

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
MESTRADO PROFISSIONAL EM TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

CLEBER LUIZ DE MOURA

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO
LIPÍDICA DA BORRA DE CAFÉ E O ESTUDO DO
POTENCIAL APROVEITAMENTO DESTES RESÍDUOS**

Dissertação de Mestrado

LONDRINA
2016

CLEBER LUIZ DE MOURA

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO
LIPÍDICA DA BORRA DE CAFÉ E O ESTUDO DO
POTENCIAL APROVEITAMENTO DESTES RESÍDUO**

Dissertação de mestrado, apresentado ao Curso de Mestrado Profissionalizante em Tecnologia de Alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Câmpus Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Isabel C. Moreira

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Lisandra Ferreira de
Lima

LONDRINA
2016

TERMO DE LICENCIAMENTO

Esta Dissertação está licenciada sob uma Licença Creative Commons *atribuição uso não-comercial/compartilhamento sob a mesma licença 4.0 Brasil*. Para ver uma cópia desta licença, visite o endereço <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/> ou envie uma carta para Creative Commons, 171 Second Street, Suite 300, San Francisco, Califórnia 94105, USA.



Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca UTFPR - Câmpus Londrina

M929e Moura, Cleber Luiz de

Extração e caracterização da composição lipídica da borra de café e o estudo do potencial aproveitamento deste resíduo / Cleber Luiz de Moura. - Londrina : [s.n.], 2016.

56 f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Prof^a Dr^a Isabel Craveiro Moreira

Coorientadora: Prof^a Dr^a Lisandra Ferreira de Lima

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Londrina, 2016.
Bibliografia: f. 52-56.

1. Resíduos industriais. 2. Borra de café. 3. Extração (Química). 4. Lipídios.
I. Moreira, Isabel Craveiro, orient. II. Lima, Lisandra Ferreira de, coorient.
III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. IV. Programa de Pós-Graduação
em Tecnologia de Alimentos. V. Título.

CDD: 664

Mestrado Profissional

FOLHA DE APROVAÇÃO

Título da Dissertação Nº 50

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO
LIPÍDICA DA BORRA DE CAFÉ E O ESTUDO DO
POTENCIAL APROVEITAMENTO DESTES RESÍDUO**

por

Cleber Luiz de Moura

Esta dissertação foi apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de MESTRE EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS – Área de Concentração: Tecnologia de Alimentos, pelo Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos – PPGTAL – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Câmpus Londrina às 09h de 30 de setembro de 2016. O trabalho foi aprovado pela Banca Examinadora, composta por:

Dra. Isabel Craveiro Moreira Andrei
UTFPR Câmpus Londrina
Orientadora

Dr. Fabio Vandresen
UFPR Câmpus Londrina
Membro Examinador Titular

Dra. Margarida Masami Yamaguchi
UFPR Câmpus Londrina
Membro Examinador Titular

Visto da coordenação:

Prof. Fábio A. Coró, Dr.
(Coordenador do PPGTAL)

A meus pais, Antonio e Izair, pelo dom da vida,
A vocês dedico.

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo apoio constante em todas as dificuldades diárias.

Ao meu filho, Luiz Guilherme, por quem vale à pena seguir sempre em frente.

À minha orientadora, Professora Dr^a. Isabel C. Moreira, por entender minhas dificuldades.

À Professora Dr^a. Lisandra Ferreira de Lima, co-orientadora deste estudo e grande responsável pela concretização das análises e do texto final.

Ao Professor Dr. Lúcio Cardozo Filho, da universidade Estadual de Maringá por ceder o laboratório de Tecnologia Supercrítica e a aluna de doutorado Thais Aparecida Moia que auxiliou no treinamento para a utilização do equipamento de extração em meio pressurizado.

Aos demais Professores do Curso de Mestrado Profissional em Tecnologia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina – PR.

À direção da empresa que permitiu a realização das análises, pelo apoio e incentivo.

Aos amigos Neusa e Waldomiro, por não me deixarem desistir e pelos inúmeros cafezinhos que partilhamos.

“Transforme as pedras que você tropeça nas pedras de sua escada”.

(Sócrates)

RESUMO

MOURA, Cleber Luiz. **Extração e Caracterização da Composição Lipídica da Borra de Café e o Estudo do Potencial Aproveitamento deste Resíduo**. 2016. 56f. Dissertação (Curso de Mestrado Profissional em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina

A borra de café, gerada em grande quantidade na produção de café solúvel, tornou-se um problema por se tratar de um resíduo industrial, porém por apresentar um alto teor de lipídios, em torno de 20%, uma alternativa comercial viável é a extração e a utilização desse óleo. Este trabalho teve por objetivo extrair e caracterizar a fração lipídica da borra de Café Robusta e Arábica por dois processos: por Soxtec utilizando como solvente éter de petróleo, e por meio pressurizado usando etanol. Os rendimentos da extração por meio convencional soxhlet (soxtec, extrator da marca FOSS), foram em média 19,18% e 22,16% para as qualidades Robusta e Arábica, respectivamente. Por meio pressurizado o rendimento obtido foi 18,1% para a qualidade Robusta. Realizou-se a transesterificação dos óleos da borra de café para posterior caracterização do perfil lipídico do óleo da borra, utilizando cromatografia gasosa com espectrometria de massas (GC-MS). A transesterificação via catálise ácida mostrou-se mais eficiente na conversão dos triagliceróis em ésteres, já que na catálise básica favorece a reação de saponificação devido elevado teor ácidos graxos livres. Foram identificados como componentes majoritários o Palmitato de metila em torno de 30% e o Linoleato de Metila em torno de 40% nas duas espécies de café avaliadas.

Palavras-chave: Resíduo industrial, GC-MS, transesterificação, palmitato de metila.

ABSTRACT

MOURA, Cleber Luiz. **Extraction and characterization of lipid composition coffee borra and the study of potential utilization of this waste**. 2016. 56f. Dissertation (Professional Master Degree in Food Technology) - Federal Technological University of Paraná, Londrina

The coffee grounds generated in large quantities in the production of instant coffee, has become a problem because it is an industrial waste. For the present a lipid content of about 20%, is the extraction of this oil for varied purposes. This study aimed to extract and characterize the lipid fraction of Robusta coffee grounds and Arabica for two extraction processes: extraction Soxtec as solvent petroleum ether, and pressurized by using ethanol as a solvent. It carried out the transesterification of oils from the coffee grounds through acidic and basic, for further characterization of the lipid profile of the oil sludge using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The hot extraction yields were on average 19.18% and 22.16% for Robusta and Arabica quality, respectively, whereas the yield obtained by the pressure was 18.1% Robusta quality. The transesterification via acid catalysis was more efficient in conversion of triagliceróis esters, as in base catalysis favors a saponification reaction because high free fatty acids content. The majority were identified as methyl palmitate around 30% Methyl linoleate and around 40% in about two species.

Keywords: industrial waste, GC-MS, transesterification, palmitate methyl.

LISTA DE SIGLAS

ABIC – Associação Brasileira da Indústria do Café

ABICS – Associação Brasileira da Indústria do Café Solúvel

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

EMAG –Ésteres Metilicos de Ácidos Graxos

GC-MS – Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas

OIC – Organização Internacional do Café

SFE – Supercritical Fluid Extraction

FSC- Fuido supercrítico

SCG- spent coffee ground (borra de café)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Imagens dos grãos de café verde das qualidades Robusta e Arábica	16
Figura 2 - Consumo mundial de café - 2012 a 2015 (em milhões de sacas).....	17
Figura 3- Evolução do consumo interno de café no Brasil	18
Figura 4- Fluxograma do processo de produção de café solúvel.....	18
Figura 5- Produtos do processo de produção de café solúvel	25
Figura 6- Borra de café solúvel	26
Figura 7- Diagrama de fases de pressão-temperatura do CO ₂	30
Figura 8- Equação geral de um triacilglicerídeo	32
Figura 9- Esquema de instrumento GC-MS.....	34
Figura 10- Fluxograma das etapas da pesquisa	35
Figura 11 - Extrator de Lipídios Soxtec	37
Figura 12 – Desenho esquemático do equipamento experimental de alta pressão utilizado	38
Figura 13 - Módulo do extrator de alta pressão	38
Figura 14 - Calibração a 50 bar e 100 bar, respectivamente.....	39
Figura 15 - Curvas cinéticas experimentais para obtenção de lipídios.....	43
Figura 16 - Cromatograma via catálise básica da borra de café Robusta	46
Figura 17 - Cromatograma via catálise ácida da borra de café Robusta	46
Figura 18 - Cromatograma via catálise básica da borra de café Robusta	48
Figura 19 - Cromatograma via catálise ácida da borra de café Robusta.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Consumo de Café no Brasil – 2010 - 2015	19
Tabela 2 – Composição química do café verde	22
Tabela 3 – Composição lipídica dos cafés cru e torrado	23
Tabela 4 - Autores e estudos realizados a partir da borra de café	26
Tabela 5 - Composição da borra de café em %.....	28
Tabela 6 - Propriedades físicas da fase gasosa, líquida e supercrítica (FSC)	31
Tabela 7 - Fatores utilizados na extração.....	40
Tabela 8 - Rendimento de lipídios totais do café Robusta por Soxtec	42
Tabela 9 - Rendimento de lipídios totais do café Arábica por Soxtec	42
Tabela 10 - Rendimento da extração de lipídios totais da borra café Robusta por Meio Pressurizado	44
Tabela 11 - Comparativo entre dois métodos de extração da qualidade Robusta	44
Tabela 12 - Caracterização da fração lipídica via extrator Soxtec em % de área	45
Tabela 13 - Caracterização da fração lipídica da extração por Meio Pressurizado em % de área	47
Tabela 14 - Fração lipídica obtida neste trabalho por Meio Pressurizado e dados da literatura utilizando SFE.....	49

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL.....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1	CAFÉ: PRODUÇÃO E CONSUMO	16
3.2	APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS: UMA PROPOSTA NA CONVERGÊNCIA DA PROBLEMÁTICA AMBIENTAL.....	20
3.3	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CAFÉ.....	21
3.4	PROCESSAMENTO DE CAFÉ SOLUVEL.....	23
3.5	BORRA DO CAFÉ: COMPOSIÇÃO, EXTRAÇÃO E POSSÍVEIS UTILIZAÇÕES.....	25
3.6	METODOLOGIAS DE EXTRAÇÃO DA COMPOSIÇÃO LIPÍDICA DA BORRA..	29
3.6.1	Extração Soxhlet	29
3.6.2	Extração utilizando fluídos pressurizados	30
3.7	METODOLOGIA DE ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO LIPÍDICA	31
3.7.1	Reação de transesterificação	31
3.7.2	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC/MS).....	33
4	MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1	ETAPAS DA PESQUISA.....	35
4.1.1	Obtenção das amostras	36
4.1.2	Extrações por soxtec utilizando éter de petróleo	36
4.2	EXTRAÇÃO POR MEIO PRESSURISADO UTILIZANDO ETANOL.....	37
4.2.1	Equipamento Experimental	37
4.2.2	Calibração da Bomba	38
4.2.3	Extrações do óleo em meio pressurizado.....	39
4.3	TRANSESTERIFICAÇÃO	40
4.3.1	Catálise básica	40
4.3.2	Catálise ácida.....	41

4.4 ANÁLISE EM CROMATÓGRAFO GASOSO COM ESPECTROMETRIA DE MASSAS (GC-MS)	41
SUMÁRIO	
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 RENDIMENTOS DE LIPÍDIOS TOTAIS	42
5.2 CINÉTICA DE EXTRAÇÃO E RENDIMENTO POR MEIO PRESSURIZADO	43
5.3 CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO LIPÍDICA POR GC-MS DAS BORRAS DE CAFÉ ARÁBICA E ROBUSTA POR SOXTEC	45
5.4 CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO LIPÍDICA POR GC-MS DA BORRA DE CAFÉ ROBUSTA EXTRAÍDA EM MEIO PRESSURIZADO	47
6 CONCLUSÃO	50
REFERÊNCIAS	52

1 INTRODUÇÃO

Em tempos de sustentabilidade, uma das maiores preocupações da humanidade é a destinação dos resíduos oriundos do processo de transformação industrial. A partir desta demanda por práticas sustentáveis, o tema do presente trabalho é o aproveitamento de resíduos e as potencialidades de uso do óleo presente na borra de café solúvel. Diante de uma problemática, onde nas indústrias de café solúvel ocorre o acúmulo de grande quantidade de borra resultante do processo de transformação do grão em produtos industrializados, o reaproveitamento deste resíduo agrega valor comercial e minimiza o impacto ambiental causado por ele. A fração lipídica da borra é subutilizada quando esta é descartada na terra ou reaproveitada somente como combustível para as caldeiras geradoras de vapor que alimentam o próprio processo de produção (SANTOS, 2010).

Freitas, Monteiro e Lago (2000) explicitam que o processo de industrialização do café solúvel gera um volume considerável de resíduos (borra). “Em média, para cada tonelada de café obtém-se 480 kg da borra. Enquanto o café solúvel possui 0,1% de lipídios, em base seca, a borra possui cerca de 20% de óleo”.

Tendo em vista a necessidade de desenvolver ações com vistas a obter um melhor aproveitamento deste tipo de resíduo, entende-se que a extração do óleo representa uma alternativa não apenas ambiental, mas econômica, na medida em que se pode agregar valor a este produto por meio de um processo de média complexidade.

A borra resultante da produção de café solúvel apresenta em sua composição substâncias de interesse alimentício e industrial como lipídios, proteínas e fibras, com um alto valor comercial. Estas substâncias são desperdiçadas quando a borra é descartada no meio ambiente, ou usada como combustível para as caldeiras geradoras de vapor que alimentam o próprio processo de produção. Na produção de café solúvel, a maior parte do óleo de café fica retida na borra, a partir da qual pode ser recuperado (KONDAMUDI et al., 2008).

É relatada na literatura uma série de usos distintos para a borra de café (*Spent Coffee Ground* - SCG). Campo-Vega et al. (2015) acrescentam que a borra de café contém grandes quantidades de compostos orgânicos que justificam a sua

valorização. Assim, já foi investigada para a viabilidade produção de biodiesel (CAETANO, SILVA e MATA, 2012), como fonte de açúcares (MUSSATTO et al, 2011), precursor para a produção de carvão ativado (KANTE et al., 2012) e como adsorventes para a remoção de íons metálicos (FIOL, ESCUDERO; VILLAESCUSA, 2008).

São ainda relatadas experiências com fertilizantes para jardinagem (KASONGO *et al.*, 2011), além de meios de cultura para produção de cogumelos (FAN; SOCCOL, 2005).

Variados métodos de extrações tem sido estudado como: extração convencional por soxhlet utilizando solventes orgânicos e por fluídos supercríticos, utilizando CO₂ e co-solventes, no intuito de elevar o rendimento do processo e a quantidade de óleo extraído. A adequação da metodologia de extração da fração lipídica da borra de café assume especial importância, na obtenção de resultados mais favoráveis que possam ser empregados na indústria, tendo em vista o reaproveitamento deste resíduo, amenizando assim um problema ambiental gerado pelo acúmulo do mesmo.

A relevância deste estudo confirma-se pela escassez de pesquisas na obtenção do óleo de borra de café utilizando a extração em meio pressurizado com a utilização de etanol como solvente. Assim, espera-se contribuir para ampliar as possibilidades de análise sob esta perspectiva.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho consiste em extrair e caracterizar a fração lipídica da borra de café, tendo em vista a importância do aproveitamento de resíduos e suas potencialidades.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Estimar a eficiência das metodologias de extração usadas, com base nos rendimentos e nos constituintes lipídicos;
- b) Caracterizar a composição da fração lipídica extraída da borra de café, por meio de cromatografia gasosa (GCMS);
- c) Avaliar as potencialidades das metodologias de extração do óleo da borra de café, de forma econômica e ambiental, como mecanismo para determinação da técnica mais viável a ser implementada em processos industriais.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CAFÉ: PRODUÇÃO E CONSUMO

O café é um produto agrícola largamente produzido no Brasil, sendo também reconhecido como a segunda commodity mais negociada no mundo, atrás do petróleo (SOARES et al., 2014).

Dentre mais de 100 espécies de café existentes, *Coffea Arábica* e *Coffea Canephora* (Robusta) respondem por quase todo o café produzido e comercializado no mundo (Figura 1). O café Arábica representa mais de 60% da produção mundial, sendo cultivado em regiões mais frias, geralmente em regiões com altitudes superiores a 500 metros, e destinado à produção de cafés mais finos, com melhor aroma e sabor. Por sua vez, o café Robusta responde por aproximadamente 40% da produção mundial, sendo adaptado a regiões mais quentes e a altitudes inferiores a 500 metros, origina uma bebida neutra, sendo utilizado em larga escala na produção de café solúvel e nas misturas com café Arábica (CONAB, 2015).

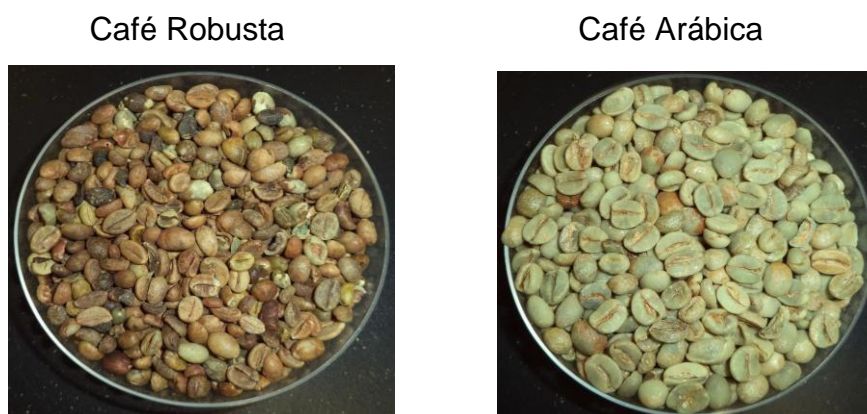


Figura 1- Imagens dos grãos de café verde das qualidades Robusta e Arábica

Fonte: O autor, 2016

O café é uma das mais populares bebidas ao redor do mundo e o mercado mundial deste produto vem se expandindo em grande escala (MUSSATO et al., 2011)

Dentre os países importadores de café, os Estados Unidos consumiram em 2012, conforme Wuerges (2015), 22,2 milhões de sacas de 60 Kg de café, perfazendo 15,7% do consumo mundial. Em segunda posição, situa-se a Alemanha,

com 9,5 milhões de sacas ao ano, seguida pelo Japão, com 6,5 milhões, França, com 5,4 milhões e a Itália, com 5,2 milhões de sacas por ano.

Quanto ao consumo entre os países exportadores, o Brasil situa-se em primeiro plano, com 46,4% do consumo interno, também conforme dados de 2012, de todos os países exportadores. Em percentuais bem inferiores, mas que expressam o potencial de crescimento que o setor pode apresentar, são mencionados a Indonésia (8,2%), a Etiópia (7,8%), México (5,4%), Filipinas (5%), Índia (4,4%), Venezuela (3,8%), Vietnã (3,6%) (WUERGES, 2015).

Dados mais recentes divulgados pela Organização Internacional do Café (OIC) apontam que o número estimado de sacas de 60 kg consumidos em escala global no ano de 2015 foi de 152,2 milhões, o que representa uma taxa média de crescimento anual no consumo mundial de café desde 2011 em torno de 2,0% (OIC, 2015).

A Figura 2 apresenta um consumo mundial de café, segundo OIC (2015), onde observa-se na faixa inferior nos países exportadores de café houve um crescimento pouco expressivo no período compreendido entre 2012 e 2015. Já no que diz respeito aos países importadores de café, representados na parte superior das colunas, o crescimento foi maior, uma vez que em 2012 o consumo foi de 98,7 milhões de sacas de 60 kg de café, enquanto em 2015 estes valores atingiram os 104,6 milhões.



Figura 2 - Consumo mundial de café - 2012 a 2015 (em milhões de sacas)
Fonte: IOC, 2015

Pode-se relacionar este aumento no consumo dos países importadores de café a uma maior inserção do café solúvel no mercado mundial. Convém salientar, conforme informações da ABIC (2015), que o Brasil é o maior exportador mundial de café solúvel, considerado um produto prático comparado aos cafés torrados e moídos.

Dados recentes da Associação Brasileira da Indústria de Café Solúvel (ABICS), pesquisadores apontam que o aumento de consumo de café vem ocorrendo em virtude do aumento de consumo de café solúvel em mercados até então não explorados. O consumo interno de café solúvel encontra-se em franca expansão, e este aumento de demanda deve-se à crescente preferência por misturas para o preparo de bebidas à base de café, tais como cappuccinos, e a proliferação de *vending machines* em estabelecimento do segmento de alimentação. No mercado internacional, a demanda se mantém, visto que em 2015, cerca de 52% do consumo mundial ocorreu sob a forma de café solúvel (ABICS, 2016).

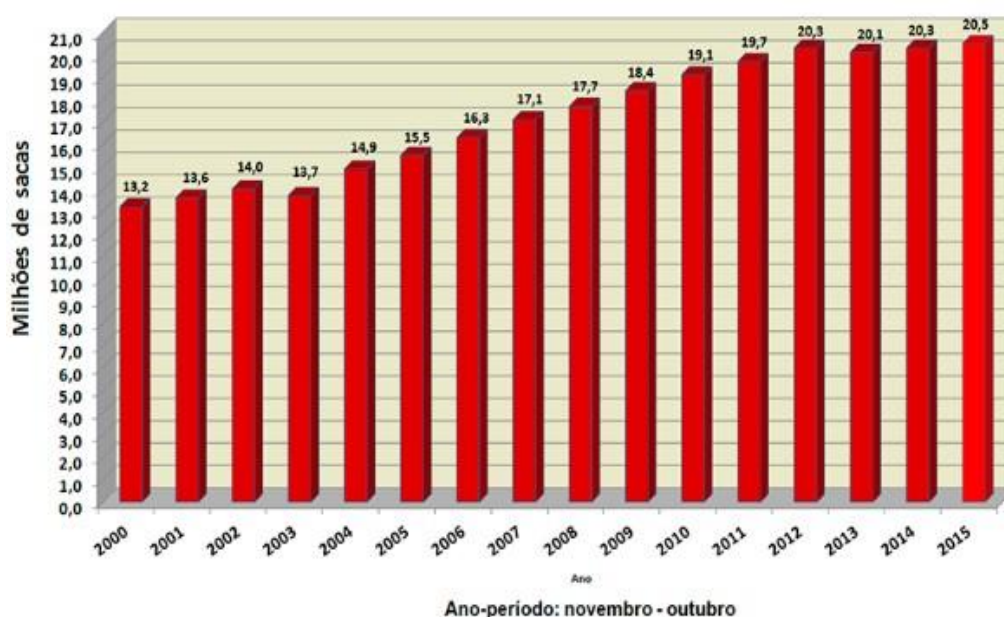


Figura 3- Evolução do consumo interno de café no Brasil

Fonte: ABIC, 2015

Conforme se pode observar pela visualização dos dados contidos na Figura 3, o consumo interno de café no Brasil vem apresentando uma evolução crescente desde o ano 2000, com pequeno decréscimo nos anos de 2013 e 2014 e retomada do crescimento em 2015. Uma observação mais atenta comprova que em 2000

eram consumidas no Brasil 13,2 milhões de sacas de 60 kg de café e em 2015 passou para 20,5 milhões, sinalizando um aumento de 7,3 milhões de sacas no período.

Na Tabela 1 subsequente, a análise sobre o consumo de café no Brasil, no ano 2010 a 2015, correspondente ao período de novembro a outubro, incluindo as categorias de café torrado/moído e solúvel.

Tabela 1 - Consumo de Café no Brasil – 2010 - 2015

Ano	Torrado e Moído	Total Inclusive Solúvel (milhões de sacas 60Kg)
2010	18,1	19,1
2011	18,6	19,7
2012	19,2	20,3
2013	19,0	20,1
2014	19,2	20,3
2015	19,4	20,5

Fonte: adaptado ABIC, 2015

Considerando-se o consumo do país, em milhões de sacas, pode-se observar também um crescimento contínuo, sendo possível detectar que o café solúvel acompanha este crescimento.

No ano de 2015, o consumo de grãos de café para a produção de café solúvel foi de 1,1 milhão de sacas de 60 kg, que levou à geração de mais de 39 milhões de toneladas de borra úmida de café, considerando-se que o processamento de uma tonelada de café verde gera aproximadamente 650 Kg de borra.

3.2 APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS: UMA PROPOSTA NA CONVERGÊNCIA DA PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

Nas últimas décadas, têm sido recorrentes as discussões sobre a necessidade de prover soluções para o preocupante processo de degradação ambiental que ameaça até mesmo a sobrevivência desta e de futuras gerações.

A este respeito, Barbieri (2007) salienta que os problemas ambientais ocorrem pelo uso desordenado do meio ambiente para a obtenção dos recursos necessários para produzir os bens e serviços. Este mesmo autor pondera que o aumento da escala de produção representa um importante fator que estimula a exploração dos recursos naturais e eleva a quantidade de resíduos. Estas questões, conflitivas não apenas nas grandes, mas nas médias e pequenas cidades, afetam a qualidade de vida da população, na medida em que representam uma grave ameaça à própria condição de sobrevivência da espécie humana.

Na indústria de alimentos, esta preocupação revela-se um paradoxo, pois na medida em que se pretende produzir meios de subsistência, o processo produtivo gera resíduos que, sem a adequada gestão, podem prejudicar o meio ambiente e, conseqüentemente, os seres vivos.

Tendo em vista esta situação, Leite e Pawlowsky (2005) sugerem que o uso das técnicas de minimização de resíduos pode contribuir de forma positiva na melhoria do processo de produção de alimentos. Tais alternativas, além de contribuírem para a redução de gastos com matérias-primas, tratamento e disposição de resíduos, atendem as novas tendências de produção, cujo fator central é o respeito ao meio ambiente.

Para Mazzer e Cavalcanti (2004), em um mercado globalizado, competitivo, consumidores, cada vez mais exigentes e alicerçado por uma legislação comprometida com os anseios sociais futuristas, a gestão ambiental passou a ter caráter marcante e decisivo na escolha de produtos. Empresas tecnológica e culturalmente habilitadas no efetivo controle dos seus processos apresentam seus custos reduzidos, uma vez que consomem menos matéria-prima e insumos, geram menos subprodutos, reutilizam, reciclam, lucram com seus resíduos e gastam menos com o manejo e controle da poluição e recuperação ambiental. As empresas ganham competitividade, por meio da gestão ambiental, tanto para a sua sobrevivência no mercado internacional, quanto para controle dos aspectos

ambientais, garantindo a sustentabilidade do processo de desenvolvimento e, conseqüentemente, a melhoria da qualidade ambiental e de vida da população.

Na indústria de café solúvel, a destinação dos resíduos reveste-se de peculiaridades, na medida em que a borra resultante do processo de extração representa um volume muito alto que nem sempre é absorvido, podendo ocasionar danos ambientais caso não sejam adotadas medidas que visem seu aproveitamento.

3.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CAFÉ

A fração lipídica presente no café contém cerca de 10 a 15% de ácidos graxos saturados e insaturados, elevando-a à condição de fonte alternativa de triglicerídeos. Os óleos essenciais são extraídos da borra de café por meio da utilização de solvente (SANTOS, 2010).

Dentre os ácidos encontrados no café, os principais são os ácidos clorogênicos e os ácidos quínico, málico, cítrico e fosfórico. Quanto à quantidade de ácidos clorogênicos nos grãos de cafés crus, existe uma variação de 4,0 a 9,0 %, em base seca, para café arábica e de 6,0 a 12,3 % para café robusta, dependendo da técnica utilizada para a determinação dos mesmos (CLIFFORD, 1985; BALZER, 2001 *apud* CAMARGOS, 2005).

Uma vez que o estudo realizado nesta dissertação foi conduzido com duas espécies de café (Arábica e robusta), na Tabela 2 é apresentada a comparação entre os componentes destas duas espécies de grão. Os valores apresentados na tabela encontram-se expressos em percentual de base seca.

Tabela 2 – Composição química do café verde

COMPONENTES	CAFÉ ARÁBICA	CAFÉ ROBUSTA
Carboidratos solúveis	9 – 12,5	6 -11,5
Monossacarídeos		0,2 – 0,5
Oligossacarídeos	6 – 9	3 – 7
Polissacarídeos		3 – 4
Polissacarídeos Insolúveis	46 – 53	34 – 44
Hemicelulose	5 – 10	3 – 4
Celulose, β (1-4) manano	41 – 43	32 - 40
Ácidos voláteis		0,1
Ácidos alifáticos não voláteis	2 – 2,9	1,33 – 2,2
Ácido clorogênico	6,7 – 9,2	7,1 – 12,1
Lignina		1 – 3
Lipídios	15 – 18	8 – 12
Óleo		7,7 – 17,7
Compostos nitrogenados		11 – 15
Amino ácidos livres		0,2 – 0,8
Proteínas		8,5 – 12
Cafeína	0,8 – 1,4	1,7 – 4,0
Trigonelina	0,6 – 1,2	0,3 – 0,9
Minerais		3 – 5,4

Fonte: MUSSATO *et al.*, 2011, *apud* MORALES, 2014, p. 19

Denota-se que as espécies em questão apresentam composição análoga em relação a monossacarídeos, polissacarídeos, ácidos voláteis, lignina, óleo, compostos nitrogenados, aminoácidos livres, proteínas e minerais. Contudo, diferem na composição química no que se refere à quantidade de carboidratos solúveis, oligossacarídeos, polissacarídeos insolúveis, hemicelulose, Celulose, β (1-4) manano. Merece atenção o fato de que os lipídios e trigonelina são maiores no café arábica, enquanto que as quantidades de ácido clorogênicos e cafeína são maiores no robusta (MUSSATO *et al.*, 2011).

Buscou-se, por meio dos dados expressos na Tabela 3, apresentar a composição lipídica dos grãos de café cru e verde, sem atentar para a espécie.

Tabela 3 – Composição lipídica dos cafés cru e torrado

	Palmítico	Esteárico	Oléico	Linoléico	Linolênico
Café cru	34%	9%	10%	41%	1%
Café Torrado	35%	9%	10%	40%	1%

Fonte: Adaptado de Turatti, 2001

Observa-se que as maiores percentagens de ácidos encontrados nas duas formas de apresentação dos grãos de café referem-se ao ácido palmítico e linoleico, não tendo sido constatadas variações expressivas entre os dois tipos (TURATTI, 2001).

O óleo de café, obtido industrialmente por prensagem, apresenta em sua composição química os esteróis, cujas propriedades cosméticas são a retenção de umidade, penetração na pele e aderência, o que justifica sua utilização em cremes. No ramo alimentício, o óleo do café é o principal componente para a fabricação de balas, realçador do sabor de café solúvel, café gelado e produtos de confeitaria, dentre outros (TURATTI, 2001)

3.4 PROCESSAMENTO DE CAFÉ SOLUVEL

A indústria brasileira de café solúvel representa um importante elo na cadeia de suprimentos do café, uma vez que mais de três milhões de sacas com 60 Kg de café verde são consumidas pela indústria anualmente.

Na indústria de café solúvel, para cada tonelada de café verde processada, são gerados 650 Kg de borra; para cada Kg de café solúvel produzido, são gerados 2 Kg de borra, com valores entre 60 a 70% de umidade. É importante salientar que os resíduos produzidos em escalas menores, em residências, bares, restaurantes ou cafeterias, não têm sido contabilizados (VEGRO; CARVALHO, 2006). Uma grande quantidade de resíduos é gerada anualmente na produção de café solúvel, exigindo das indústrias o desenvolvimento de um plano de gestão de resíduos de acordo com a legislação vigente (PUJOL et al., 2013).

A Figura 4 apresenta o fluxograma das etapas do processo de produção do café solúvel.

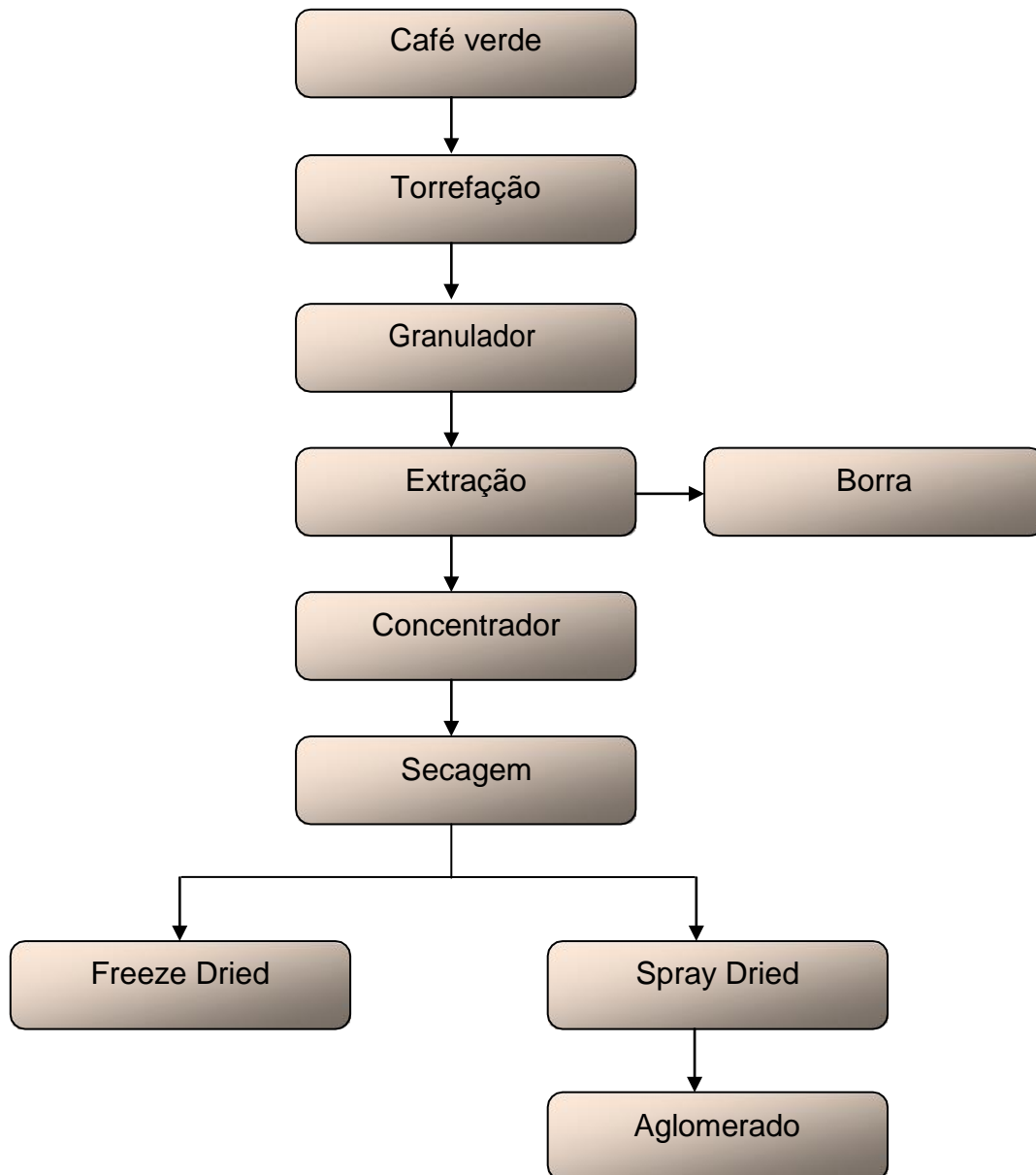


Figura 4 - Fluxograma do processo de produção de café solúvel

Fonte: O autor, 2016

O processo de produção do café solúvel tem início com a torrefação do café verde, seguida pela granulação, cujo objetivo é aumentar a superfície de contato para obtenção de melhor rendimento em sólidos solúveis durante a etapa de extração. Após esta etapa, o extrato de café obtido é concentrado e retira-se a borra. Feita esta separação, o extrato segue para a secagem, que é diferenciada conforme o tipo de produto, discriminados na Figura 5.



Figura 5 – Produtos do processo de produção de café solúvel
Fonte: O autor, 2016

O processo de secagem *freeze dried* produz o café solúvel liofilizado, durante um processo de sublimação em câmaras de alto vácuo, tornando o sabor e o aroma mais encorpados, com uma qualidade superior. Quanto ao processo *spray dried*, consiste na pulverização do produto em uma câmara de secagem em corrente de ar quente, dando origem ao café solúvel em pó. O aglomerado deriva do café solúvel em pó, o qual é umedecido para a obtenção de partículas maiores.

3.5 BORRA DO CAFÉ: COMPOSIÇÃO, EXTRAÇÃO E POSSÍVEIS UTILIZAÇÕES

Assim como a casca de café, a borra (Figura 6) contém cafeína, taninos e polifenóis, porém em menor quantidade. A presença desses compostos a torna um resíduo indesejado à natureza, limitando seu uso à produção de combustíveis, em substituição e/ou adição à lenha (VEGRO; CARVALHO, 2006).



Figura 6 - Borra de café solúvel
Fonte: O autor, 2016

Os resíduos de café contém grandes quantidades de compostos orgânicos (ácidos graxos, lignina, celulose, hemicelulose e outros polissacarídeos) que justificam a sua valorização. A Tabela 4 apresenta alguns autores e as pesquisas realizadas a partir da borra de café.

Tabela 4 - Autores e estudos realizados a partir da borra de café

Autores	Estudos realizados
Fan e Soccol (2005)	Estudos do potencial nutritivo o crescimento de cogumelos
FIOL e VILLAESCUSA (2008)	Adsorvente para remoção de íons metálicos
Andrade et al. (2012)	Avaliam este resíduo como um potencial antioxidante.
Bravo et al. (2012)	Compostos bioativos hidrofílicos
KANTE, K. <i>et al.</i> (2012)	Precursor para produção de carvão ativado
Caetano et al., 2012	Utilização do óleo extraído da borra de café para a produção de biodiesel

Fonte: O autor, 2016

Campo-Vega et al. (2015) referem que a borra de café contém grandes quantidades de compostos orgânicos, lipídios, aminoácidos, polifenóis e polissacarídeos.

Toda (2016) ressaltam a geração mundial de cerca de 5.817.500 toneladas de borra de café por ano. Esclarecem que o teor de óleo na borra é de 10-15% de sua massa seca, conforme a origem do grão e do método de extração utilizado.

Couto et al. (2009) estudaram a extração com fluido supercrítico de lipídios a partir de borra de café, no intuito de avaliar a viabilidade do uso de dióxido de carbono supercrítico com ou sem um co-solvente. As melhores condições de extração em termos de rendimento de óleo foram realizadas em condições de pressão e temperatura mais elevadas e com a utilização do etanol como co-solvente. Um rendimento máximo de 15% de óleo extraído da borra. Os principais compostos presentes nos extratos de óleo foram o ácido linoleico e ácido palmítico, com uma percentagem média de 35% em peso de cada um. Os achados dos autores permitiram concluir que uma possível aplicação comercial do processo requer uma quantidade maior de testes da aplicabilidade apropriada de lipídios a partir de substratos contendo óleo.

Andrade et al. (2012) descreveram a composição química e atividade antioxidante da borra e dos extratos da casca de café, obtidos por extração com fluido supercrítico com CO₂ e com CO₂ e co-solvente. Ao comparar os diferentes métodos de extração, para além da estimativa do rendimento do processo, ele também é necessário para estimar o potencial antioxidante do produto (Extrato) por procedimentos diversos e também avaliar a química composição dos extratos. Soxhlet e ultrassom apresentaram maior processo rendimento quando se utiliza etanol como solvente.

Ahangari e Sargolzaei (2012) estabeleceram interessante comparação entre diferentes métodos de extração de lipídios a partir de borra de café: Soxhlet, irradiação de microondas e ultrassom, usando hexano e éter de petróleo como solvente. Além disso, utilizaram o fluido supercrítico com CO₂ sob condições diferentes de extração. Foram encontradas diferenças significativas no rendimento de extração, quando utilizados solventes orgânicos. Por outro lado, diferentes condições de extração resultaram em diferentes rendimentos de extração. O aumento na pressão e volume resultou num aumento o rendimento da extração, enquanto a elevação da temperatura do fluído supercrítico levou à diminuição do rendimento de extração. Não foram observadas diferenças significativas nas composições de ácidos graxos dos óleos extraídos com solventes orgânicos. No entanto, as composições de ácidos gordos dos óleos extraídos sob diferentes

condições dos supercríticos mostraram significativas diferenças entre os vários ácidos graxos.

Fan e Soccol (2005) realizaram estudos do potencial nutritivo de diferentes resíduos provenientes do processamento do café solúvel, como a casca, a polpa e a borra. Estes resíduos possuem elevado valor nutritivo para o crescimento de cogumelos, mas foi sugerida pelos autores a remoção de algumas substâncias que podem interferir nesse processo.

Tabela 5 - Composição da borra de café em %

Componente	Borra de Café
Proteína	10,3 - 12,2
Lipídios	15,2 - 19,09
Celulose	13,2 - 18,4
Cinzas	4,5 - 6,3
Extratos Não-Nitrogenados	41,0 - 49,08
Taninos	1,2 - 1,5
Cafeína	0,02 - 0,08

Fonte: Adaptado de Fan e Soccol (2005)

Conforme resultados expressos na tabela 5, a borra de café apresentou cerca de 10 a 12% de proteínas, 15 a 17% de lipídios, 13 a 18% de celulose, 41 a 49% de extrato não nitrogenado, dependendo das espécies de café utilizadas no processo de produção de café solúvel. Acrescentam ainda que 75% do total de lipídios são triagliceróis, 18% ésteres diterpênicos, 1,4 a 3,4 ésteres de esteróis, 1,5% de esteróis livres, 0,1 a 1,2 % de diterpenos livres, vestígios de fosfatídios e 0,3 a 0,7% são tocofenóis (FAN e SOCCOL, 2005)

Toda (2016) encontrou resultados que o óleo contido na borra de café, quando extraído por meio de metodologia adequada, pode se tornar uma matéria-prima na indústria de alimentos, deixando de ser considerado apenas um resíduo.

Por sua vez, Acevedo et al. (2013) comprovaram que os principais ácidos graxos presentes no óleo extraído da borra de café industrial pelo método de extração a quente são o ácido palmítico (32,45%) e ácido linoleico (45,04%).

Tendo em vista os estudos apresentados e os resultados discutidos por diferentes autores, comprovou-se que a borra de café, em especial aquela

proveniente da indústria, pode ser reaproveitada em diferentes segmentos. Este trabalho procura ratificar a viabilidade do uso do óleo da borra de café solúvel a partir da extração por meio pressurizado, com utilização do etanol como solvente mais adequado, dada sua baixa toxicidade.

3.6 METODOLOGIAS DE EXTRAÇÃO DA COMPOSIÇÃO LIPÍDICA DA BORRA

3.6.1 Extração Soxhlet

Turatti (2001) explica que o óleo do café pode ser extraído por extração por solvente ou por prensagem, podendo este óleo também ser utilizado em produtos alimentícios variados. O conteúdo de óleo de plantas é determinado por extração Soxhlet com a utilização de solvente orgânico, que é evaporado ou recuperado, restando apenas o óleo a ser pesado.

A extração convencional em Soxhlet apresenta diversas vantagens: a amostra entra em contato com o solvente de extração repetidas vezes, havendo sua constante renovação, o que facilita o equilíbrio da transferência. Além disso, o sistema de extração é mantido em uma temperatura relativamente alta, o que pode contribuir para a extração dos compostos que se encontram nos poros da matriz sólida simultaneamente, devido ao baixo custo do equipamento. Como desvantagens, podem ser mencionadas a alta toxicidade e origem fóssil dos solventes hexano e éter de petróleo utilizados para extração a quente (CASTRO; PRIEGO-CAPOTE, 2010).

Existe um equipamento mais avançado para extração a quente – Soxtec – cuja vantagem em relação ao método convencional por Soxhlet é o fato de operar em sistema fechado, promovendo uma maior recuperação de solventes e a redução do tempo necessário para a extração (AOAC, 2006).

362 Extração utilizando fluídos pressurizados

A diminuição do uso de solventes orgânicos é uma tendência mundial e uma alternativa é a tecnologia de fluido supercrítico (SAMORÌ, 2006) ou subcrítico tem sido largamente utilizado. O ponto crítico de um fluido marca o término da coexistência da curva de equilíbrio de líquido-vapor. Um fluido é dito supercrítico quando sua temperatura e pressão excedem à sua temperatura crítica (T_c) e à sua pressão crítica (P_c).

Processos em meio supercrítico comumente se utilizam de CO_2 , pela sua baixa temperatura e pressão crítica (304,2 K e 7,4 MPa) conforme representada na Figura 7 (CARRILHO; TAVARES; LANÇAS, 2001). Para fluidos altas condicoes criticas como água (647,3 K, 22,0 MPa), etanol (514,3 e 6,1 MPa) processos em meio subcrítico sao os mais utilizados (LANÇAS, 2001; MAUL *et al.*, 1996)

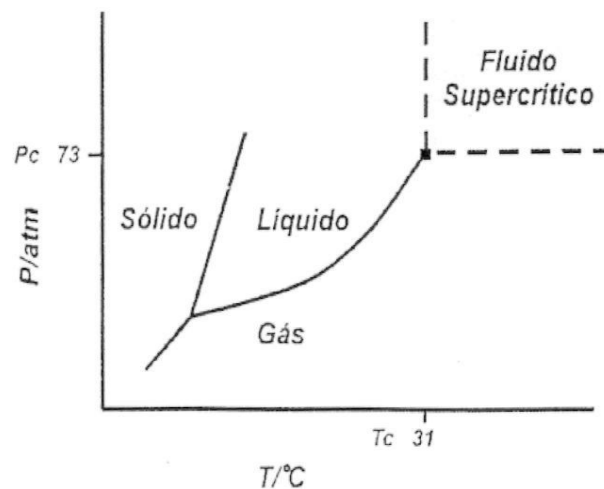


Figura 7 - Diagrama de fases de pressão-temperatura do CO_2 .
Fonte: (CARRILHO, TAVARES e LANÇAS, 2001)

Meios pressurizados são interessantes para extração, visto que a partir do ponto crítico apenas uma única fase é encontrada, a supercrítica, propiciando uma melhor dissolução, que favorece uma alta capacidade de extração. As propriedades relevantes para fenômenos de transferência de massa em relação a fase do solvente podem ser visualizadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades físicas da fase gasosa, líquida e supercrítica (FSC)

Propriedade	Unidade	Gás	Líquido	FSC
Densidade	g/mL	10^{-4} a 10^{-3}	1	0,2 / 0,9
Difusividade	cm ² /s	10^{-2} a 1	$<10^{-5}$	10^{-4} / 10^{-3}
Viscosidade	P	$\approx 10^{-4}$	10/fev	10^{-4} / 0^{-3}

Fonte: CARRILHO, TAVARES e LANÇAS, 2001

Nas vizinhanças do ponto crítico, a solubilidade e a densidade do soluto no meio reacional depende fortemente da pressão e da temperatura, proporcionando uma fácil variação nestas propriedades, apenas pela alteração da temperatura e da pressão (SAVAGE et al., 1995).

A extração em meio supercrítico (SFE, do inglês *supercritical fluid extraction*) ou mesmo em meio pressurizado vem sendo utilizado em diversas áreas e algumas das motivações de seu emprego remetem ao fato de o solvente ser não tóxico, barato, relativamente inerte, não inflamável, gerando uma melhor qualidade do produto extraído. (RIERA et al., 2004).

As principais vantagens deste método são: a possibilidade de processamento de materiais a baixas temperaturas evitando a degradação térmica de compostos de interesse, fácil recuperação do solvente, obtenção de produtos com alto grau de pureza, rapidez no processamento dos materiais, diminuição dos gastos com energia térmica e fato de não trazer impacto negativo ao meio ambiente (SERRA et al., 2010; PENEDO, 2007; MAUL et al., 1996).

As substâncias em geral possuem temperaturas e pressões críticas diferentes, é importante a escolha de um fluido apropriado para aplicação no processo de SFE para obtenção de um melhor rendimento (RIERA et al., 2004).

3.7 METODOLOGIA DE ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO LIPÍDICA

3.7.1 Reação de transesterificação

Para a identificação do perfil da composição lipídica em cromatografia gasosa, faz-se necessário a realização da transesterificação, para a conversão em substâncias mais voláteis, para uma melhor separação dos compostos (LIMA e ABDALLA, 2002).

A transesterificação de óleos vegetais é caracterizada pela reação de um triacilglicerídeo com álcool de cadeia curta, na presença de catalisadores básico ou ácido forte com a finalidade de acelerar a reação e proporcionar um aumento na conversão dos ésteres, produzindo assim misturas de ésteres de ácidos graxos e glicerol, conforme apresentado na Figura 8. Para que uma transesterificação seja estequiometricamente completa, é necessária a proporção molar de 3:1 de álcool por triacilglicerídeo (GERIS *et al.*, 2007). O álcool metílico é o mais utilizado na reação de transesterificação, devido a sua maior facilidade de dissolver o catalisador básico e seu poder de reação com o triagliceróis (BARNWAL e SHARMA, 2005).



Figura 8 - Equação geral de transesterificação de um triacilglicerídeo
 Fonte: Geris *et al.*, 2007

3.7.1.1 Transesterificação por Catálise Básica

Na reação de transesterificação via catálise básica, o reagente mais utilizado é hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido potássio (KOH) em metanol (CETINKAYA e KARAOSMANOGLU, 2004). A realização da reação via catálise básica empregando estes reagentes, apresenta vantagem por serem rápidos e podem ser realizados em temperatura ambiente, por outro lado, quando utilizada em óleos com alta acidez ocorre a reação de saponificação, ou seja, a não conversão dos ácidos graxos livres em ésteres metílicos, o que torna uma desvantagem na reação (GUTNIKOV, 1995).

O emprego do hidróxido de sódio e hidróxido de potássio em concentrações similares vêm sendo amplamente utilizados devido ao seu baixo custo e facilidade

de preparo (XIE *et al.*, 2006). Segundo ZHENG *et al.*, (2006), quando o teor de ácidos graxos livres for superior a 1% recomenda-se o uso da catalise ácida para a reação de transesterificação de óleos vegetais.

3.7.1.2 Transesterificação por Catálise Ácida

Na transesterificação via catálise ácida, os catalisadores mais utilizados são o ácido sulfúrico, ácido clorídrico e os ácidos sulfônicos. A catalise ácida é mais lento que a reação por catalise básica, necessitando de condições mais elevada de temperatura (PINTO *et al.*, 2005).

Quando utilizada matéria prima com alta concentração de ácidos graxos livre, a alternativa mais viável é a transesterificação via catalise ácida, embora seja economicamente desvantajosa, ocorre a total conversão AGL (FREITAS, 2009).

Hartman e Lago (1973) empregam o método via catálise ácida através de duas etapas, saponificação e esterificação. A etapa de esterificação é realizada utilizando o reagente preparado da mistura de cloreto de amônio, ácido sulfúrico e metanol, com adição do cloreto de amônio, ocorre um aumento na eficiência do reagente, e uma diminuição dos efeitos drásticos.

3.7.2 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC/MS)

A cromatografia gasosa é uma das técnicas analíticas mais empregadas em análises quantitativas e qualitativas dos componentes de uma mistura. Os componentes presentes na amostra vaporizada são separados em consequência de sua partição entre a fase móvel gasosa e uma fase estacionária líquida ou sólida contida dentro da coluna (SKOOG *et al.*, 2006).

Pode-se classificar a cromatografia gasosa conforme o tipo de fase estacionária. Quando a fase estacionária é sólida, recebe o nome de gás-sólido; se a fase estacionária é líquida, recebe o nome de gás-líquido. (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

A cromatografia gás-sólido tem sua aplicação limitada em virtude da retenção semipermanente de moléculas polares ativa, o que permite a separação de

gases de baixa massa molecular, como os componentes do ar, sulfeto de hidrogênio, monóxido de carbono e óxido de nitrogênio, por outro lado, a cromatografia gás-líquido é amplamente usada em diversas áreas devido a sua capacidade de separar componentes de misturas complexas de forma relativamente rápida (SKOOG et al., 2006).

O emprego da espectrometria de massas é amplamente empregado nas descobertas das estruturas de compostos orgânicos, em virtude de sua associação através de interface com a cromatografia de gás, onde o espectrômetro de massa é usado como detector de alta sensibilidade e seletividade, no qual, permite e caracterização inequívoca dos compostos analisados, quando comparado a outros métodos cromatográficos, que necessitam de padrões para comparação via tempo de retenção, enquanto a espectrometria de massas determina os fragmentos iônicos da molécula de interesse e realiza uma comparação dos mesmos com um banco de dados. (SASSINE, 2002).

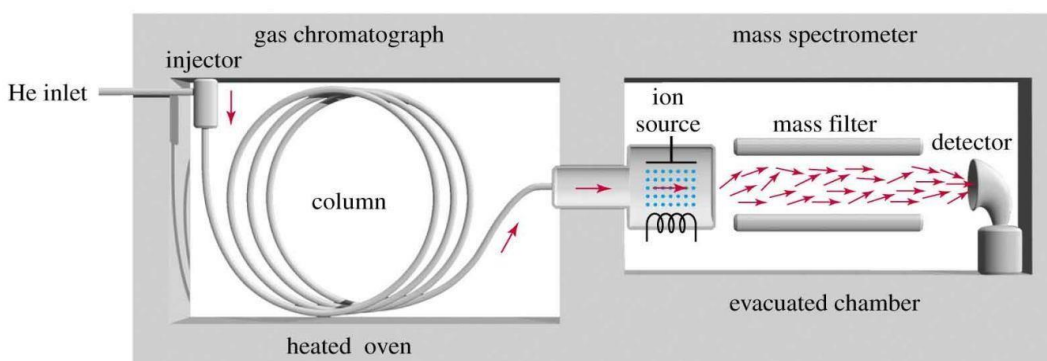


Figura 9 - Esquema de instrumento GC-MS
Fonte: <http://www.gridgit.com>, 2016

A Figura 9 representa um esquema de GC-MS típico capilar, onde o eluente passa pelo cromatógrafo gasoso e realiza a interação com a coluna capilar, em seguida entram no espectrômetro de massa, essas moléculas em forma de gás são ionizadas na fonte de íons e fragmentadas, analisadas no filtro de massas e posteriormente detectadas e registradas em um sistema de dados.

O sistema de varredura do espectrômetro ocorre rapidamente durante o período de análise cromatográfico, ou seja, a cada segundo um espectro é registrado (SKOOG et al., 2006).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 ETAPAS DA PESQUISA

A Figura 10 apresenta um fluxograma com as etapas realizadas na pesquisas etapas da pesquisa, que consiste na coleta da borra de café no processo industrial, em seguida a extração do óleo por duas metodologias, após a extração foi realizado a transesterificação utilizando duas vias (catálise ácida e catálise básica), para posteriormente realizar a caracterização por cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas.

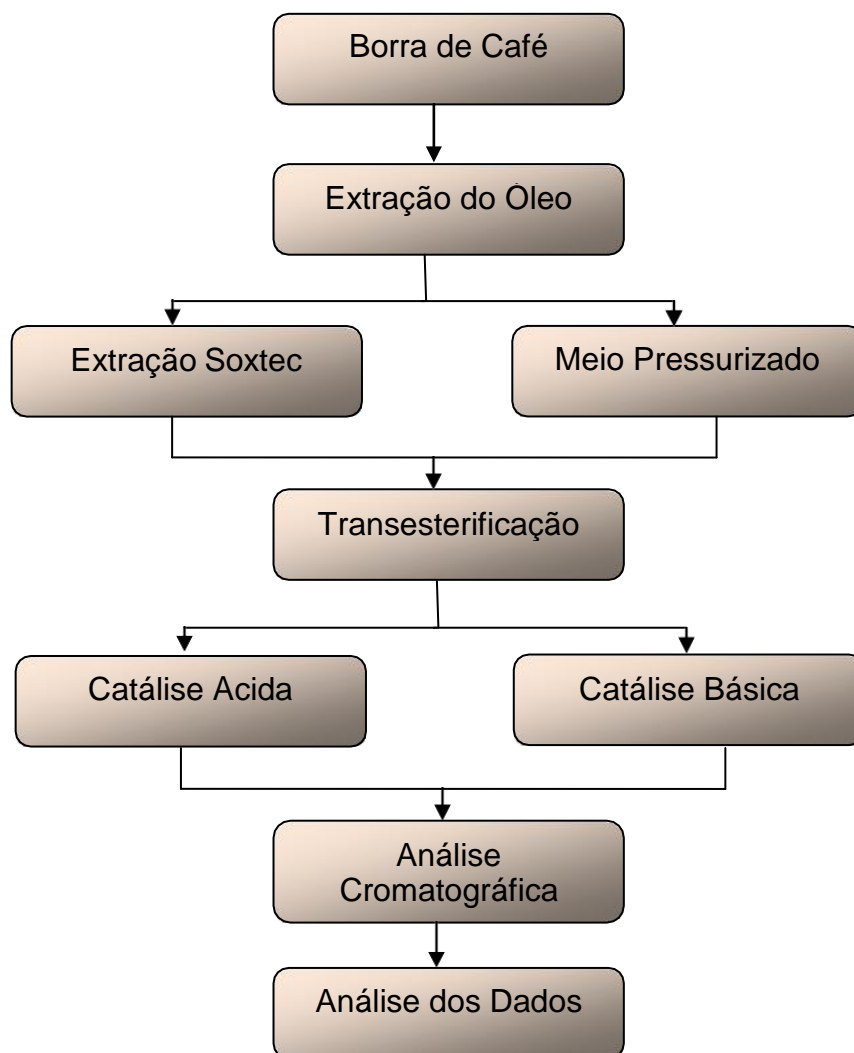


Figura 10 - Fluxograma das etapas da pesquisa

Fonte: O autor, 2016

4.1.1 Obtenção das amostras

As amostras de café verde, café torrado e borra de café, referentes a duas espécies de café - Arábica e Robusta - foram obtidas em uma indústria de café solúvel da região metropolitana de Londrina, PR. A borra de café coletada do processo industrial foi seca em estufa e armazenada em freezer, de forma a minimizar os processos de oxidação ao ar e contaminação por fungos. A quantidade de borra utilizada de cada espécie foi de aproximadamente 1 kg.

4.1.2 Extrações por soxtec utilizando éter de petróleo

Para determinação da porcentagem de lipídios totais, foram utilizadas aproximadamente 10 g de cada uma das amostras, e acondicionadas em cartuchos de celulose. Adicionou-se 100 mL de éter de petróleo P.A para extração, utilizou-se o Extrator Foss, análogo ao apresentado na Figura 11, operou-se em uma temperatura de 70 °C. Duas horas após a extração, a mistura óleo/éter de petróleo foi transferida para um evaporador rotatório (a 50 °C, sob vácuo de 400 mmHg). O solvente foi separado e os lipídios totais foram isolados e quantificados.

As análises foram realizadas em quintuplicatas, sendo o resultado expresso pela média \pm incerteza. A porcentagem de lipídios totais presente nas amostras foi calculada segundo a Equação (1)

$$\text{Rendimento (\% lipídios totais)} = \frac{\text{massa de óleo (g)}}{\text{massa de borra utilizada (g)}} * 100 \quad (1)$$



Figura 11 - Extrator de Lipídios Soxtec
Fonte: www.foss.com, 2016

4.2 EXTRAÇÃO POR MEIO PRESSURISADO UTILIZANDO ETANOL

4.2.1 Equipamento Experimental

A Figura 12 apresenta o desenho esquemático do equipamento experimental de alta pressão utilizado na extração lipídica da borra de café. Nesta figura o (1) representa o recipiente com o solvente a ser utilizado, seguido por uma (2) bomba do tipo seringa ou de HPLC, (3) válvula, (4) pré-aquecedor, (5) recipiente extrator, (6) e (7) são os controladores de temperatura do pré-aquecedor e do recipiente extrator respectivamente, (8) válvula, (9) condensador, (10) válvula do tipo “*back pressure*”, (11) medidor de pressão e por fim o (12) recipiente para coleta do material extraído.

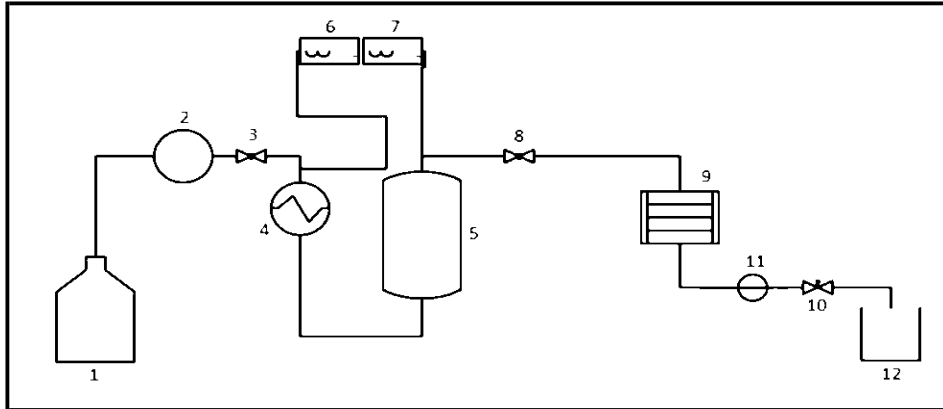


Figura 12 – Desenho esquemático do equipamento experimental de alta pressão utilizado

A Figura 13 apresenta o módulo extrator no qual foram realizadas as análises.



Figura 13 - Módulo do extrator de alta pressão
Fonte: O autor, 2016

422 Calibração da Bomba

A verificação da precisão da bomba utilizada foi realizada através de uma calibração, a fim de verificar se o volume de solvente solicitado na bomba era o mesmo coletado no fim do processo de acordo com a metodologia desenvolvida por Moya, 2014. Como o recipiente extrator estava vazio, a 25 °C tanto para o pré-

aquecedor quanto para o recipiente extrator e as válvulas 3 e 8 abertas, iniciou-se a passagem de etanol e com a válvula 10 (*back pressure*) a pressão do sistema foi ajustada. Os fluxos utilizados foram 0,5, 1,0 e 1,5 mL e as pressões de 50 e 100 bar. Assim que o iniciou o gotejamento do solvente o mesmo foi coletado em um recipiente de massa conhecida, e o conjunto foi pesado em uma balança analítica nos seguintes tempos: 1, 2, 4, 6, 8 e 10 minutos. O procedimento foi realizado em triplicata. O volume real foi calculado através da densidade e o volume medido experimentalmente (V_b). A Figura 14 apresenta gráfico, do volume solicitado na bomba (V_b) em função do volume real (V_r), foi construído utilizando o programa OriginPro 8.0.

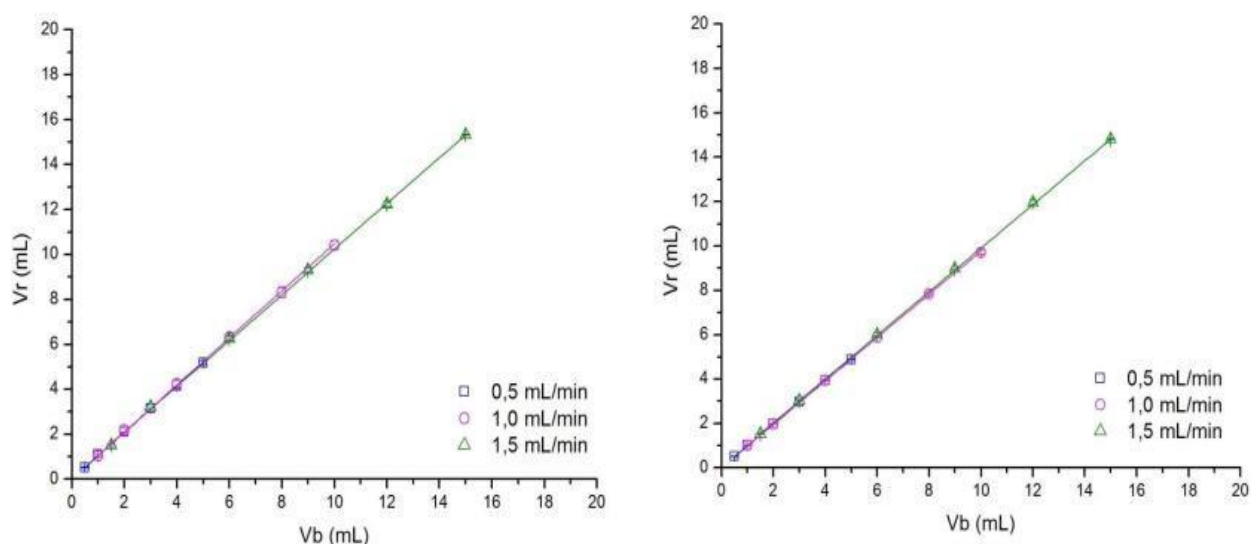


Figura 14 - Calibração a 50 bar e 100 bar, respectivamente
Fonte: O autor, 2016

4.2.3 Extrações do óleo em meio pressurizado

A extração do óleo foi realizada de acordo com a tabela 7. As condições escolhidas para trabalhar com o etanol foram subcríticas, uma vez que as temperaturas escolhidas são superiores a sua temperatura de ebulição (78,37 °C) e as pressões superiores a 1 bar, no entanto inferiores á condição crítica que é de 241°C e 61 bar.

A vazão utilizada foi de 2 mL/min. O tempo total de cada extração foi de aproximadamente 4 horas.

Tabela 7 - Fatores utilizados na extração

Experimento	Pressão (bar)	Temperatura (°C)
1	100	50
2	100	150
3	50	50

Fonte: O autor, 2016

Foram adicionados 6g de borra de café ao recipiente extrator, o mesmo foi devidamente fechado, com as válvulas 3 e 8 abertas a passagem do etanol foi iniciada nas condições de pressão, temperatura e fluxo desejadas. A temperatura do pré-aquecedor foi de aproximadamente 60 °C para todas as condições de extração. Após o carregamento do sistema, o mesmo permanecia por 30 min em repouso para facilitar o equilíbrio e a maior difusão do solvente pela matéria prima. A coleta do material extraído foi realizada fracionadamente em frascos de vidro com massa conhecida. Cada extração foi realizada em um tempo total de 2 horas. Ao fim de cada extração o solvente foi evaporado a 50°C em estufa com circulação de ar até massa constante, e assim o óleo foi obtido. Cada frasco de vidro contendo o material extraído foi cuidadosamente pesado, em uma balança analítica. Os dados obtidos foram utilizados para a construção das curvas cinéticas das extrações e também para calcular a massa de óleo obtida.

4.3 TRANSESTERIFICAÇÃO

4.3.1 Catálise básica

A transesterificação via catálise básica foi realizada de acordo com o método descrito pela norma ISO 5509 de 1978.

Pesou-se 1g de óleo em tubo falcon, adicionou 10mL de n-heptano e agitou. Em seguida adicionou-se 0,5mL de solução metóxido de sódio 2M, agitou por 20s.

Após a separação das fases, coletou o sobrenadante para análise em cromatógrafo gasoso acoplado com espectrometria de massas (GC-MS).

4.3.2 Catálise ácida

Para transesterificação de catálise ácida, utilizou-se o método descrito Hartman e Lago, 1973 (HLA).

Pesou-se 0,5g de óleo da borra de café, adicionou-se 5,0 mL de solução de NaOH 0,50 mol.L⁻¹ em metanol, levou-se a mistura para aquecimento por 5 min. em refluxo. Adicionou-se 15 mL do reagente de transesterificação, (2 g de NH₄Cl dissolvidos em 60 mL de metanol e adicionado 3 mL de H₂SO₄ (conc.), aquecido por 15 min.), aqueceu-se a mistura por 3 min. sob refluxo. Após essa etapa realizou-se a separação do produto de reação utilizando funil de separação juntamente com 25 mL de éter de petróleo e 50 mL de água deionizada, separando-se a fase orgânica a qual foi lavada por mais 2 vezes com 25 mL de água deionizada, seguida de evaporação para posterior análise.

4.4 ANÁLISE EM CROMATÓGRAFO GASOSO COM ESPECTROMETRIA DE MASSAS (GC-MS)

A porcentagem de área dos ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) foi avaliada por GC/MS (modelo 6890N/detector MS- Agilent 5973). Utilizou-se coluna capilar HP-INOWAX (60m x 30mm x 0,25mm) com injeção em modo *splitless* com temperatura de 250°C e forno com temperatura inicial de 120 °C, com rampa de 25 °C/minutos, até atingir 270 °C. O gás de arraste (Hélio ultra puro) foi mantido a fluxo constante de 1 mL/min, injetou-se o volume de 1µL. O equipamento GC-MS operou em modo SCAN com varredura de 35 a 450 u.m.a.

O detector de massas operou nas seguintes condições: energia de ionização: 70 eV, temperatura da interface: 280 °C, temperatura do quadrupolo: 150 °C, temperatura da fonte de íons: 230 °C. Os dados gerados foram analisados utilizando o software *MSD Chemstation* acoplado com a biblioteca de espectros de massa NIST/2008.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RENDIMENTOS DE LIPÍDIOS TOTAIS

A tabela 8 e 9 apresenta os resultados da extração de lipídios totais das borras de Arábica e Robusta comparada ao da extração do café torrado.

Tabela 8 - Rendimento de lipídios totais do café Robusta por Soxtec

% de Lipídios Totais Café Robusta			
Extração	Café Verde	Café Torrado	Borra de Café
1º	8,83	8,68	19,18
2º	8,97	9,08	18,41
3º	8,65	9,06	19,06
4º	9,2	9,06	19,81
5º	9,17	9,07	19,92
Média	8,97 ± 0,29 ^b	9,06 ± 0,21 ^b	19,18 ± 0,61 ^a

Letras iguais indicam que não há diferença estatística ao nível de 95% pelo teste de Tukey

Fonte: O autor, 2016

Observa-se na Tabela 8 que através da extração por Soxtec para a qualidade Robusta, o rendimento médio da fração lipídica para o café verde apresentou 8,97% e o café torrado foi de 9,06%, o que demonstra que não há diferença significativa entre os mesmos, já a borra apresentou um rendimento de 19,18%, mostrando assim diferença significativa quando comparados com o café verde e torrado.

Tabela 9 - Rendimento de lipídios totais do café Arábica por Soxtec

% de Lipídios Totais Café Arábica			
Extração	Café Verde	Café Torrado	Borra de Café
1º	15,06	15,46	23,09
2º	14,53	14,87	22,99
3º	14,66	14,64	21,74
4º	14,77	14,47	22,16
5º	15,09	15,09	21,93
Média	14,77 ± 0,30 ^b	14,87 ± 0,48 ^b	22,16 ± 0,77 ^a

Letras iguais indicam que não há diferença estatística ao nível de 95% pelo teste de Tukey

Fonte: O autor, 2016

Os resultados de lipídios totais para a qualidade Arábica apresentados na Tabela 9, indicam não haver diferença significativa entre os cafés verde e torrado, apresentando valores de 14,77% e 14,87 respectivamente, já na borra foi de 22,16, mostrando assim um alto teor de lipídios totais na borra de café, este resultado esta de acordo com descrito por Freitas, Monteiro e Lago (2000), o qual afirma que a borra possui cerca de 20% de lipídios.

Também podemos observar uma diferença significativa no percentual de lipídios totais na borra quando comparados aos cafés verde e torrado nas Robusta e Arábica, o que pode ser explicado pelo processo produtivo, onde grande parte dos sólidos solúveis são extraídos, e somente 0,1% dos lipídios estão presentes no café solúvel.

5.2 CINÉTICA DE EXTRAÇÃO E RENDIMENTO POR MEIO PRESSURIZADO

A Figura 15 apresenta a curva cinética da extração de lipídios totais da borra de café Arábica utilizando as condições descritas na Tabela 5, e etanol como solvente.

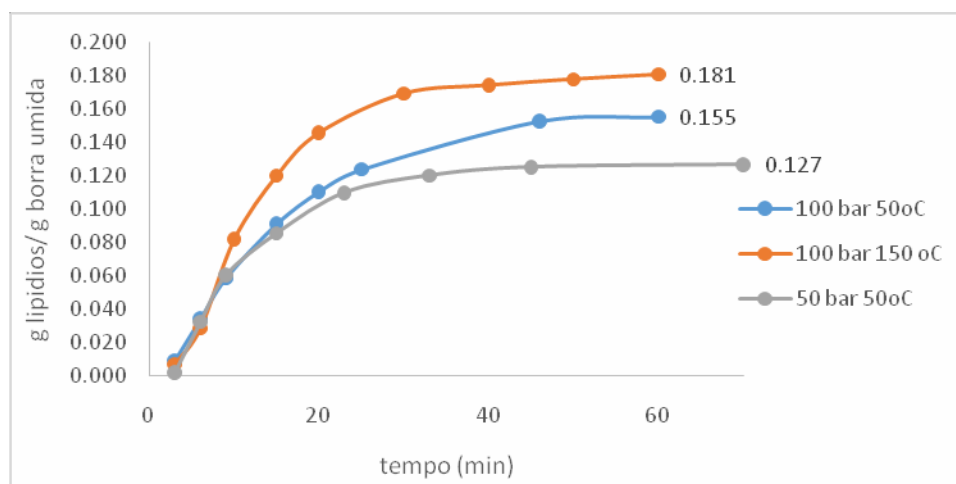


Figura 15 - Curvas cinéticas experimentais para obtenção de lipídios
Fonte: O autor, 2016

Através da Figura 15, podemos observar que no experimento 3 nas condições de baixa pressão e temperatura (50 bar e 50°C), temos um baixo ganho de massa lipídica, enquanto o experimento 1 (100 bar e 50°C) teve um aumento na

massa acumulativa, esse aumento se deve ao fato que o aumento da pressão influencia diretamente na cinética da extração, o que ocorre um aumento no rendimento dos lipídios totais, outro fator avaliado durante a extração foi o efeito da temperatura, no qual podemos observar na curva de cinética que o experimento 2 (100 bar e 150°C), teve um ganho quando elevado a temperatura.

Tabela 10 - Rendimento da extração de lipídios totais da borra café Robusta por Meio Pressurizado

Experimento	Pressão	Temperatura	Rendimento %
1	100	50	15,5 ^a
2	100	150	18,1 ^b
3	50	50	10,3 ^c

Letras iguais indicam que não há diferença estatística ao nível de 95% pelo teste de Tukey

Fonte: O autor, 2016

Observa-se na Tabela 10, que o rendimento dos lipídios totais através da extração por meio pressurizado, o experimento 1 apresentou um rendimento de 15,5%, e o rendimento apresentado no experimento 2 foi de 18,1%, o que mostra que a temperatura tem influencia direta no rendimento, esse fator pode ser comprovado no experimento 3, no qual obteve-se um 10,3% de rendimento em temperatura de 50°C.

Os resultados apresentados esta de acordo com os dados obtidos por COUTO et al. (2009), no qual, em sua obra afirma que a borra de café possui 15% de lipídios em extração por SFE.

Tabela 11 - Comparativo entre dois métodos de extração da qualidade Robusta

Extrações	% Lipídios
Soxtec	19,18 ^a
Meio Pressurizado	18,10 ^b

Letras iguais indicam que não há diferença estatística ao nível de 95% pelo teste de Tukey

Fonte: O autor, 2016

Os resultados descritos na Tabela 11 apresentam uma diferença entre os métodos de extração de lipídios totais, uma vez que a extração por Soxtec utilizando éter de petróleo como solvente apresentou 19,18% e por meio pressurizado

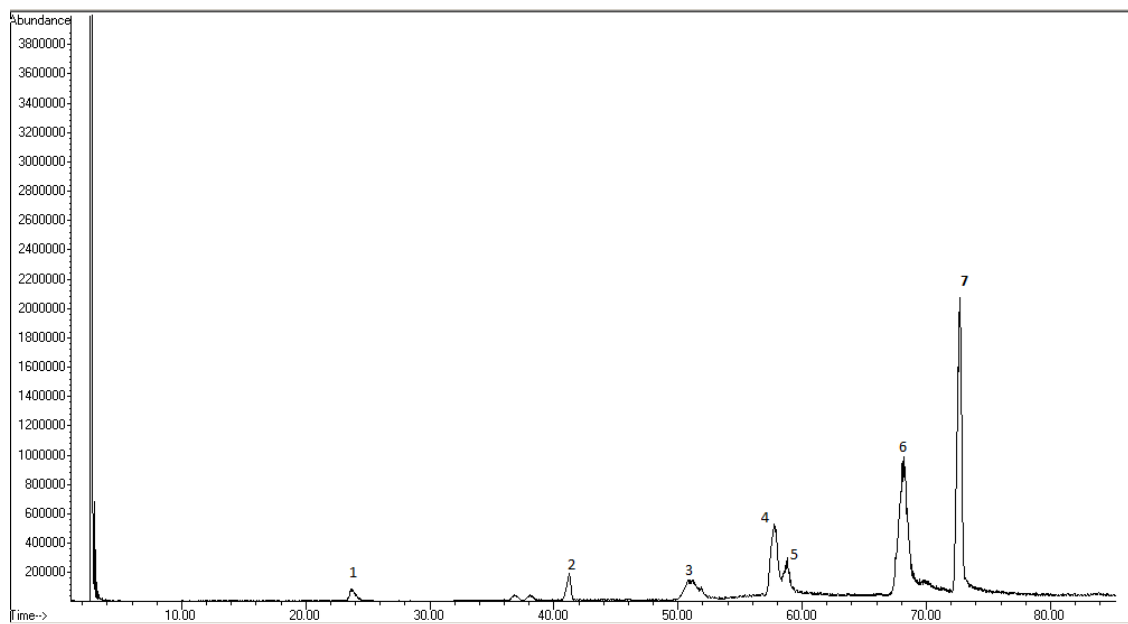
utilizando etanol como solvente foi de 19,10%, justifica-se essa diferença devido à utilização de diferentes solventes.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO LIPÍDICA POR GC-MS DAS BORRAS DE CAFÉ ARÁBICA E ROBUSTA POR SOXTEC

Com base nos resultados apresentados na Tabela 12, podemos observar que através da reação de transesterificação por catálise básica, a análise da composição lipídica apresentou um alto percentual Ácido Palmítico. Este resultado propõe que óleo extraído da borra é constituído de ácidos graxos livres, os quais não são transesterificados totalmente em meio básico. Segundo Bannon *et al.*, 1982; Gutnikov (1995), a desvantagem da catálise básica é a não conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos o que leva o favorecimento à reação de saponificação, no qual pode ser observado através da análise cromatográfica por GC-MS nas Figuras 16 e 17.

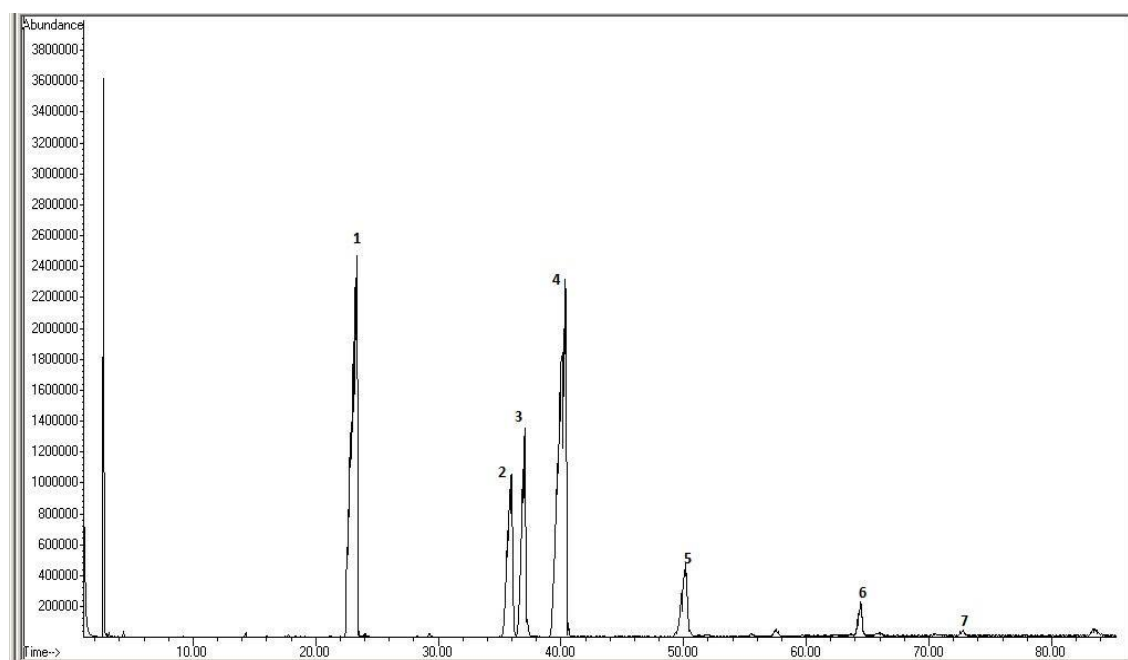
Tabela 12 - Caracterização da fração lipídica via extrator Soxtec em % de área

Composto	Catálise Básica		Catálise Ácida	
	Borra de Café Robusta	Borra de Café Arábico	Borra de Café Robusta	Borra de Café Arábico
Palmitato de metila	3,40	11,15	31,96	31,08
Estereato de metila	1,78	4,11	12,00	11,35
Oleato de metila	1,33	3,38	11,30	11,32
Linoleato de metila	5,03	15,21	36,58	39,63
Eicosanóico de metila	0,59	1,4	6,16	5,02
Docosanoato de metila	15,63	16,63	1,99	1,60
Ácido Palmítico	72,25	48,12	Traço	Traço



1 Palmitato de metila, 2 Estereato de metila, 3 Oleato de metila, 4 Linoleato de metila, 5 Eicosanóico de metila, 6 Docosanoato de metila, 7 Ácido Palmítico

Figura 16 - Cromatograma via catálise básica da borra de café Robusta
Fonte: O autor, 2016



1 Palmitato de metila, 2 Estereato de metila, 3 Oleato de metila, 4 Linoleato de metila, 5 Eicosanóico de metila, 6 Docosanoato de metila, 7 Ácido Palmítico

Figura 4 - Cromatograma via catálise ácida da borra de café Robusta
Fonte: O autor, 2016

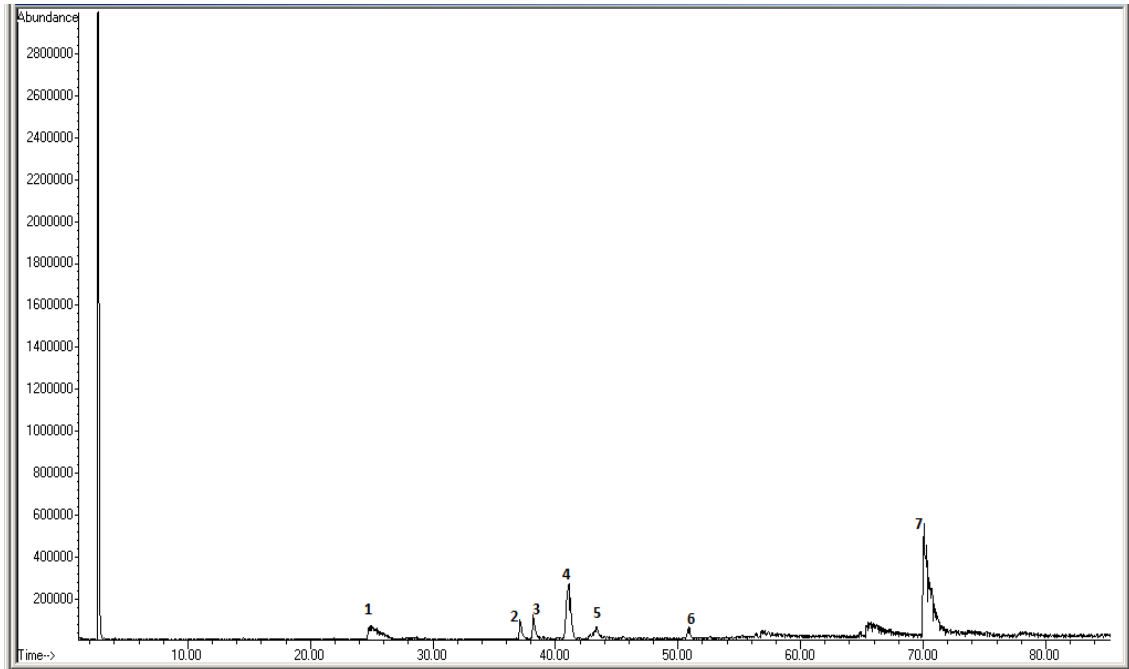
5.4 CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO LIPÍDICA POR GC-MS DA BORRA DE CAFÉ ROBUSTA EXTRAÍDA EM MEIO PRESSURIZADO

A Tabela 13 apresenta dados da composição lipídica da extração por meio pressurizado, obtidos através da análise cromatográfica por GC-MS nas Figuras 18 e 19. De forma semelhante à extração a quente, observa-se um alto percentual em área de Ácido Palmítico quando transesterificado por catálise básica para a borra de café Arábica, mostrando que o método de transesterificação é fator primordial na caracterização lipídica, pois proporciona a total conversão dos ácidos graxos em ésteres.

Tabela 13 - Caracterização da fração lipídica da extração por Meio Pressurizado em % de área

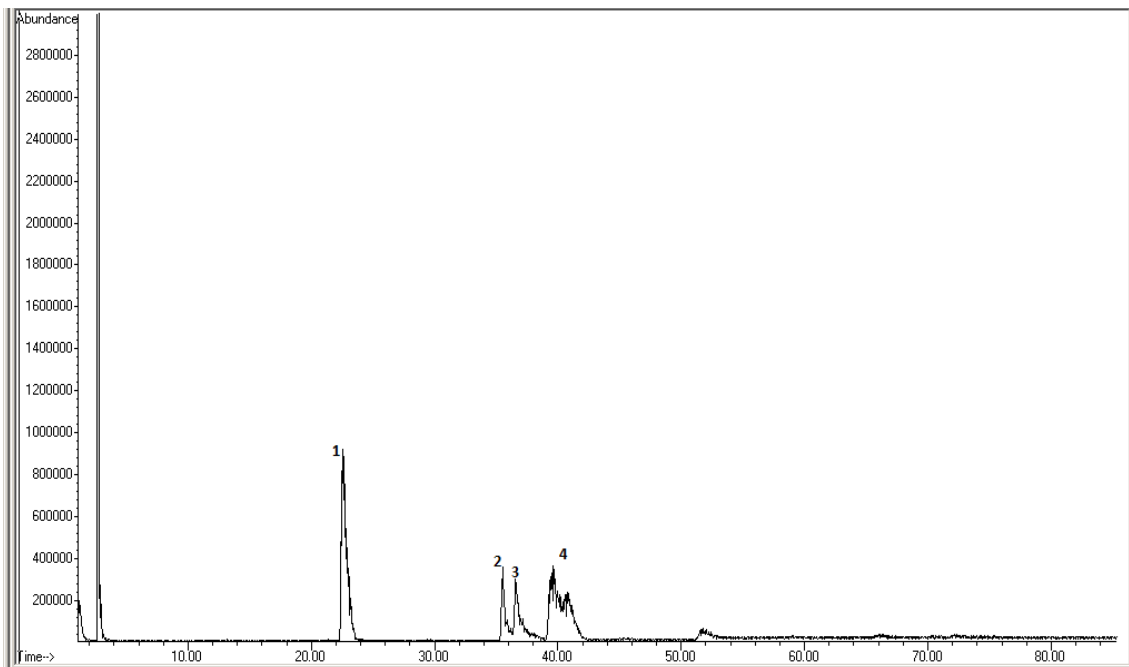
Composto	Catálise Básica	Catálise Ácida
	Borra de Café Robusta	Borra de Café Robusta
Palmitato de metila	8,95	37,02
Estereato de metila	3,15	9,10
Oleato de metila	3,08	15,08
Linoleato de metila	14,10	38,80
Eicosanóico de metila	2,10	0
Docosanoato de metila	Traço	0
Ácido Palmítico	68,62	0

Fonte: O autor, 2016



1 Palmitato de metila, 2 Estereato de metila, 3 Oleato de metila, 4 Linoleato de metila, 5 Eicosanóico de metila, 6 Docosanoato de metila, 7 Ácido Palmítico

Figura 58 - Cromatograma via catálise básica da borra de café Robusta
Fonte: O autor, 2016



1 Palmitato de metila, 2 Estereato de metila, 3 Oleato de metila, 4 Linoleato de metila

Figura 69 - Cromatograma via catálise ácida da borra de café Robusta
Fonte: O autor, 2016

Tabela 14 - Fração lipídica obtida neste trabalho por Meio Pressurizado e dados da literatura utilizando SFE

Composto	Pressurizado	SFE		
	Autor	Couto et al.(2009)	Cruz et al. (2012)	Melo et al.(2014)
Palmitato de metila (C16:0)	37,00	36,19	32,80	37,48
Estereato de metila (C18:0)	9,00	7,59	7,10	6,02
Oleato de metila (C18:1)	15,00	11,24	10,30	9,53
Linoleato de metila (C18:2)	39,00	41,45	44,20	44,52
Linolenico de metila (C18:3)	0	0,86	1,50	0,99
Eicosanóico de metila (C:20)	0	2,68	2,60	1,46

Fonte: O autor, 2016

O método de extração em meio pressurizado apresentou uma grande eficiência quanto a caracterização da fração lipídica como pode-se observar na Tabela 14, visto que os resultados apresentados dos componentes majoritários foram próximos aos encontrados por Couto et al.(2009), Cruz et al. (2012), Melo et al.(2014), no qual os mesmos utilizaram extrações por fluido supercrítico com utilização de co-solvente, enquanto a realização da extração apresentada neste trabalho utilizou um meio pressurizado e utilização somente de etanol como solvente.

6 CONCLUSÃO

A presente pesquisa, cujo objetivo geral consistiu em extrair e caracterizar a fração lipídica da borra de café permitiu confirmar a importância do aproveitamento de resíduos e suas potencialidades.

Para atingir o objetivo proposto, foi avaliado o rendimento do óleo da borra de café por dois tipos de extração: a quente e pressurizado. Através dos rendimentos obtidos na extração da fração lipídica da borra de café, as análises realizadas permitem afirmar que a utilização deste resíduo para tal propósito é uma alternativa viável industrialmente, uma vez que se obteve em média 19,18% na qualidade Robusta e 22,16% para qualidade Arábica, utilizando o extrator a quente éter de petróleo com solvente.

Já a extração por meio pressurizado da borra de café da qualidade Robusta, utilizando etanol como solvente, apresentou um rendimento máximo de 18,1%. Apesar de apresentar um menor rendimento, a extração por meio pressurizado representa uma alternativa viável, devido à utilização de um solvente de baixa toxicidade e baixo custo como o etanol. A extração realizada em meio orgânico, utiliza solvente com alto grau de toxicidade, como éter de petróleo ou hexano. Outro fator relevante é que o etanol é um solvente obtido pela fermentação de açúcares de origem vegetal (química verde) e éter de petróleo ou hexano são derivados do petróleo.

Na caracterização desses óleos por GC-MS, após a reação de transesterificação via catálise básica, foi possível observar que eles possuem uma grande quantidade de ácidos graxos livres, obtendo-se como um alto percentual de Ácido Palmítico, o qual não foi convertido em éster. A realização de transesterificação via catálise ácida mostrou uma maior eficiência na conversão dos triglicerídeos e todos os ácidos graxos livres presentes no óleo em ésteres, favorecendo uma maior confiabilidade nos resultados da caracterização da fração lipídica por GC-MS. A presença de uma grande quantidade de ácidos graxos livres no óleo da borra, justifica-se pelo fato que o processo de extração industrial do café solúvel é realizado em pressões e temperaturas drásticas.

Tendo em vista o objetivo de estimar a eficiência das metodologias de extração usadas, com base nos rendimentos e nos constituintes lipídicos, foram encontrados resultados que confirmam a ideia de que o método de

transesterificação é fator primordial na caracterização lipídica, pois proporciona a total conversão dos ácidos graxos em ésteres

Sugere-se, portanto, para futuros estudos, que sejam realizados estudos experimentais utilizando o óleo extraído da borra de café em diferentes produtos de segmentos distintos da indústria.

REFERÊNCIAS

ABIC. Associação Brasileira da Indústria do Café. 2015. Disponível em www.abic.com.br. Acesso em jul., 2016.

ABICS- Associação Brasileira da Indústria de Café Solúvel. **Histórico**. Disponível em: www.abics.com.br Acesso em ago, 2016.

ACEVEDO, F. *et al.* Spent coffee grounds as a renewable source of bioactive compounds. **J. Biobased Mater.** Bioenergy, v. 7, 2013, p. 1–9.

ALMEIDA, Fernando. **Os desafios da sustentabilidade: uma ruptura urgente**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007.

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

ANDRADE, k. *Set al.* Supercritical fluid extraction from spent coffee grounds and coffee husks: Antioxidant activity and effect of operational variables on extract composition. **Talanta** 88. 2012, p. 544– 552

AOAC. AOAC Official Method 2003.06. **Journal of AOAC International**, v. 86, 2006.

BANNON, C. D. *et al.* Analysis of fatty acid methyl esters with high accuracy and reliability. III. Literature review of and investigations into the development of rapid procedures for the methoxide-catalysed methanol of fats and oils. **Journal of Chromatography**, 247, 1982, p.71-89.

BARBIERI, José Carlos. **Gestão ambiental empresarial**. Conceitos, modelos e instrumentos. 2 ed. rev e atual. São Paulo: Saraiva, 2007.

BARNWAI, B.K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 9, 2005. 363- 378.

BRAVO, Jimena *et al.* Evaluation of spent coffee obtained from the most common coffeemakers as a source of hydrophilic bioactive compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** 60, 2012, 12565-12573.

Caetano, N.S., Silva, V.F.M., Mata, T.M.,. Valorisation of coffee grounds for biodiesel production. **Chem. Eng. Trans.** 26, 2012, p.267–272.

CAMARGOS, Rodrigo Ribeiro da Silva. **Avaliação da viabilidade de se produzir biodiesel através da transesterificação de óleo de grãos de café defeituosos**. Dissertação de mestrado. Belo Horizonte: UFMG, 2005.

CAMPOS-VEGA, R. *et al.* Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. **Trends in Food Science & Technology**. n. 45, 2015, p. 24-36.

CARNEVALLI *et al.* A Implantação do QFD no Brasil: Base metodológica e resultados do piloto. In: CORTÉS, Dina María Medem; SILVA, Carlos Arthur Barbosa. Revisão: desdobramento da Função Qualidade-QFD - Conceitos e Aplicações na Indústria de Alimentos. **Braz. J. Food Technol.**, v .8, n.3, , jul./set. 2005, p. 200-209.

CARRILHO, E.; TAVARES, M. C. H.; LANÇAS, F. M. Fluídos supercríticos em química analítica. i. Cromatografia com fluido supercrítico: conceitos termodinâmicos. **Quim. Nova**, Vol. 24, No. 4, p. 509-515, 2001.

CASTRO, M.D. Luque de; PRIEGO-CAPOTE, F. Soxhlet extraction: Past and present panacea. **J. Chromatogr. A** 1217, 2010, p. 2383–2389.

CETINKAYA, M.; KARAOSMANOGLU, F. (2004). Optimization of base-catalysed transesterification reaction of used cooking oil. **Energy & Fuels**, 18, 1888-1895.

CIENFUEGOS, Freddy; VAITSMAN, Delmo. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira**. Café. Safra 2014. Brasília: café – v. 1, n. 1, 2015.

COUTO, R.M. *et al.* Supercritical fluid extraction of lipids from spent coffee grounds. **Journal of Supercritical Fluids**, 51, 2009, p. 159–166.

CRUZ, R. *et al.* Espresso coffee residues: a valuable source of unextracted Compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. n. 60, 2012, 7777–7784.

FAN, Leila; SOCCOL, Carlos R. Coffee residues. In: FAN, L.; SOCCOL, C.R. **Coffee residues**. Shiitake Bag Cultivation. Chapter 4. In: Mushroom Grower's Handbook 2. 2005, p. 92-95.

FIOL, N., Escudero, C., VILLAESCUSA, I.. Re-use of exhausted ground coffee waste for Cr(VI) sorption. **Sep. Sci. Technol.** 43, 2008. 582–596.

FREITAS, S. P.; **Caderno didático da disciplina alternativas tecnológicas sustentáveis no processamento de óleos vegetais (EQE-706)**, Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, EQ/UFRJ, 2009.

FREITAS, S. P., MONTEIRO, P. L., LAGO, R. C. A. Extração do óleo da borra de café solúvel com etanol comercial. In: **Simpósio Nacional dos Cafés do Brasil**. Poços de Caldas, 2000.

GERIS, R. *et al.* Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica, **Química Nova**, Vol. 30, No. 5, p. 1369-1373, 2007.

GUTNIKOV, G. Fatty acid profiles of lipid samples. **Journal of Chromatography**, 671, 1995, p. 71-89.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl from lipids. **Lab. Pract**, 22, 1973, p. 474-476.

<http://www.gridgit.com/post_diagram-of-the-gc-ms_33834>. Acesso em: 23 ago., 2016.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO 5509). Animal and vegetable fats and oils – Preparation of methyl esters of fatty acids. **International Organization for Standardization – ISO**, 1978, p. 1-6.

KASONGO, R.K., A. VERDOODT, et al. Coffee waste as an alternative fertilizer with soil improving properties for sandy soils in humid tropical environment. **Soil Use and Management**. 2011, 94-102.

KANTE, K. *et al.* Spent coffee-based activated carbon: specific surface features and their importance for H₂S separation process. **J. Hazard. Mater.** 201, 2012.141–147.

KONDAMUDI, N.; MOHAPATRA, S. K.; MISRA, M. Spent Coffee Grounds as a Versatile Source of Green Energy. **J. Agric. Food Chem.** v., 56, 2008, 11757–11760.

LEITE, Bárbara Zanicotti; PAWLOWSKY, Urivald. Alternativas de minimização de resíduos em uma indústria de alimentos da região metropolitana de Curitiba. **Eng. Sanit. Ambient.** 2005, v.10, n.2, p. 96-105.

LIMA, E. S.; ABDALLA, D. S. P. High-performance liquid chromatography of fatty acids in biological samples. **Analytica Chimica Acta**, 465, 2002, p. 81-91.

MAUL, A. A.; WASICKY, R.; BACCHI, E. M. Extração por fluido supercrítico. **Revista Brasileira de Farmacognosia** [online], v.5, n.2, p. 185-200, 1996.

MAZZER, Cassiana; CAVALCANTI, Osvaldo Albuquerque. Introdução à gestão ambiental de resíduos. **Infarma**, v.16, nº 11-12, 2004, p. 57-77.

MELO, M.M.R. de *et al.* Supercritical fluid extraction of spent coffee grounds: Measurement of extraction curves, oil characterization and economic analysis. **J. of Supercritical Fluids** 86 (2014) 150– 159

MOIA, T. A. **Extração e caracterização do óleo e da pectina da casca de banana utilizando tecnologia verde**. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual de Maringá, 2014.

MORALES, E. V. **Influência do fator de extração do café torrado e granulado e injeção de gás na formação de espuma no café solúvel tipo spray drier**. Dissertação (Mestrado Profissionalizante em Tecnologia de Alimentos) Londrina: UTFPR, 2014.

MUSSATTO, S.I. et al. A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. **Carbohydrate Polymers**, 2011, p. 368 e 374.

MUSSATTO, S. I. *et al.* Extraction of Antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. **Separation and Purification Technology**, 83. 2011, p.173–179.

OIC **Organização Internacional do Café (OIC)**. Disponível em: http://www.ico.org/monthly_coffee_trade_stats.asp Acesso em set., 2016.

PENEDO, P. L. M. **Estudo sobre a potencialidade da extração de produtos naturais utilizando CO₂ supercrítico**. Tese de Doutorado. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Brasil, 2007.

PINTO, A. C. *et al.* Biodiesel: an Overview; **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 16, nº 6B, nov./dez., 2005.

PUJOL, D. C. *et al.* The chemical composition of exhausted coffee waste. **Industrial Crops and Products**, 2013, p. 423– 429.

RIERA, E. *et al.* Mass transfer enhancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**. n. 11, 2004, p. 241–244.

SANTOS, D. M. dos **Desenvolvimento de método para a obtenção de energia a partir da produção de biodiesel via extração de óleo de borra de café em escala laboratorial**. (Dissertação de Mestrado), São Paulo: USP, 2010.

SASSINE, A. **Determinação de pesticidas piretróides em leite bovino por meio de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa de armadilha-iônica-GC/ITMS *ion-trap***. Dissertação de Mestrado. São Paulo: IPEN/USP, 2002.

SAVAGE, P.E. *et al.* Reactions at supercritical conditions: applications and fundamentals, **AIChE Journal**, v. 41, 1995, p. 1723-1778.

SERRA, A. T. *et al.* Processing cherries (*Prunus avium*) using supercritical fluid technology. Part 1: recovery of extract fractions rich in bioactive compounds. **Journal of Supercritical Fluids**, v.55, p.184–191, 2010.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução de Marcos Grassi. São Paulo: Pioneira Thompson, Learning, 2006.

SOARES, Belinda *et al.* Spent coffee grounds as a renewable source for copolyols production. **J Chem Technol Biotechnol**. n. 90, 2015, p. 1480–1488.

TODA, T. A. **Minimização de resíduos do processamento do café solúvel através do reaproveitamento da borra para extração utilizando solvente renovável**. Dissertação (Mestrado em Ciências) Pirassununga: USP. 2016.

TURATTI, J, M. Extração e caracterização de óleo de café. In: **Simpósio de pesquisa de cafés do Brasil**, Vitória, 2001, p.1533-1539.

VEGRO, C. L. R.; CARVALHO, F. C. Disponibilidade e utilização de resíduos gerados no processamento agroindustrial do café. **Inf. Econ.**, v. 24, 2006, p. 9-16.

VIDAL, H. M. **Composição lipídica e a qualidade do café (Coffea arábica L.) durante armazenamento.** Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, MG, 2001.

XIE, W.; PENG, H. e CHEN, L. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. **Applied Catalysis A: General**, 300, 2006, p. 67-74.

ZHENG, S.; KATES, M.; DUBÉ, M. A. e MCLEAN, D. D. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. **Biomass and Bioenergy**, 30, 2006, p. 267-272.

WUERGES 2015, Karla Leticia. **Teores de dipterenos em bebidas de café com diferentes preparos.** Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina , 2015.