.; ASLAM, M.; KHAN, H. A.; SAID, Z.; MAHMOUD, E. Valorization of spent coffee grounds into biofuels and value-added products: Pathway towards integrated bio-refinery. **Fuel**, v. 254, p. 115640, 2019.

ATABANI, A. E.; AL-RUBAYE, O. K. Valorization of spent coffee grounds for biodiesel production: blending with higher alcohols, FT-IR, TGA, DSC, and NMR characterizations. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2020.

ATELGE, M. R.; ATABANI, A. E.; ABUT, S.; KAYA, M.; ESKICIOGLU, C.; SEMAAN, G.; LEE, C.; YILDIZ, Y.; UNALAN, S.; MOHANASUNDARAM, R.; DUMAN, F.; KUMAR, G. Anaerobic co-digestion of oil-extracted spent coffee grounds with various wastes: Experimental and kinetic modeling studies. **Bioresource Technology**, v. 322, p. 124470, 2021.

BALZANO, M.; LOIZZO, M. R.; TUNDIS, R.; LUCCI, P.; NUNEZ, O.; FIORINI, D.; GIARDINIERI, A.; FREGA, N. G.; PACETTI, D. Spent espresso coffee grounds as a source of anti-proliferative and antioxidant compounds. 2019.

BANCHERO, M.; PELLEGRINO, G.; MANNA, L. Supercritical fluid extraction as a

potential mitigation strategy for the reduction of acrylamide level in coffee. **Journal of Food Engineering**, v. 115, n. 3, p. 292–297, 2013.

BARAJAS-ÁLVAREZ, P.; CASTILLO-HERRERA, G. A.; GUATEMALA-MORALES, G. M.; CORONA-GONZÁLEZ, R. I.; ARRIOLA-GUEVARA, E.; ESPINOSA-ANDREWS, H. Supercritical CO₂-ethanol extraction of oil from green coffee beans: optimization conditions and bioactive compound identification. **Journal of Food Science and Technology** 2021, p. 1–10, 2021.

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.

BATTISTA, F.; ZANZONI, S.; STRAZZERA, G.; ANDREOLLI, M.; BOLZONELLA, D. The cascade biorefinery approach for the valorization of the spent coffee grounds. 2020. a.

BATTISTA, F.; BARAMPOUTI, E. M.; MAI, S.; BOLZONELLA, D.; MALAMIS, D.; MOUSTAKAS, K.; LOIZIDOU, M. Added-value molecules recovery and biofuels production from spent coffee grounds. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 131, 2020. b.

BELANDRIA, V.; APARECIDA DE OLIVEIRA, P. M.; CHARTIER, A.; RABI, J. A.; LOPES DE OLIVEIRA, A.; BOSTYN, S. Pressurized-fluid extraction of cafestol and kahweol diterpenes from green coffee. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 37, p. 145–152, 2016.

BITENCOURT, R. G.; MELLO, F. M. P. A.; CABRAL, F. A.; MEIRELLES, A. J. A. High-pressure fractionation of spent coffee grounds oil using green solvents. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 157, p. 104689, 2020.

BURNIOL-FIGOLS, A.; CENIAN, K.; SKIADAS, I. V.; GAVALA, H. N. Integration of chlorogenic acid recovery and bioethanol production from spent coffee grounds. **Biochemical Engineering Journal**, v. 116, p. 54–64, 2016.

CALDEIRA, C.; VLYSIDIS, A.; FIORE, G.; DE LAURENTIIS, V.; VIGNALI, G.; SALA, S. Sustainability of food waste biorefinery: A review on valorisation pathways, techno-economic constraints, and environmental assessment. **Bioresource Technology**, v. 312, 2020.

CALLIGARIS, S.; MUNARI, M.; ARRIGHETTI, G.; BARBA, L. Insights into the physicochemical properties of coffee oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 111, n. 12, p. 1270–1277, 2009.

CAMPOS-VEGA, R.; LOARCA-PIÑA, G.; VERGARA-CASTAÑEDA, H. A.; DAVE OOMAH, B. **Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects**, Elsevier Ltd, 2015.

CASTRO-VARGAS, H. I.; RODRÍGUEZ-VARELA, L. I.; PARADA-ALFONSO, F. Guava (*Psidium guajava* L.) seed oil obtained with a homemade supercritical fluid extraction system using supercritical CO₂ and co-solvent. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 56, n. 3, p. 238–242, 2011.

CHO, E. J.; TRINH, L. T. P.; SONG, Y.; LEE, Y. G.; BAE, H. J. Bioconversion of biomass waste into high value chemicals. **Bioresource Technology**, v. 298, p. 122386, 2020.

COELHO, J. P.; FILIPE, R. M.; PAULA ROBALO, M.; BOYADZHIEVA, S.; CHOLAKOV, G. S.; STATEVA, R. P. Supercritical CO₂ extraction of spent coffee grounds. Influence of co-solvents and characterization of the extracts. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 161, p. 104825, 2020.

CORNELIO-SANTIAGO, H. P.; GONÇALVES, C. B.; DE OLIVEIRA, N. A.; DE OLIVEIRA, A. L. Supercritical CO₂ extraction of oil from green coffee beans: Solubility, triacylglycerol composition, thermophysical properties and thermodynamic modelling. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 128, p. 386–394, 2017.

CORREA, M.; BOMBARDELLI, M. C. M.; FONTANA, P. D.; BOVO, F.; MESSIAS-REASON, I. J.; MAURER, J. B. B.; CORAZZA, M. L. Bioactivity of extracts of *Musa paradisiaca* L. obtained with compressed propane and supercritical CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 122, p. 63–69, 2017.

CUCO, R. P.; BOVO MASSA, T.; POSTAUE, N.; CARDOZO-FILHO, L.; DA SILVA, C.; IWASSA, I. J. Oil extraction from structured bed of pumpkin seeds and peel using compressed propane as solvent. **J. of Supercritical Fluids**, v. 152, p. 104568, 2019.

D'AMELIO, N.; DE ANGELIS, E.; NAVARINI, L.; SCHIEVANO, E.; MAMMI, S. Green coffee oil analysis by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Talanta**, v. 110, p. 118–127, 2013.

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. a.

EFTHYMIPOULOS, I.; HELLIER, P.; LADOMMATOS, N.; KAY, A.; MILLS-LAMPTEY, B. Integrated strategies for water removal and lipid extraction from coffee industry residues. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 29, p. 26–35, 2018. b.

EFTHYMIPOULOS, I.; HELLIER, P.; LADOMMATOS, N.; EVELEIGH, A.; MILLS-LAMPTEY, B. Factors affecting the efficiency of pressurized solvent extraction of oil from spent coffee grounds. **Detritus**, v. 5, n. March, p. 75–83, 2019.

FERREIRA DE ALMEIDA-COUTO, J. M.; KELI, K.; ABRANTES, B.; BARÃO, C. E.; WISNIEWSKI, A. D.; DA SILVA, C.; FERREIRA CABRAL, V.; CARDOZO-FILHO, L. Pressurized mixture of CO₂ and propane for enhanced extraction of non-edible vegetable oil. 2021.

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.

FETZER, D. L.; HAMERSKI, F.; ERRICO, M.; CORAZZA, M. L. Extraction of cumaru seed oil using compressed propane as solvent. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 169, p. 105123, 2021.

FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. **Coffee and its by-products as sources of bioactive compounds**. New York: Nova Science, 2010.

GIROTTI, F.; PIVATO, A.; RAFFAELLO COSSU, •; GEORGE, •; NKENG, E.; LAVAGNOLO, M. C. The broad spectrum of possibilities for spent coffee grounds valorisation. 2018.

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

HAILE, M.; ASFAW, A.; ASFAW, N. Investigation of waste coffee ground as a potential raw material for biodiesel production. **International Journal of Renewable Energy Research**, v. 3, p. 854–860, 2013.

HONARVAR, B.; SAJADIAN, S. A.; KHORRAM, M.; SAMIMI, A. MATHEMATICAL MODELING OF SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION OF OIL FROM CANOLA AND SESAME SEEDS. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, p. 159–166, 2013.

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 and Fuels**, v. 28, n. 2, p. 1166–1174, 2014.

KARMEE, S. K. **A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites**, Elsevier Ltd, 2018.

KARMEE, S. K.; SWANEPOEL, W.; MARX, S. Biofuel production from spent coffee grounds via lipase catalysis. **Energy Sources**, v. 40, p. 294–300, 2018.

KOVALCIK, A.; OBRUCA, S.; MAROVA, I. **Valorization of spent coffee grounds: A review**, Institution of Chemical Engineers, 2018.

LIBERATI, A.; ALTMAN, D. G.; TETZLAFF, J.; MULROW, C.; GÖTZSCHE, P. C.; IOANNIDIS, J. P. A.; CLARKE, M.; DEVEREAUX, P. J.; KLEIJNEN, J.; MOHER, D. The PRISMA statement for reporting systematic reviews and meta-analyses of studies that evaluate healthcare interventions: explanation and elaboration. **BMJ (Clinical research ed.)**, v. 339, 2009.

LIU, H. M.; WANG, F. Y.; LI, H. Y.; WANG, X. De; QIN, G. Y. Subcritical butane and propane extraction of oil from rice bran. **BioResources**, v. 10, n. 3, p. 4652–4662, 2015.

LÓPEZ-LINARES, J. C.; GARCÍA-CUBERO, T.; COCA, M.; LUCAS, S. A biorefinery approach for the valorization of spent coffee grounds to produce antioxidant compounds and biobutanol. **Biomass and Bioenergy**, v. 147, 2021.

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.

MARTINS, P. F.; DE MELO, M. M. R.; SARMENTO, P.; SILVA, C. M. Supercritical fluid extraction of sterols from *Eichhornia crassipes* biomass using pure and modified carbon dioxide. Enhancement of stigmasterol yield and extract concentration. **The Journal of**

Supercritical Fluids, v. 107, p. 441–449, 2016.

MASSAYA, J.; PRATES PEREIRA, A.; MILLS-LAMPTEY, B.; BENJAMIN, J.; CHUCK, C. J. Conceptualization of a spent coffee grounds biorefinery: A review of existing valorisation approaches. **Food and Bioproducts Processing**, v. 118, p. 149–166, 2019.

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.

MITRAKA, G.-C.; KONTOGIANNOPOULOS, K. N.; BATSIIOULA, M.; BANIAS, G. F.; ASSIMOPOULOU, A. N.; DURAZZO, A. Spent Coffee Grounds' Valorization towards the Recovery of Caffeine and Chlorogenic Acid: A Response Surface Methodology Approach. **sustainability Article**, v. 12, n. 8818, 2021.

MOTA, D. A.; SANTOS, J. C. B.; FARIA, D.; LIMA, Á. S.; KRAUSE, L. C.; SOARES, C. M. F.; FERREIRA-DIAS, S. Synthesis of Dietetic Structured Lipids from Spent Coffee Grounds Crude Oil Catalyzed by Commercial Immobilized Lipases and Immobilized *Rhizopus oryzae* Lipase on Biochar and Hybrid Support. **Processes**, v. 8, n. 1542, 2020.

MUANGRAT, R.; PONGSIRIKUL, I. Recovery of spent coffee grounds oil using supercritical CO₂: Extraction optimisation and physicochemical properties of oil. **CyTA - Journal of Food**, v. 17, n. 1, p. 334–346, 2019.

MUSSATTO, S. I.; MACHADO, E. M. S.; MARTINS, S.; TEIXEIRA, J. A. **Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues**, 2011. a.

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, n. 1, p. 173–179, 2011. b.

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.

NG, H. S.; KEE, P. E.; YIM, H. S.; CHEN, P. T.; WEI, Y. H.; CHI-WEI LAN, J. Recent advances on the sustainable approaches for conversion and reutilization of food wastes to valuable bioproducts. **Bioresource Technology**, v. 302, p. 122889, 2020.

NIST. **Isothermal Properties for carbon dioxide**. 2021.

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.

PALSIKOWSKI, P. A.; BESEN, L. M.; SANTOS, K. A.; DA SILVA, C.; DA SILVA, E. A. Supercritical CO₂ oil extraction from *Bauhinia forficata* link subsp. *pruinosa* leaves: Composition, antioxidant activity and mathematical modeling. **The Journal of Supercritical**

Fluids, v. 153, p. 104588, 2019.

PEREIRA, A. P.; WOODMAN, T. J.; BRAHMBHATT, P.; CHUCK, C. J. The Optimized Production of 5-(Hydroxymethyl)furfural and Related Products from Spent Coffee Grounds. **Applied sciences**, v. 9, n. 3369, 2019.

PERTA-CRISAN, S.; URSACHI, C.; MUNTEANU, F.-D. Trends in Valorisation of Spent Coffee Grounds: a Review. **Scien. Tech. Bull-Chem. Food Sci. Eng**, v. 16, n. Xvii, p. 29–40, 2019.

PETTINATO, M.; TRUCILLO, P.; CAMPARDELLI, R.; PEREGO, P.; REVERCHON, E. Bioactives extraction from spent coffee grounds and liposome encapsulation by a combination of green technologies. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 151, p. 107911, 2020.

PINTO, J. S. da S.; NIXDORF, S. L.; SINISTERRA, M. J.; LANÇAS, F. M. A novel coffee oil extraction procedure employing pressurized solvents. **Scientia Chromatographica**, v. 10, n. 4, 2019.

PRATES PEREIRA, A.; TAO DONG; P. KNOSHAUG, E.; NICK NAGLE; RYAN SPILLER; BONNIE PANCZAK; J. CHUCK, C.; T. PIENKOS, P. An alternative biorefinery approach to address microalgal seasonality: blending with spent coffee grounds. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 4, n. 7, p. 3400–3408, 2020.

QUINTIN, D.; GARCIA-GOMEZ, P.; AYUSO, M.; SANMARTIN, A. M. Active biocompounds to improve food nutritional value. **Trends in Food Science & Technology**, v. 84, p. 19–21, 2019.

RAJESH BANU, J.; KAVITHA, S.; YUKESH KANNAH, R.; DINESH KUMAR, M.; PREETHI; ATABANI, A. E.; KUMAR, G. Biorefinery of spent coffee grounds waste: Viable pathway towards circular bioeconomy. **Bioresource Technology**, v. 302, n. January, 2020.

RAMÓN-GONÇALVES, M.; ALCARAZ, L.; PÉREZ-FERRERAS, S.; LEÓN-GONZÁLEZ, M. E.; ROSALES-CONRADO, N.; LÓPEZ, A. **Extraction of polyphenols and synthesis of new activated carbon from spent coffee grounds nature**. [s.l: s.n.].

ROBLES, I.; ESPEJEL-AYALA, F.; VELASCO, G.; CÁRDENAS, A.; GODÍNEZ, L. A. A statistical approach to study the valorization process of spent coffee ground. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2020.

SANTANA, Á. L.; QUEIRÓS, L. D.; MARTÍNEZ, J.; MACEDO, G. A. Pressurized liquid- and supercritical fluid extraction of crude and waste seeds of guarana (*Paullinia cupana*): Obtaining of bioactive compounds and mathematical modeling. **Food and Bioproducts Processing**, v. 117, p. 194–202, 2019.

SANTOS, K. A.; APARECIDO BARICCATTI, R.; CARDOZO-FILHO, L.; SCHNEIDER, R.; PALÚ, F.; DA SILVA, C.; ANTÔNIO DA SILVA, E. Extraction of crambe seed oil using subcritical propane: Kinetics, characterization and modeling. **J. of Supercritical Fluids**, v. 104, p. 54–61, 2015.

SARATALE, G. D.; BHOSALE, R.; SHOBANA, S.; BANU, J. R.; PUGAZHENDHI, A.; MAHMOUD, E.; SIROHI, R.; KANT BHATIA, S.; ATABANI, A. E.; MULONE, V.;

YOON, J. J.; SEUNG SHIN, H.; KUMAR, G. A review on valorization of spent coffee grounds (SCG) towards biopolymers and biocatalysts production. **Bioresource Technology**, v. 314, p. 123800, 2020.

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, 2017.

SILVA, C. M. Da; ZANQUI, A. B.; DA SILVA, E. A.; GOMES, S. T. M.; FILHO, L. C.; MATSUSHITA, M. Extraction of oil from *Elaeis* spp. using subcritical propane and cosolvent: Experimental and modeling. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, n. November 2017, p. 401–410, 2018.

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.

SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R. O.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D.; ENERGY, D. of. **Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass** Biomass Analysis Technology Team Laboratory Analytical Procedure. [s.l: s.n.].

SÖKMEN, M.; DEMIR, E.; ALOMAR, S. Y. Optimization of sequential supercritical fluid extraction (SFE) of caffeine and catechins from green tea. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, p. 171–176, 2018.

SOLANA, M.; BOSCHIERO, I.; DALL'ACQUA, S.; BERTUCCO, A. A comparison between supercritical fluid and pressurized liquid extraction methods for obtaining phenolic compounds from *Asparagus officinalis* L. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 100, p. 201–208, 2015.

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.

SOVOV, H.; STATEVA, R. P. Supercritical fluid extraction from vegetable materials. 2011.

STEVANATO, N.; IWASSA, J.; CARDOZO-FILHO, L.; DA SILVA, C. Quality parameters of radish seed oil obtained using compressed propane as solvent. **J. of Supercritical Fluids**, v. 159, p. 104751, 2020.

TAMKUTĖ, L.; LIEPUONIŪTĖ, R.; PUKALSKIENĖ, M.; VENSKUTONIS, P. R. Recovery of valuable lipophilic and polyphenolic fractions from cranberry pomace by consecutive supercritical CO₂ and pressurized liquid extraction. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 159, p. 104755, 2020.

TEIXEIRA, G. L.; MACIEL, L. G.; MAZZUTTI, S.; BARBI, R. C. T.; RIBANI, R. H.; FERREIRA, S. R. S.; BLOCK, J. M. Sequential green extractions based on supercritical carbon dioxide and pressurized ethanol for the recovery of lipids and phenolics from *Pachira aquatica* seeds | Elsevier Enhanced Reader. **Journal of Cleaner Production journal**, v. 306, p. 0959–

6526, 2021.

TELLO, J.; VIGUERA, M.; CALVO, L. The Journal of Supercritical Fluids Extraction of caffeine from Robusta coffee (*Coffea canephora* var. Robusta) husks using supercritical carbon dioxide. **J. of Supercritical Fluids**, v. 59, p. 53–60, 2011.

THOPPIL, Y.; ZEIN, S. H. Techno-economic analysis and feasibility of industrial-scale biodiesel production from spent coffee grounds. **Journal of Cleaner Production**, v. 307, n. April, p. 127113, 2021.

TODA, T. A.; DE CÁSSIA, P.; VISIOLI, F.; LOPES DE OLIVEIRA, A.; ELISABETE DA COSTA RODRIGUES, C. Conventional and pressurized ethanolic extraction of oil from spent coffee grounds: Kinetics study and evaluation of lipid and defatted solid fractions. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 177, p. 896–8446, 2021.

UBANDO, A. T.; FELIX, C. B.; CHEN, W. H. Biorefineries in circular bioeconomy: A comprehensive review. **Bioresource Technology**, v. 299, p. 122585, 2020.

VALADEZ-CARMONA, L.; ORTIZ-MORENO, A.; CEBALLOS-REYES, G.; MENDIOLA, J. A.; IBÁÑEZ, E. Valorization of cacao pod husk through supercritical fluid extraction of phenolic compounds. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 131, p. 99–105, 2018.

VALDEREZ, M.; ROCHA, P.; JOSÉ, L.; LIMA DE MATOS, B.; PINTO DE LIMA, L.; MARCIANO DA, P.; FIGUEIREDO, S.; LUCENA, L.; ANDRÉ, F.; FERNANDES, N.; ROCHA, L.; GONÇALVES, B. Ultrasound-assisted production of biodiesel and ethanol from spent coffee grounds. 2014.

WANG, S.; ZHANG, Z.-S.; ZHANG, T.-F.; WANG, X.-D. Extraction and Characterization of Flaxseed Oil Obtained with Subcritical n-Butane. **J. Oleo Sci**, v. 69, n. 9, p. 1011–1020, 2020.