

**UFRRJ**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM**  
**CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

**DISSERTAÇÃO**

**SEPARAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DA CASCA DO CAFÉ**  
**UTILIZANDO RESINAS MACROPOROSAS**

**Jéssica Batista da Costa**

2019



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA**  
**DE ALIMENTOS**

**SEPARAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DA CASCA DO CAFÉ**  
**UTILIZANDO RESINAS MACROPOROSAS**

**JÉSSICA BATISTA DA COSTA**

*Sob a Orientação do Professor*

**José Lucena Barbosa Junior**

*Sob a Coorientação do Professor*

**Edwin Garcia Rojas**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção de grau de **Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos**, no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Área de Concentração em Ciência de Alimentos.

Seropédica, RJ

JUNHO de 2019

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C837s Costa, Jéssica Batista da , 1992-  
SEPARAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DA CASCA DO CAFÉ  
UTILIZANDO RESINAS MACROPOROSAS / Jéssica Batista da  
Costa. - Seropédica, 2019.  
61 f.

Orientador: José Lucena Barbosa Junior.  
Coorientador: Edwin Elard Garcia Rojas.  
Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal  
Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em  
Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2019.

1. resíduos. 2. bioatividades. 3. café coco. 4.  
Coffea canephora. I. Barbosa Junior, José Lucena ,  
1975-, orient. II. Rojas, Edwin Elard Garcia, 1972-,  
coorient. III Universidade Federal Rural do Rio de  
Janeiro. Programa de Pós-graduação em Ciência e  
Tecnologia de Alimentos. IV. Título.

*O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de  
Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.*

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
DE ALIMENTOS

JÉSSICA BATISTA DA COSTA

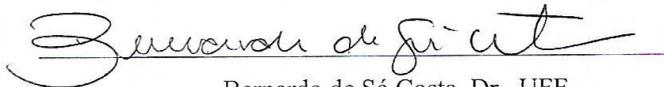
Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção de grau de **Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos**, no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, área de Concentração em Ciência de Alimentos.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 01/07/2019.



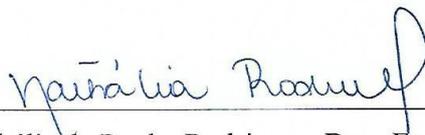
---

José Lucena Barbosa Júnior, Dr., UFRRJ  
(Orientador)



---

Bernardo de Sá Costa, Dr., UFF



---

Nathália da Rocha Rodrigues, Dra., Estácio de Sá

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Programa de Demanda Social (DS) da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA) da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) pela oportunidade.

Ao meu orientador, D. Sc. José Lucena Barbosa Junior, pela paciência, dedicação, por todos os ensinamentos e por confiar no meu trabalho.

Ao meu coorientador, D. Sc. Edwin Garcia, pela ajuda e apoio durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos professores do PPGCTA, pela contribuição para minha formação, especialmente à D. Sc. Mariana Machado, por todo apoio, conselhos e por todas as conversas.

Aos meus amigos de laboratório e alunas de iniciação científica, por todo apoio, amizade, ajuda e por tornar os dias mais divertidos e leves.

Aos técnicos dos laboratórios do DTA da UFRRJ pela ajuda, a qual foi essencial para o desenvolvimento do meu trabalho.

A toda minha família, especialmente aos meus pais, Ana e Francisco, que me apoiaram e incentivaram.

A todos que participaram direta ou indiretamente desse processo, muito obrigada.

## RESUMO

COSTA, Jéssica Batista da. **Separação de compostos fenólicos da casca do café utilizando resinas macroporosas**. 2019. 61 p. Defesa de dissertação (Mestrado). Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ

O café é uma das culturas mais produzidas e um dos produtos mais consumidos no cenário mundial e o Brasil é o maior exportador deste grão. Entretanto, durante o seu processamento, cerca de 20% de sua produção é convertida em resíduos sólidos, que apresentam uma grande quantidade de substâncias bioativas como os compostos fenólicos, de grande interesse para as indústrias farmacêuticas e de alimentos. Portanto, encontrar alternativas na obtenção dessas substâncias de forma mais econômica e de uma maneira que não afete o meio ambiente tem sido alvo de diversos estudos. O uso de etanol e água como solventes se mostra uma alternativa aos solventes tradicionais e o processo de adsorção utilizando resinas macroporosas tem se destacado nesse cenário, por ser um método eficiente na separação e na aplicação em escala industrial. Apesar do enorme potencial deste processo, nenhum trabalho utilizando resinas macroporosas na separação de compostos fenólicos de cascas do café está disponível na literatura. Sendo assim, este trabalho teve por objetivo extrair compostos fenólicos da casca do café utilizando solução de etanol em água, caracterizar o extrato e avaliar a adsorção e dessorção desses compostos em diferentes tipos de resinas macroporosas. O extrato foi caracterizado de acordo com suas características antioxidantes e propriedades farmacológicas, os resultados para todas as análises foi expressivo de acordo com os dados disponíveis na literatura. Mostrou melhor resultado na redução do ferro (FRAP) e valores mais expressivos para a inibição da enzima  $\alpha$  - glucosidase. Dentre as seis resinas estudadas duas foram selecionadas, XAD 7HP e XAD 16 e entre elas a XAD 7HP se mostrou mais promissora devido às características dos compostos presentes no extrato inicial e suas características físicas, como área de superfície, tamanho do poro e polaridade.

**Palavras-chave:** Resíduos; Bioatividades; Café coco; *Coffea canephora*.

## ABSTRACT

COSTA, Jéssica Batista da. **Separation of phenolic compounds from coffee husks using macroporous resins.** 2019. 69 p. Defense of dissertation (Master degree). Institute of Technology, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

Coffee is one of the most produced crops and one of the most consumed products in the world background and Brazil is its largest exporter of this grain. However, during its processing, about 20% of its production is converted into solid residues, which presents a large amount of bioactive substances such as phenolic compounds, of wide interest for the pharmaceutical and food industries. Therefore, finding alternatives in obtaining these substances more economically and in a way that does not affect the environment has been the target of several studies. The use of ethanol and water as solvents presents are an alternative to the traditional solvents and the adsorption process using macroporous resins has been distinguished in this scenario, since it is an efficient method in the separation and in the application on industrial scale. Although the enormous potential of this process, no work using macroporous resins in the separation of phenolic compounds from coffee husks is available in the literature. Thus, the objective of this work was to extract phenolic compounds from the coffee husk using ethanol solution in water, to characterize the extract and to evaluate the adsorption and desorption of these compounds in different types of macroporous resins. The extract was characterized according to its antioxidant properties and pharmacological properties, the results for all the analyzes were expressive according to the data available in the literature. It showed a better iron reduction result (FRAP) and more expressive values for the inhibition of the  $\alpha$ -glucosidase enzyme. Among the six resins studied, two were selected, XAD 7HP and XAD 16 and among them XAD 7HP was more promising due to the characteristics of the compounds present in the initial extract and their physical characteristics, such as surface area, pore size and polarity.

**Keywords:** Residues; Bioactivities; Coconut coffee; *Coffea canephora*.

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO II

Tabela 1: Estudos sobre compostos fenólicos em matrizes vegetais.....	5
Tabela 2: Estudos sobre aplicação de resinas macroporosas na adsorção e dessorção de compostos fenólicos .....	10

### CAPÍTULO III

Tabela 1: Quantidade dos compostos fenólicos presentes no extrato.....	19
Tabela 2: Capacidade antioxidante do extrato de casca de café .....	20
Tabela 3: Coeficiente de correlação de <i>Pearson</i> .....	20
Tabela 4: Atividade inibitória enzimática.....	20

### CAPÍTULO IV

Tabela 1. Propriedades químicas e físicas de diferentes resinas macroporosas de adsorção. ....	29
Tabela 2: Ajuste dos modelos de <i>Langmuir</i> , <i>Freundlich</i> e Henry de fenólicos totais em das resinas Amberlite® XAD 7HP e XAD 16.....	34
Tabela 3: Parâmetros termodinâmicos para as resinas XAD 7HP e XAD 16. ....	36
Tabela 4: Constantes dos modelos de pseudo primeira e segunda ordem para as resinas XAD 7HP e XAD 16 baseados em compostos fenólicos totais. ....	37

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO II

Figura 1: Anel fenólico.....	4
Figura 2: Estrutura química do ácido clorogênico.....	6
Figura 3: Representação gráfica do processo de adsorção .....	7

### CAPÍTULO III

Figura 1: Cromatograma da composição do extrato.....	19
--	----

### CAPÍTULO IV

Figura 1. Efeito do pH na capacidade de adsorção, capacidade de dessorção e percentual de recuperação (A) pH 3,0 ; (B) pH 5,0, (C) pH 9,0 e (D) pH 11,0 em seis tipos diferentes de resinas macroporosas. ....	33
Figura 2: Isotermas de adsorção da XAD 7HP baseadas no modelo de <i>Langmuir</i> .....	35
Figura 3: Cinética de adsorção de compostos fenólicos modelo de pseudo segunda ordem a uma temperatura de 20°C (A) Resina XAD 7HP com concentração inicial de 10 mg/mL e (B) XAD 16 com concentração inicial de 5 mg/mL. ....	36
Figura 4: Cromatograma (A) Extrato inicial, (B) Dessorção da resina XAD 7HP e (C) Dessorção da resina XAD 16.....	38
Figura 5: Estrutura química dos derivados de ácido clorogênico.....	38

## LISTA DE ABREVIATURAS

### CAPÍTULO I

EFS: Extração de Fase Sólida

RMA: Resinas Macroporosas de Adsorção

### CAPÍTULO II

5CQA: Ácido 5-O-cafeoilquinico

### CAPÍTULO III

DNTS – Doenças não transmissíveis

CLAE: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

DPPH: 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl

ABTS: 2,2'-Azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammoniumsalt

FRAP: Ferric Reducing Antioxidant Power

TPTZ: 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-s-triazine

TROLOX: 6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchromane-2-carboxylic acid

DNS: 3,5-Dinitrosalicylic acid

PNPG: 4-Nitrophenyl- $\beta$ -D-glucopyranosiduronic acid

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	2
2.1. OBJETIVO GERAL .....	2
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	2
3. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO .....	2
<b>CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
1. COMPOSTOS FENÓLICOS .....	4
1.1. FENÓLICOS PRESENTES NOS RESÍDUOS DE CAFÉ .....	6
2. ADSORÇÃO .....	7
2.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	8
2.2. CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	9
3. RESINAS MACROPOROSAS .....	9
4. REFERÊNCIAS .....	10
<b>CAPÍTULO III – ARTIGO 1: AVALIAÇÃO DO EXTRATO DE CASCA DE CAFÉ (<i>Coffea canephora</i>) EM ATIVIDADE ANTIOXIDANTE E PROPRIEDADES FARMACOLÓGICAS .....</b>	<b>15</b>
1. INTRODUÇÃO .....	16
2. MATERIAL E MÉTODOS .....	16
2.6. CAPACIDADE ANTIOXIDANTE .....	17
2.7. PROPRIEDADES FARMACOLÓGICAS .....	18
2.8. ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	18
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	19
3.3. DETERMINAÇÃO DO PERFIL DE COMPOSTOS FENÓLICOS .....	19
3.4. CAPACIDADE ANTIOXIDANTE .....	20
3.5. PROPRIEDADES FARMACOLÓGICAS .....	20
4. CONCLUSÃO .....	21
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	21
<b>CAPÍTULO IV – ARTIGO 2: SEPARAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS DE CASCAS DE CAFÉ UTILIZANDO RESINAS MACROPOROSAS .....</b>	<b>27</b>
1. INTRODUÇÃO .....	28
6. MATERIAIS E MÉTODOS .....	29
6.3. MATERIAIS .....	29
6.4. MÉTODOS .....	29
6.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E TERMODINÂMICA .....	30
6.6. TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO .....	31
6.7. CINÉTICAS DE ADSORÇÃO .....	31
6.8. ANÁLISE DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS .....	31
6.9. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE) .....	31
6.10. ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	32
7. RESULTADOS .....	32

7.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO EM BATELADA.....	32
7.4	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	33
7.5	TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO.....	35
7.6	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	36
7.7	CROMATOGRAFIA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE) .....	37
8	CONCLUSÃO .....	38
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	39
	<b>CONCLUSÕES GERAIS .....</b>	<b>44</b>
	<b>APÊNDICE .....</b>	<b>45</b>
	APÊNDICE I: PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 1 .....	45
	APÊNDICE II: PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2.....	47
	APÊNDICE III: CURVAS DE CALIBRAÇÃO .....	48
1.	COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS .....	48
2.	DPPH .....	48
3.	ABTS .....	48
4.	FOSFOMOLIBDÊNIO.....	48
5.	FRAP .....	48
	APÊNDICE IV: METODOLOGIA RESINAS .....	49
1.	Tratamento das resinas.....	49
2.	Ensaio de adsorção e dessorção em batelada .....	49
3.	Isotermas de adsorção .....	50

# CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

## 1. INTRODUÇÃO

O café, além de ser uma das bebidas mais consumidas, é uma das culturas mais produzidas mundialmente. Seu consumo se dá principalmente na Europa e Estados Unidos. Entre os anos de 2012/2013 e 2015/2016 seu consumo teve um aumento de 1,9% no mundo, 2,1% de aumento também foi observado na exportação, sendo o Brasil o país exportador mais expressivo, com cerca de 42,5% (THE INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION, 2017).

Embora seja uma das principais *commodities* nacionais, 21% de sua produção é convertida em resíduos sólidos, como cascas e pergaminho, cuja reutilização é um desafio visto que o termo resíduo, na maioria das vezes, é associado a um problema, pois sua disposição ou utilização de forma inadequada gera custos aos produtores. Desta forma, alternativas visando otimizar esse desperdício vêm sendo desenvolvidas para reduzir esse impacto socioambiental e econômico (OLIVEIRA, DE et al., 2013).

Os resíduos agrícolas, como os que são gerados pela produção de café, geralmente são destinados às atividades no campo como cobertura seca e adubo, mas devido as suas características recebem atenção como fonte barata, rentável e rica em substâncias químicas de interesse das indústrias farmacêuticas e de alimentos, por exemplo. Destinar os resíduos de forma que impactem o menos possível no meio ambiente é de grande interesse, sobretudo formas alternativas de processamento desses resíduos visando agregar valor aos mesmos e não apenas as que levem redução do seu volume (RODRIGUEZ et al., 2018).

Há uma grande quantidade de substâncias químicas presentes no café com propriedades biologicamente ativas, onde se destacam os compostos fenólicos, que são metabólitos secundários dos vegetais que, além de contribuir para o sabor e aroma da bebida, são responsáveis pelas propriedades antioxidantes nesses materiais. Vários benefícios à saúde humana são atribuídos a esses compostos e o papel deles na prevenção de doenças crônicas como o câncer e doença cardiovascular tem sido objeto de um grande número de estudos. Além do café, esses compostos também são encontrados no chá, vinho e várias frutas em quantidades relativamente elevadas (ROSTAGNO et al., 2014).

Compostos fenólicos possuem atividades biológicas específicas, como propriedades antioxidantes, antimicrobianas, anti-hiperglicêmicas e/ou anti-hipertensivas, e são utilizados como intermediários ou matérias-primas nos alimentos, produtos farmacêuticos e indústrias cosméticas. Portanto, a extração, separação e determinação de compostos fenólicos são um desafio e importante tarefa analítica. Normalmente, são realizadas por extração de fase sólida (EFS) com solventes orgânicos, que apresenta potencial para extrair uma ampla quantidade de compostos orgânicos provenientes de amostras biológicas, alimentares, ambientais e de produtos farmacêuticos. Entretanto, a utilização de solventes muito tóxicos, como metanol e o diclorometano, tornam a sua aplicação prejudicial, os cartuchos usados, apesar de possuírem transporte facilitado devido a sua alta resistência mecânica, são de alto custo e podem ser utilizados apenas uma vez e, geralmente, apresentam baixa reprodutibilidade de um lote de cartucho para o outro. Além disso, a maioria dos solventes usados não possui grau alimentício, impossibilitando o uso do composto na indústria de alimentos. O uso de etanol e água como solventes apresentam-se como uma alternativa aos solventes tradicionais, com baixo custo, sem riscos à saúde e ao meio

ambiente, possibilitando o seu uso na indústria de alimentos (ANDRADE-EIROA, 2016; CESARI et al., 2017; FERNÁNDEZ et al., 2018; THABET et al., 2018).

Os métodos clássicos de separação, como EFS e líquido-líquido, possuem alto custo, são laboriosos e pouco indicados para produção em elevada escala. A obtenção de compostos purificados envolve uma sucessão de operações de extração que apresentam um baixíssimo rendimento e grande utilização de solventes. Portanto, a utilização de métodos de separação mais específicos para compostos fenólicos é de grande importância. Dentre esses métodos, destacam-se as resinas macroporosas de adsorção (RMA). O uso desses materiais para a separação de compostos fenólicos apresenta diversas vantagens como o baixo custo, alta seletividade, capacidade de adsorção e estabilidade dos compostos fenólicos, além de ser um método de separação rápido e com elevada regeneração das resinas (CHEN et al., 2015).

A utilização de RMA na separação de compostos tem sido extensivamente estudada nos últimos anos, foram aplicadas na obtenção de polifenóis a partir do suco de kiwi, de flavonoides da folha da *Glycyrrhiza glabra* L., das águas residuais de películas de nozes e da *Scutellariae barbatae*, de antioxidantes do suco de alho preto e antocianinas de amoras (DONG et al., 2015; ZHU et al., 2015; CHEN et al., 2015; GAO et al., 2016; HUANG et al., 2017; ZOU et al., 2017).

Apesar de existirem estudos sobre a extração de compostos fenólicos em resíduos do café, nenhum sobre a separação utilizando resinas macroporosas a partir da casca do café está disponível na literatura.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1.OBJETIVO GERAL**

Extrair compostos fenólicos da casca do café utilizando solução de água e etanol e avaliar a adsorção e dessorção desses compostos em diferentes tipos de resinas macroporosas.

### **2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Verificar as melhores condições de extração de compostos fenólicos presentes na casca do café.
- Avaliar a concentração e os tipos de compostos fenólicos presentes na casca do café.
- Identificar as resinas mais eficientes para realizar a adsorção/dessorção em batelada, baseado na capacidade de recuperação dos compostos fenólicos da casca de café.
- Avaliar o perfil dos compostos fenólicos após o processo de dessorção realizado pelas resinas classificadas como mais eficientes.

## **3. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO**

A dissertação foi organizada em forma de capítulos, o conteúdo de cada capítulo será descrito a seguir. No capítulo I, são apresentados a introdução, os objetivos gerais e específicos e a organização da dissertação.

No capítulo II são apresentados a revisão de literatura e dados a respeito dos compostos fenólicos, do mercado do café e dos benefícios da utilização dos seus

subprodutos, bem como suas características e aplicações. Adicionalmente, são fornecidas informações sobre o processo de adsorção e o potencial uso das resinas macroporosas na separação de compostos fenólicos.

No capítulo III, a extração de compostos fenólicos a partir das cascas do café e a influência da razão solução/soluto, temperatura e %Etanol em água foi avaliada, assim como a capacidade antioxidante e as propriedades farmacológicas.

No capítulo IV, o processo de adsorção e dessorção foram estudados. Foi avaliada eficiência de seis diferentes resinas macroporosas de adsorção na recuperação dos compostos fenólicos no extrato hidroalcoólico definido no capítulo anterior.

Por fim, são apresentadas as conclusões gerais referências bibliográficas e um apêndice onde são mostrados detalhes das metodologias que foram empregadas no trabalho.

## CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1. COMPOSTOS FENÓLICOS

Compostos fenólicos são substâncias que possuem um ou mais grupos hidroxila ligados diretamente a um anel aromático. Fenol (Figura 1) é a estrutura na qual o grupo inteiro é baseado e o anel aromático é o benzeno ao qual está ligado um ou mais grupo de hidroxilas, ou outros grupos funcionais, como éteres e ácidos carboxílicos. Dependendo da sua configuração química, podem ser agrupados em várias famílias, como a dos ácidos fenólicos, flavonoides e taninos. Os compostos fenólicos (também chamados polifenóis) são metabólitos secundários amplamente difundidos no reino vegetal (VERMERRIS; NICHOLSON, 2006).

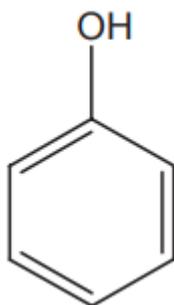


Figura 1: Anel fenólico

Fonte: (VERMERRIS; NICHOLSON, 2006)

As plantas são capazes de sintetizar uma multiplicidade de moléculas orgânicas conhecidas como metabólitos secundários, compostos fenólicos são sintetizados em resposta a condições de estresse, como infecção de plantas, ferimentos, radiação ultravioleta (UV) e temperaturas extremas. Têm uma ótima vantagem em comparação a outros antioxidantes, uma vez que estão presentes em alimentos de origem vegetal e, portanto, são consumidos em grandes quantidades diariamente (a taxa estimada de consumo de ácidos fenólicos é de 25 mg a 1 g por dia, enquanto a ingestão de flavonoides pode variar de 50 a 800 mg por dia), essa ingestão depende da dieta, o que significa consumo de vegetais, frutas, grãos, chá, café, vinho tinto, etc (HERRERO et al., 2012).

Os fenólicos começaram a receber atenção considerável nos últimos anos devido às suas propriedades bioativas, como capacidades antioxidantes, anti-inflamatórias, anticancerígenas e antivirais. São encontrados na natureza em formas agliconas ou glicosiladas, frequentemente pouco solúveis em água, causando uma diminuição na sua biodisponibilidade e efeitos benéficos devido à baixa absorção. A forma aglicona a molécula se apresenta pequena, como um álcool ou um fenol, e trata-se de uma molécula sem açúcar, já na forma glicosilada a molécula possui um açúcar. Para superar essas desvantagens, alternativas químicas e enzimáticas podem ser utilizadas para alterar a sua solubilidade, estabilidade e biodisponibilidade (NÚÑEZ-LÓPEZ et al., 2019).

A extração é o primeiro passo no isolamento de compostos fenólicos e possível purificação. Diversas técnicas têm sido utilizadas com esse intuito, incluindo a extração sólido-líquido com solventes orgânicos, ultrassom, micro-ondas, fluidos supercríticos e processos de alta pressão. Dentre as técnicas mais usadas, a extração sólido-líquido vem tendo destaque. Para garantir uma alta eficiência durante o processo de extração de

compostos fenólicos, é necessário o controle de diversos fatores como o tipo de solvente e sua concentração, a relação entre o solvente e o sólido, o número de etapas de extração, pH, tempo de contato, temperatura e tamanho de partícula da matriz sólida (MUSSATTO et al., 2011a).

Atualmente, compostos fenólicos vêm sendo utilizados em diferentes indústrias, incluindo tintas, fertilizantes, surfactantes, explosivos, têxteis, borrachas, plásticos, agentes de cura e antioxidantes. Além disso, têm sido usados na indústria farmacêutica, mas o seu principal uso é feito na indústria de alimentos empregado em embalagens para prolongar a vida útil dos itens, ajudando a manter a qualidade das propriedades sensoriais e segurança alimentícia, sobretudo os obtidos de forma natural (RAZA et al., 2019).

Matrizes vegetais têm sido cada vez mais estudadas quando o assunto são os compostos fenólicos e estudos vêm sendo desenvolvido no intuito de reduzir o uso de antioxidantes sintéticos nas indústrias. A Tabela 1 mostra uma série de estudos com diferentes métodos de extração de polifenóis de matrizes vegetais.

Tabela 1: Estudos sobre compostos fenólicos em matrizes vegetais

Fonte	Método	Referência
<i>Hibiscus sabdariffa L. calyx</i>	Micro-ondas	(CASSOL; RODRIGUES; ZAPATA NOREÑA, 2019)
<i>Eleusine coracana</i>	Líquido-Sólido	(XIANG et al., 2019)
Azeite de oliva	Líquido-Líquido	(RODRIGUES et al., 2019)
Sementes de chia	Líquido-Sólido	(ALCÂNTARA et al., 2019)
Farinha de mostarda amarela	Nanofiltração	(SINICHI; SIAÑEZ; DIOSADY, 2019)
Avelã	Líquido-Sólido	(PÉREZ-ARMADA et al., 2019)
Resíduo de pergaminho de café	Líquido-Sólido	(MIRÓN-MÉRIDA et al., 2019)
Resíduo de casca de limão	Ultrassom e micro-ondas	(RODSAMRAN; SOTHORNVIT, 2019)
Grãos de café verde	Líquido pressurizado	(XU et al., 2019)
Plantas medicinais	Líquido-Sólido	(MILEVSKAYA; PRASAD; TEMERDASHEV, 2019)
<i>Hibiscus sabdariffa</i>	CO <sub>2</sub> supercrítico	(PIMENTEL-MORAL et al., 2019)
<i>Syzygium cumini</i> (L.)	Membranas	(BALYAN; VERMA; SARKAR, 2019)
Folhas de <i>Morus alba</i>	Ultrassom	(ZHOU et al., 2018)
<i>Punica granatum L.</i>	Líquidos pressurizados e ultrassom	(SUMERE et al., 2018)
<i>Vernonia cinerea</i>	Soxhlet	(ALARA; ABDURAHMAN; UKAEGBU, 2018)
Bagaço de azeitona	Micro-ondas, ultrassom e alta pressão hidrostática	(CHANIOTI; TZIA, 2018)
Casca de cacau	Fluido supercrítico	(VALADEZ-CARMONA et al., 2018)
Azeitonas frescas	Maceração e ultrassom	(DENG et al., 2017)
Borra de café	Auto-hidrólise	(BALLESTEROS et al., 2017)

## 1.1.FENÓLICOS PRESENTES NOS RESÍDUOS DE CAFÉ

Dentre as opções de matrizes que podem ser extraídos compostos fenólicos, encontram-se algumas provenientes de resíduos da indústria cafeeira.

O café é consumido há mais de 1000 anos e atualmente é a bebida mais consumida mundialmente, pertence à família *Rubiaceae*; e seus grãos são produzidos a partir da planta *Coffea L.*, da qual existem mais de 70 espécies. No entanto, apenas duas dessas espécies são exploradas comercialmente em todo o mundo: *Coffea arabica* (Arábica), um arbusto originalmente da Etiópia e que possui melhor desenvolvimento em altitudes elevadas (600-2,000 m), considerada a mais nobre de todas e fornecendo 75% da produção mundial; e *Coffea canephora* (Robusta), adaptada a altitudes abaixo de 600 m, considerada mais ácida, mas mais resistente às pragas, e fornece 25% da produção mundial (MUSSATTO et al., 2011b).

As plantas, como os cafeeiros, mostram mecanismos de defesa que reagem de forma diferente aos agentes de estresse biótico e abiótico. A natureza e a intensidade dessa reação variam de acordo com a idade, o nível de adaptação e a atividade sazonal da planta; e os produtores devem interferir na defesa natural da cultura somente quando confrontado com a possibilidade de perdas. Os compostos bioquímicos envolvidos na defesa natural das plantas são produzidos por seu metabolismo secundário, o que não afeta diretamente o seu crescimento e desenvolvimento, mas funciona como uma resposta ao estresse sofrido (SALGADO et al., 2008).

O consumo de café é motivado principalmente pelo seu sabor e aroma agradáveis, por sensações positivas e seus efeitos fisiológicos sobre o consumidor. Destaca-se, entre outras bebidas, devido a sua atividade antioxidante. Em cafés solúveis e expressos, foi encontrada maior atividade antioxidante do que no vinho tinto ou chá verde, pois é uma fonte rica de compostos fenólicos, especialmente ácidos clorogênicos e seus diferentes grupos de isômeros. Quando o radical R representado na Figura 2 for substituído por um hidrogênio os isômeros apresentados são os ácidos coumaroilquínicos, se for uma hidroxila apresenta os ácidos cafeoilquínicos e quando for OCH<sub>3</sub> representa os ácidos feruloilquínicos. Um dos isômeros de ácido clorogênico, o ácido 5-cafeoilquínico (5-CQA), foi citado como um antioxidante eficaz, presente no café após sua torrefação (VIGNOLI et al., 2014a).

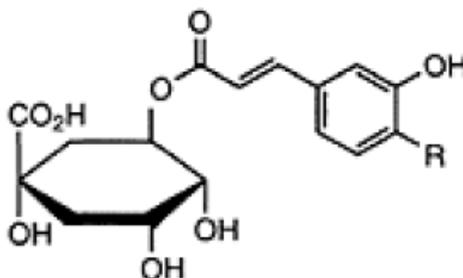


Figura 2: Estrutura química do ácido clorogênico

Fonte: (VERMERRIS; NICHOLSON, 2006)

Fenólicos estão recebendo crescente interesse dos fabricantes de alimentos e consumidores devido a seus benefícios para a saúde. Estudos vêm mostrando relação entre o consumo de alimentos ou bebidas ricos em polifenóis e a prevenção de doenças.

Onde, café, chá ou vinho são as principais fontes de fenólicos, para consumidores regulares destes produtos (HAKEEM SAID et al., 2018).

## 2. ADSORÇÃO

Existem diversos métodos tradicionais para a retirada de fenólicos em soluções aquosas, incluindo, precipitação, coagulação, troca iônica, filtração, separação por membranas e adsorção, sendo esta última a que possui o melhor custo benefício frente às demais. A adsorção (Figura 3) é uma operação de transferência de massa do tipo fluido-sólido. Explora a habilidade de certos sólidos concentrarem em sua superfície determinadas substâncias presentes em soluções líquidas ou gasosas. É o procedimento pelo qual se separa o soluto desejado dos demais componentes contidos nos fluidos avaliados por meio da aderência daquele soluto à superfície do sólido. Denomina-se adsorvente a substância em cuja superfície é retido o composto de interesse, chamado adsorvato. Com a evolução de pesquisas nessa área, foram desenvolvidos alguns materiais adsorventes visando melhorar o processo e reduzir o custo, tais como argila, sílica gel, materiais carbonáceos e diferentes tipos de resinas, entre elas as resinas macroporosas (SUN et al., 2019).



Figura 3: Representação gráfica do processo de adsorção

Fonte: (TADINI et al., 2016)

Uma das principais razões para o uso do processo de adsorção é sua versatilidade; podendo ser utilizado mesmo quando há mais de um composto na solução, para separar diversos componentes de uma mistura e pode ser aplicada em diferentes condições de operação (SELLAOUI et al., 2019).

As indústrias químicas e de alimentos vêm fazendo uso da adsorção na: (i) remoção de cor, odor e de compostos que influenciam negativamente as características sensoriais de produtos, como açúcares, bebidas alcoólicas, sucos de frutas, gorduras e óleos comestíveis, dentre outros; (ii) purificação de ar e gases, na reciclagem de águas residuárias e na recuperação de solventes orgânicos; e (iii) separação e purificação de produtos de alto valor agregado (TADINI et al., 2016).

Para ser um processo operacionalmente viável, os materiais adsorventes utilizados são altamente porosos, com grande área interna por unidade de volume, pois a capacidade adsorvativa por unidade de área de tais sólidos é pequena (TADINI et al., 2016).

A adsorção pode ser de duas formas, física ou química. Adsorção física ou fisissorção é prontamente reversível, resultado de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e a molécula a ser adsorvida. Quando em fase líquida, o equilíbrio entre o adsorvato e a fase fluida é alcançado rapidamente, dada a pequena quantidade de energia envolvida. Outra característica importante é a possibilidade da adsorção em várias camadas superpostas de moléculas adsorvidas (TADINI et al., 2016).

A adsorção química ou quimissorção é resultado de interações mais específicas entre o adsorvente e a primeira camada de soluto adsorvido, envolvendo a partilha de elétrons. A liberação de energia envolvida nesse processo é maior do que a liberada no processo de fisissorção. Ocorre apenas na primeira camada e normalmente é um processo irreversível, em que a dessorção da substância original leva em geral a uma modificação química da mesma, no qual dessorção é o processo contrário ao fenômeno de adsorção, em que moléculas de um dado soluto, inicialmente ligadas a uma superfície sólida, são transferidas para uma fase fluida (TADINI et al., 2016).

## 2.1.ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente por meio de isotermas, as quais explicam a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes, em dada temperatura.

Equações isotérmicas se referem à adsorção física, e são obtidas curvas que são interpretadas para que se obtenha informações sobre a interação entre o material adsorvente e o adsorvato, e elas dão a oportunidade de avaliar a eficiência do processo, sendo ele de separação, purificação e outros (NAVIA et al., 2015)

A correta interpretação das isotermas de adsorção experimentais pode ser realizada em termos de equações matemáticas de adsorção, tais equações são derivadas em estreita conexão com as suposições relativas a um modelo físico do sistema de adsorção. As suposições do modelo são geralmente um resultado da observação experimental. Os resultados experimentais permitem a formulação de uma hipótese sobre o caráter do processo de adsorção (NAVIA et al., 2015).

Dados termodinâmicos fazem-se necessários para definir os adsorventes mais adequados à operação, e vários são os modelos de isotermas que podem ser utilizados para descrever o equilíbrio na adsorção. A escolha de um modelo específico depende de um conjunto de fatores, que inclui desde a concentração do soluto em solução até a explicação do fenômeno em questão do modelo adotado (TADINI et al., 2016).

Os modelos de Henry (ideal), Langmuir e Freundlich são usados para avaliar dados de experimentais das isotermas de equilíbrio, de acordo com as equações abaixo.

Henry:	$q_e = K C_e$	Equação 1
--------	---------------	-----------

Langmuir:	$q_e = \frac{q_m C_e}{K_L + C_e}$	Equação 2
-----------	-----------------------------------	-----------

Freundlich:	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	Equação 3
-------------	-----------------------	-----------

Onde:  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio;  $C_e$  é a concentração no equilíbrio;  $K$  é a constante de Henry;  $q_m$  é a capacidade de adsorção máxima ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $K_L$  é a constante de equilíbrio;  $K_F$  é a constante de Freundlich que indica a capacidade de adsorção do sistema;  $1/n$  é uma constante empírica relacionada a afinidade entre adsorvente e adsorvato.

## 2.2. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Avaliar variação das taxas de transferência de massa que ocorre durante a adsorção é fundamental para o correto dimensionamento do tempo de processo e depende do tipo de adsorbato e do material adsorvente, além de fatores intrínsecos ao processo como a temperatura, agitação e concentração da solução (YANG; AL-DURI, 2005).

Os estudos de equilíbrio de adsorção são importantes para determinar a eficácia da adsorção. No entanto, também é útil estudar o tipo de mecanismo para o processo de adsorção em estudo. No propósito, de investigar o mecanismo de adsorção e as etapas controladoras do processo que incluem transferência de massa e reações químicas se for o caso, modelos cinéticos tem sido desenvolvidos para testar os dados experimentais (TADINI et al., 2016).

A modelagem da cinética de adsorção em resinas macroporosas é feita utilizando dois principais modelos: pseudo - primeira ordem e pseudo - segunda ordem. Ambos os modelos assumem que a diferença entre a concentração média da fase sólida  $q_t$  e a concentração de equilíbrio  $q_e$  é a força motriz para adsorção e a taxa geral de adsorção é proporcional à força motriz (equação de pseudo - primeira ordem) ou o quadrado da força motriz (equação de pseudo - segunda ordem equação). Ambas as equações são amplamente empregadas para testar os mecanismos de adsorção (YANG; AL-DURI, 2005).

$$\text{Pseudo-1}^{\text{a}}\text{-ordem: } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_f t \quad \text{Equação 4}$$

$$\text{Pseudo-2}^{\text{a}}\text{-ordem: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_s q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Equação 5}$$

Onde:  $K_f$  é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-1<sup>a</sup>-ordem;  $K_s$  é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-2<sup>a</sup>-ordem,  $q_t$  ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) é a quantidade de fenólicos adsorvidos no tempo  $t$   $q_e$  é a capacidade de adsorção global do processo, determinada no equilíbrio.

Alguns materiais comumente usados na remoção de compostos fenólicos por adsorção são: carbono ativado, argilas, zeólitas e/ou membranas. Entre todos esses materiais, o carbono ativado é o mais popular para uma grande variedade de compostos fenólicos. O interesse em sua utilização se deve principalmente às suas características estruturais e textura porosa que lhes confere uma grande área superficial e sua natureza química, que pode ser facilmente modificada por produtos químicos para aumentar suas propriedades. No entanto, o carbono ativado apresenta diversas desvantagens como alto custo, pouca recuperação de adsorbato e grande perda do adsorvente, o que tem incentivado estudos sobre outros materiais adsorventes. Dentre estes materiais, destacam-se as resinas macroporosas como o suporte mais eficiente para efetuar essa recuperação (AHMARUZZAMAN, 2008; LIU et al., 2016).

## 3. RESINAS MACROPOROSAS

Resinas macroporosas possuem características diferentes, incluindo polaridade, material, tamanho de partícula, área específica de superfície e o diâmetro dos poros. São de custo relativamente baixo, fáceis de pré-processar e recuperar e são adequadas para produção em grande escala. Nos últimos anos, têm sido utilizadas na separação e purificação de compostos bioativos de muitos materiais (YANG; ZHAO; LIN, 2016)

As resinas são escolhidas de acordo com suas características, como os compostos presentes em sua estrutura, polaridade, área superficial e tamanho do poro. Dependendo dos compostos presentes em sua estrutura, a mesma se torna mais ou menos apolar fazendo com que interaja com diferentes tipos de compostos fenólicos. A

área superficial e o tamanho do poro estão diretamente relacionados ao potencial de adsorção e dessorção.

Desta forma, as vantagens do uso do processo de adsorção na obtenção de extratos ricos em compostos fenólicos têm sido largamente analisadas por pesquisadores nos últimos anos. A tabela 2 mostra estudos sobre resinas macroporosas em diferentes extratos.

Tabela 2: Estudos sobre aplicação de resinas macroporosas na adsorção e dessorção de compostos fenólicos

Matéria-prima	Referência
Casca de cacau	(ZHONG et al., 2019)
Avelã	(PÉREZ-ARMADA et al., 2019)
Mirtilo	(WU et al., 2018)
<i>Astragalus membranaceus</i>	(TANG et al., 2018)
<i>Flopopuli</i>	(ZHANG et al., 2019)
<i>Scutellariae barbatae</i>	(HUANG et al., 2017)
Suco de alho preto	(ZOU et al., 2017)
<i>Macrocystis pyrifera</i>	(LEYTON et al., 2017)
<i>Eupatorium adenophorum</i>	(LIU et al., 2016)
Farelo de adlay	(YANG; ZHAO; LIN, 2016)
<i>Helianthus tuberosus</i>	(SUN et al., 2015)
Amora	(CHEN et al., 2015)
Mirtilo	(BURAN et al., 2014)
<i>Aronia melanocarpa</i>	(GALVÁN D'ALESSANDRO et al., 2013)
<i>Rabdosia serra</i>	(LIN et al., 2012)
<i>Rhodiola rosea</i>	(MA et al., 2009)
Madressilva	(ZHANG et al., 2008)

As resinas podem ser utilizadas em diversos tipos de extratos com diferentes compostos bioativos presentes na sua composição. Para a composição de cada extrato é indicado um tipo de resina diferente, pois possuem diferentes características físicas e químicas, o que está diretamente relacionado com o composto que irá melhor interagir.

#### 4. REFERÊNCIAS

ALARA, O. R.; ABDURAHMAN, N. H.; UKAEGBU, C. I. Soxhlet extraction of phenolic compounds from Vernonia cinerea leaves and its antioxidant activity. **Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants**, v. 11, n. June, p. 12–17, 2018.

ALCÂNTARA, M. A. et al. Effect of the solvent composition on the profile of phenolic compounds extracted from chia seeds. **Food Chemistry**, v. 275, p. 489–496, 2019.

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

BALLESTEROS, L. F. et al. Optimization of autohydrolysis conditions to extract antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. **Journal of Food Engineering**, v. 199, p. 1–8, 2017.

BALYAN, U.; VERMA, S. P.; SARKAR, B. Phenolic compounds from Syzygium cumini (L.) Skeels leaves: Extraction and membrane purification. **Journal of**

**Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants**, v. 12, n. December 2018, p. 43–58, 2019.

BERK, S. . et al. Screening of the antioxidant, antimicrobial and DNA damage protection potentials of the aqueous extract of *Asplenium ceterach* DC. **African Journal of Biotechnology**, v. 10, n. 44, p. 8902–8908, 2011.

BURAN, T. J. et al. Adsorption/desorption characteristics and separation of anthocyanins and polyphenols from blueberries using macroporous adsorbent resins. **Journal of Food Engineering**, v. 128, p. 167–173, 2014.

CASSOL, L.; RODRIGUES, E.; ZAPATA NOREÑA, C. P. Extracting phenolic compounds from *Hibiscus sabdariffa* L. calyx using microwave assisted extraction. **Industrial Crops and Products**, v. 133, n. August 2018, p. 168–177, 2019.

CHANIOTI, S.; TZIA, C. Extraction of phenolic compounds from olive pomace by using natural deep eutectic solvents and innovative extraction techniques. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 48, p. 228–239, 2018.

CHAO, Y. et al. Macroporous polystyrene resins as adsorbents for the removal of tetracycline antibiotics from an aquatic environment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 15, p. 1–8, 2014.

CHEN, Y. et al. Adsorption properties of macroporous adsorbent resins for separation of anthocyanins from mulberry. **Food Chemistry**, v. 194, p. 712–722, 2015.

CORREA, L. J.; RUIZ, R. Y.; MORENO, F. L. Effect of falling-film freeze concentration on bioactive compounds in aqueous coffee extract. n. April 2017, p. 1–8, 2018.

DE OLIVEIRA, J. L. et al. Characterization and mapping of waste from coffee and eucalyptus production in Brazil for thermochemical conversion of energy via gasification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 52–58, 2013.

DENG, J. et al. Comparative evaluation of maceration and ultrasonic-assisted extraction of phenolic compounds from fresh olives. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 37, p. 328–334, 2017.

ESQUIVEL, P.; JIMÉNEZ, V. M. Functional properties of coffee and coffee by-products. **Food Research International**, v. 46, n. 2, p. 488–495, 2012.

GALVÁN D'ALESSANDRO, L. et al. Integrated process extraction-adsorption for selective recovery of antioxidant phenolics from *Aronia melanocarpa* berries. **Separation and Purification Technology**, v. 120, p. 92–101, 2013.

GUO, C. et al. Purification of polyphenols from kiwi fruit peel extracts using macroporous resins and high-performance liquid chromatography analysis. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 53, n. 6, p. 1486–1493, 2018.

HAJJI, T. et al. Identification and characterization of phenolic compounds extracted from barley husks by LC-MS and antioxidant activity in vitro. **Journal of Cereal Science**, v. 81, p. 83–90, 2018.

HAKHEEM SAID, I. et al. **Tea and coffee time with bacteria – Investigation of uptake of key coffee and tea phenolics by wild type E. coli.** [s.l.] Elsevier Ltd, 2018. v. 108

HERRERO, M. et al. Extraction Techniques for the Determination of Phenolic Compounds in Food. **Comprehensive Sampling and Sample Preparation**, v. 4, p. 159–180, 2012.

HUANG, P. et al. Optimization of integrated extraction-adsorption process for the extraction and purification of total flavonoids from *Scutellariae barbatae* herba. **Separation and Purification Technology**, v. 175, p. 203–212, 2017.

INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION. Monthly export statistics - August 2018 In thousand 60kg bags. n. November, p. 1, 2018.

IRONDI, E. A. et al. Enzymes inhibitory property, antioxidant activity and phenolics profile of raw and roasted red sorghum grains in vitro. **Food Science and Human Wellness**, 2019.

JOKI, S. Food and Bioproducts Processing New perspective in extraction of plant biologically active compounds by green solvents Marina Cvjetko Bubalo a , Senka Vidovi ´. v. 9, p. 52–73, 2018.

LAVELLI, V. et al. Grape skin phenolics as inhibitors of mammalian  $\alpha$ -glucosidase and  $\alpha$ -amylase - Effect of food matrix and processing on efficacy. **Food and Function**, v. 7, n. 3, p. 1655–1663, 2016.

LEYTON, A. et al. Purification of phlorotannins from *Macrocystis pyrifera* using macroporous resins. **Food Chemistry**, v. 237, p. 312–319, 2017.

LIN, L. et al. Macroporous resin purification behavior of phenolics and rosmarinic acid from *Rabdosia serra* (MAXIM.) HARA leaf. **Food Chemistry**, v. 130, n. 2, p. 417–424, 2012.

LIU, B. et al. Enrichment and separation of chlorogenic acid from the extract of *Eupatorium adenophorum* Spreng by macroporous resin. v. 1008, p. 58–64, 2016.

MA, C. et al. Preparative separation and purification of rosavin in *Rhodiola rosea* by macroporous adsorption resins. **Separation and Purification Technology**, v. 69, n. 1, p. 22–28, 2009.

MILEVSKAYA, V. V.; PRASAD, S.; TEMERDASHEV, Z. A. Extraction and chromatographic determination of phenolic compounds from medicinal herbs in the Lamiaceae and Hypericaceae families: A review. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 1036–1049, 2019.

MIRÓN-MÉRIDA, V. A. et al. Valorization of coffee parchment waste (*Coffea arabica*) as a source of caffeine and phenolic compounds in antifungal gellan gum films. **Lwt**, v. 101, p. 167–174, 2019.

MUSSATTO, S. I. et al. Extraction of antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. **Separation and Purification Technology**, v. 83, n. 1, p. 173–179, 2011a.

MUSSATTO, S. I. et al. Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n. 5, p. 661–672, 2011b.

NASCIMENTO, L. DA S. DE M. DO; SANTIAGO, M. C. P. DE A.; OLIVEIRA, E. M. M.; BORGUINI, R. G.; BRAGA, E. E. O.; MARTINS, V. DE C.; PACHECO, S.; SOUZA, M. C.; GODOY, R. L. DE O. Sci Forschen Nutrition and Food Technology: Open Access Characterization of Bioactive Compounds in. n. vitamin C, p. 1–7, 2017.

NAVIA, D. P. et al. Revista Mexicana de Ingenier{í}a Q u {í}mica. **Journal of Food Engineering**, v. 23, n. 2, p. 765–778, 2015.

NÚÑEZ-LÓPEZ, G. et al. Fructosylation of phenolic compounds by levansucrase from *Gluconacetobacter diazotrophicus*. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 122, p. 19–25, 2019.

PANJA, P. ScienceDirect Green extraction methods of food polyphenols from vegetable materials. **Current Opinion in Food Science**, 2017.

PÉREZ-ARMADA, L. et al. Extraction of phenolic compounds from hazelnut shells by green processes. **Journal of Food Engineering**, v. 255, n. September 2018, p. 1–8, 2019.

PILAR PRIETO, MANUEL PINEDA, 2 AND MIGUEL AGUILAR. Spectrophotometric Quantitation of Antioxidant Capacity through the Formation of a Phosphomolybdenum Complex: Specific Application to the Determination of Vitamin E. *v. 21, n. 4, p. 1459–1465, 2003.*

PIMENTEL-MORAL, S. et al. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of bioactive compounds from *Hibiscus sabdariffa*. **Journal of Supercritical Fluids**, *v. 147, p. 213–221, 2019.*

RAZA, W. et al. Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, *v. 71, p. 1–18, 2019.*

RODRIGUES, I. et al. Variation of biochemical and antioxidant activity with respect to the phenological stage of *Tithonia diversifolia* Hemsl. (Asteraceae) populations. **Industrial Crops & Products**, *v. 121, n. January, p. 241–249, 2018.*

RODRIGUES, N. et al. Ancient olive trees as a source of olive oils rich in phenolic compounds. **Food Chemistry**, *v. 276, p. 231–239, 2019.*

RODSAMRAN, P.; SOTHORNVIT, R. Extraction of phenolic compounds from lime peel waste using ultrasonic-assisted and microwave-assisted extractions. **Food Bioscience**, *v. 28, n. March 2018, p. 66–73, 2019.*

ROSTAGNO, M. A. et al. **Phenolic Compounds in Coffee Compared to Other Beverages**. [s.l.] Elsevier Inc., 2014.

RUFINO, M. DO S. M. et al. Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, *v. 121, n. 4, p. 996–1002, 2010.*

SALGADO, P. R. et al. Total phenol concentrations in coffee tree leaves during fruit development. **Scientia Agricola**, *v. 65, n. 4, p. 354–359, 2008.*

SELLAOUI, L. et al. Adsorption of phenol on microwave-assisted activated carbons: Modelling and interpretation. **Journal of Molecular Liquids**, *v. 274, p. 309–314, 2019.*

SINICHI, S.; SIAÑEZ, A. V. L.; DIOSADY, L. L. Recovery of phenolic compounds from the by-products of yellow mustard protein isolation. **Food Research International**, *v. 115, p. 460–466, 2019.*

SUMERE, B. R. et al. Combining pressurized liquids with ultrasound to improve the extraction of phenolic compounds from pomegranate peel (*Punica granatum* L.). **Ultrasonics Sonochemistry**, *v. 48, n. January, p. 151–162, 2018.*

SUN, J. et al. Insight into the mechanism of adsorption of phenol and resorcinol on activated carbons with different oxidation degrees. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, *v. 563, p. 22–30, 2019.*

SUN, P. C. et al. Preliminary enrichment and separation of chlorogenic acid from *Helianthus tuberosus* L. leaves extract by macroporous resins. **Food Chemistry**, *v. 168, p. 55–62, 2015.*

TANG, D. et al. Simple and efficient approach for enrichment of major isoflavonoids from *Astragalus membranaceus* with macroporous resins and their nephroprotective activities. **Industrial Crops and Products**, *v. 125, n. August, p. 276–283, 2018.*

THAIPONG, K. et al. Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts. **Journal of Food Composition and Analysis**, *v. 19, n. 6–7, p. 669–675, 2006.*

THE INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION. World coffee consumption. **World coffee consumption**, *p. 2, 2015.*

VALADEZ-CARMONA, L. et al. Valorization of cacao pod husk through supercritical fluid extraction of phenolic compounds. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 131, n. September 2017, p. 99–105, 2018.

VERMERRIS, W.; NICHOLSON, R. Families of phenolic compounds and means of classification. **Phenolic Compound Biochemistry**, p. 1–34, 2006.

VIGNOLI, J. A. et al. Roasting process affects differently the bioactive compounds and the antioxidant activity of arabica and robusta coffees. **Food Research International**, v. 61, p. 279–285, 2014a.

VIGNOLI, J. A. et al. Roasting process affects differently the bioactive compounds and the antioxidant activity of arabica and robusta coffees. **Food Research International**, v. 61, p. 279–285, 2014b.

WU, Y. et al. Ultrasound assisted adsorption and desorption of blueberry anthocyanins using macroporous resins. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 48, n. February, p. 311–320, 2018.

XIANG, J. et al. Profile of phenolic compounds and antioxidant activity of finger millet varieties. **Food Chemistry**, v. 275, p. 361–368, 2019.

XU, J.; HU, Q.; LIU, Y. Antioxidant and DNA-Protective Activities of Chlorogenic Acid Isomers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 11625–11630, 2012.

XU, J. L. et al. Simultaneous roasting and extraction of green coffee beans by pressurized liquid extraction. **Food Chemistry**, v. 281, p. 261–268, 2019.

YANG, Q.; ZHAO, M.; LIN, L. Adsorption and desorption characteristics of adlay bran free phenolics on macroporous resins. **Food Chemistry**, v. 194, p. 900–907, 2016.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 25–34, 2005.

ZENGİN, G. et al. Phenolic profile and pharmacological propensities of *Gynandris sisyrinchium* through in vitro and in silico perspectives. **Industrial Crops and Products**, v. 121, n. February, p. 328–337, 2018.

ZHANG, B. et al. Separation of chlorogenic acid from honeysuckle crude extracts by macroporous resins. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 867, n. 2, p. 253–258, 2008.

ZHANG, Y. et al. Adsorption/desorption characteristics and enrichment of quercetin, luteolin and apigenin from *Flos populi* using macroporous resin. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 29, n. 1, p. 69–76, 2019.

ZHONG, J. L. et al. A simple and efficient method for enrichment of cocoa polyphenols from cocoa bean husks with macroporous resins following a scale-up separation. **Journal of Food Engineering**, v. 243, p. 82–88, 2019.

ZHOU, P. et al. Enhanced phenolic compounds extraction from *Morus alba* L. leaves by deep eutectic solvents combined with ultrasonic-assisted extraction. **Industrial Crops and Products**, v. 120, n. April, p. 147–154, 2018.

ZOU, Y. et al. Enrichment of antioxidants in black garlic juice using macroporous resins and their protective effects on oxidation-damaged human erythrocytes. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 1060, p. 443–450, 2017.

### **CAPÍTULO III – ARTIGO 1: AVALIAÇÃO DO EXTRATO DE CASCA DE CAFÉ (*Coffea canephora*) EM ATIVIDADE ANTIOXIDANTE E PROPRIEDADES FARMACOLÓGICAS**

#### **RESUMO**

O Brasil é o maior produtor e exportador mundial de café. Devido ao expressivo consumo, produção e exportação, grandes quantidades de subprodutos são gerados durante o processamento industrial dos grãos de café. Entretanto, há quantidades relevantes de substâncias fenólicas remanescentes nesses resíduos, que poderiam ser utilizadas pela indústria de alimentos devido a seu potencial antioxidante. Portanto, o objetivo do presente estudo foi avaliar o potencial farmacológico e determinar o perfil fenólico da casca de café utilizando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência. Foi encontrado uma quantidade de 35 mg EAG/ g de casca de café e a análise de CLAE encontrou dois compostos majoritários do café, ácido clorogênico e ácido cafeico. Foram realizadas as análises antioxidantes de DPPH, ABTS, Fosfomolibdênio e FRAP, onde o extrato apresentou melhor potencial redutor. O extrato também foi testado de acordo com a capacidade de inibição das enzimas  $\alpha$ -amilase e  $\alpha$ -glucosidase e apresentou maior inibição para  $\alpha$ -glucosidase. Os dados apresentados mostraram que o extrato da casca de café da variedade *Coffea canephora* como uma forma eficiente e viável para a obtenção de um antioxidante natural.

#### **ABSTRACT**

Brazil is the world's largest producer and exporter of coffee. Due to the expressive consumption, production and export, large quantities of by-products are generated during the industrial processing of coffee. However, there are significant amounts of phenolic substances remaining in these residues, which could be used by the food industry due to their antioxidant potential. Therefore, the objective of the present study was to evaluate the pharmacological potential and determination of the phenolic profile of the coffee husks using the high performance liquid chromatography technique. An amount of 35 mg EAG / g of coffee husks was found and the HPLC analysis found two major compounds of coffee, chlorogenic acid and caffeic acid. The antioxidant assays of DPPH, ABTS, Phosphomolybdenum and FRAP were carried out, where the extract presented better reducing potential. The extract was also tested according to the inhibition capacity of  $\alpha$ -amylase and  $\alpha$ -glucosidase enzymes and showed greater inhibition for  $\alpha$ -glucosidase. The data showed that the coffee bark extract of the *Coffea canephora* variety as an efficient and viable way to obtain a natural antioxidant.

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor e exportador mundial de café, representando cerca de 30% do mercado mundial (International Coffee Organization, 2018). Seu consumo está associado como uma importante fonte de antioxidantes na dieta, cujo efeito pode ser atribuído aos compostos fenólicos presentes nesse produto (ANDRADE et al., 2012). O efeito antioxidante de determinados produtos naturais está relacionado à redução dos danos causados às células pelos radicais livres formados durante o estresse oxidativo (RODRIGUES et al., 2018). Mesmo presentes em baixa concentração, as substâncias antioxidantes podem prolongar a vida útil dos alimentos e promover a saúde dos consumidores, reduzindo o risco de desenvolvimento de doenças crônico-degenerativas como a diabetes, hipertensão, câncer e outras doenças inflamatórias (HAJJI et al., 2018). Os principais compostos fenólicos existentes no café são os ácidos clorogênicos e seus produtos de degradação (ácidos cafeico, ferúlico e cumárico), que possuem ação antioxidante bem conhecida, pois são amplamente distribuídos nos vegetais (XU; HU; LIU, 2012).

Devido ao expressivo consumo, produção e exportação, grandes quantidades de subprodutos são gerados durante o processamento industrial dos grãos de café, já que mais de 50% da fruta é descartada durante o processamento, resíduos esses que normalmente são destinados para cultivos orgânicos como adubo (ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012). Entretanto, há quantidades relevantes de substâncias fenólicas remanescentes nesses resíduos, que poderiam ser utilizadas pela indústria de alimentos devido a seu potencial antioxidante, agregando valor a esses subprodutos. Somado a isso, vem sendo verificado um interesse crescente na substituição de aditivos sintéticos por substâncias naturais, mas que possuam um custo de produção reduzido.

Os principais tipos de doenças crônicas não transmissíveis (DCNTs) são doenças cardiovasculares (como ataques cardíacos e derrames), cânceres, doenças respiratórias crônicas (como doença pulmonar obstrutiva crônica e asma) e diabetes. São responsáveis por cerca de três quartos das mortes em países de baixa e média renda, o que equivale a cerca de 32 milhões de pessoas (WHO, 2019). Os medicamentos para os tratamentos das DCNTs além de terem custo elevado, possuem efeitos colaterais associados à saúde humana o que vem desenvolvendo crescente exploração dos produtos de origem natural (ZENGIN et al., 2018).

Diante dos fatos apresentados, o objetivo do presente estudo foi avaliar o potencial farmacológico e determinar o perfil fenólico da casca de café utilizando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência. Além disso, possíveis interações entre os fenólicos principais e os efeitos inibitórios enzimáticos foram determinadas.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 REAGENTES

Trolox, DPPH, TPTZ, ABTS, Folin-Ciocalteu, ácido gálico,  $\alpha$  - amilase,  $\alpha$  - glucosidase, DNS, PNPG e demais reagentes foram adquiridos da Sigma–Aldrich (St. Louis, MO).

### 2.2 MATÉRIA PRIMA

As cascas de café (*Coffea canephora*), da variedade Robustão capixaba (EMCAPA 8141), foram cedidas pelo Instituto de Agronomia da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (Seropédica, RJ, Brasil). O café foi colhido manualmente em julho de 2017 e seco em terreiro com a casca (“via seca”), o café foi descascado e a casca foi separada e acondicionada. As cascas não tiveram nem um tipo de controle

durante o armazenamento. Antes de serem utilizadas, as cascas foram secas em estufa ventilada a 60 °C até ser obtido peso constante (Umidade = 9,8 %), sendo posteriormente trituradas até um pó fino utilizando um moinho de facas.

### **2.3 PREPARAÇÃO DOS EXTRATOS**

Para definir a condição ideal de extração, foram realizados dois planejamentos experimentais visando obter os melhores parâmetros, apesar de ter apresentado bons resultados os mesmos não foram significante estatisticamente. Os dados são apresentados nos Apêndices I e II.

O material em pó (1 g) foi misturado com 30 mL de etanol 35% em água e foi agitada por 1 hora em shaker a 45 °C. Após o processo, as amostras foram centrifugadas a 3.500 rpm por 10 min e o sobrenadante filtrado e recolhido para as análises, assim foi definido o extrato.

### **2.4 DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS**

Realizado por método espectofotométrico, onde 1 mL do extrato foi misturado a 1 mL da solução Folin–Ciocalteu (0,2 N). Após 3 minutos, 1,5 mL de uma solução aquosa de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10% p/p) foi adicionado a mistura, e a reação ocorreu a temperatura ambiente por 2 h no escuro. A absorbância foi medida a 725 nm e os resultados expressos em equivalentes de ácido gálico (EAG) (SWAIN E HILLIS, 1959).

### **2.5 DETERMINAÇÃO DO PERFIL DE COMPOSTOS FENÓLICOS**

O extrato foi injetado em cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) Alliance 2690/5 (Waters, Milford, EUA) e um detector de fotodiodo Waters 2996 (270, 310 e 370 nm). A coluna utilizada foi uma Thermo® (BDS Hypersil C18; 100 × 4,6 mm x 2,4 µm), operando a um fluxo de 1,0 mL.min<sup>-1</sup>, com volume de injeção de 10 µL e tempo total de 28 min. Na fase móvel foram utilizados 0,15% de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (solução A) e acetonitrila (solução B), utilizando de uma eluição gradiente da seguinte forma: eluição isocrática 95% A / 5% B, 0-12 min; 88% A / 12% B, 12-18 min; 80% A / 20% B, 18-20 min; 50% A / 50% B, 20-25 e depois devolvido ao inicial (NASCIMENTO et al., 2017).

Os padrões foram obtidos da Sigma Aldrich Chemical Co. (St. Louis, MO). A padronização externa foi feita com ácido gálico, ácido clorogênico, ácido cafeico e ácido p-cumárico. Todos os padrões foram preparados a 2 mg/mL em metanol e armazenados no escuro a -18 °C. A quantificação dos compostos fenólicos foi obtida utilizando o cromatograma e o fator de diluição do extrato.

## **2.6 CAPACIDADE ANTIOXIDANTE**

### **2.6.1 DPPH**

Realizado por método espectofotométrico, onde 2,85 mL de uma solução do radical DPPH\* (0,06 mM, cuja absorbância é próxima a 700 a 517 nm) foram misturados a 150 µL de extrato. Em seguida, a mistura foi homogeneizada em um tubo vedado e mantida em repouso ao abrigo da luz, em temperatura ambiente por 60 minutos. A leitura foi realizada a 517 nm e os resultados foram expressos em mg de Trolox Equivalente/g amostra (mg TE/ g amostra) (RUFINO et al., 2010).

### **2.6.2 ABTS**

Realizado por método espectofotométrico, onde uma alíquota de 30 µL do extrato foi transferida para tubos de ensaio com 3,0 mL do radical ABTS e homogeneizado em

agitador de tubos. A leitura foi realizada a 734 nm após 6 minutos da mistura ter sido feita. Foi utilizado álcool etílico, como branco, para calibrar o espectrofotômetro. Os resultados foram expressos em mg de Trolox Equivalente/g amostra (mg TE/ g amostra) (RUFINO et al., 2010).

### **2.6.3 FOSFOMOLIBDÊNIO**

Realizado por método espectrofotométrico, onde uma alíquota de 0,3 mL de extrato foi adicionado a uma mistura reagentes (3 mL), contendo 0,6 M de ácido sulfúrico, 28 mM de fosfato de sódio e 4 mM de molibdato de amônio. Após 90 min de incubação a 95 °C, a absorbância da mistura foi lida a 695 nm, com um branco de 0,3 mL etanol com 3 mL da mistura de reagentes. Os resultados foram expressos em milimoles de Trolox por grama de amostra (mmol TE / g amostra) (PILAR PRIETO, MANUEL PINEDA, 2003).

### **2.6.4 FRAP**

Realizado por método espectrofotométrico, onde uma alíquota de 90 µL de extrato foram misturados a 270 mL de água, em seguida foram adicionados 2,7 mL do reagente de FRAP. Esta mistura foi agitada e deixada em repouso num banho de aquecimento a 37 °C por 30 min na ausência de luz. A leitura da absorbância foi feita a 595 nm. Os resultados foram expressos em Trolox equivalente por grama de amostra (mg TE/g amostra) (THAIPONG et al., 2006).

## **2.7 PROPRIEDADES FARMACOLÓGICAS**

### **2.7.1 INIBIÇÃO DA $\alpha$ - AMILASE**

Para o ensaio foi usado 100 µL da solução de enzima  $\alpha$ -amilase, 100 µL de extrato e 250 µL de uma solução de amido, a mistura foi levada ao banho maria por 5 min a 37 °C, posteriormente foi adicionado 250 µL de solução de DNS. A mistura foi levada ao banho maria por 15 min a 100 °C, em seguida levada ao banho de gelo e foi adicionado 2 mL de água destilada. A leitura foi realizada a 540 nm e os resultados foram expressos em equivalente a acarbose por grama de amostra (mg acarbose/ g amostra) (LAVELLI et al., 2016).

### **2.7.2 INIBIÇÃO DA $\alpha$ - GLUCOSIDASE**

100 µL da solução de enzima  $\alpha$ -glucosidase (0,04/100 mL), 50 µL de extrato e após 5 min é adicionado 50 µL de tampão fosfato (pH 6,8) e posteriormente 50 µL de PNPG (0,04/100 mL). A mistura foi levada ao banho maria por 30 min a 37 °C, em seguida foi adicionado 1 mL de solução de glicina (pH 11) para parar a reação. A leitura foi realizada a 400 nm e os resultados foram expressos em equivalente de acarbose por grama de amostra (mg acarbose/ g amostra)(LAVELLI et al., 2016).

## **2.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA**

Todos os dados apresentados neste estudo foram analisados no software estatístico R na versão 3. Todos os ensaios foram realizados em triplicata com 3 repetições das análises. Os resultados foram expressos como valores médios e desvio padrão. As diferenças entre os diferentes extratos foram analisadas usando uma análise de variância (ANOVA) seguida pela diferença honesta significativa de Tukey com  $p = 0,05$ . Foi realizada a análise estatística descritiva da Correlação de Pearson, com o objetivo de medir o grau de correlação das análises antioxidantes.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.3 DETERMINAÇÃO DO PERFIL DE COMPOSTOS FENÓLICOS

O presente estudo investigou o perfil de compostos fenólicos quantitativa e qualitativamente da casca de café robusta (*Coffea canephora*).

Alguns estudos utilizaram diferentes resíduos da produção de café, como Mirón-Mérida et al.(2019), que utilizaram pergaminho de café e encontraram as condições ótimas de extração, de 75 °C e 70% de etanol, 2,92 mg EAG/ g amostra . Já Mussatto, Ballesteros e Teixeira, utilizando metanol, obtiveram o maior valor extração de compostos fenólicos em 18,2 mg EAG / g de amostra utilizando coffee silverskin. Neste trabalho, foi utilizado um menor percentual de etanol, assim reduzindo o volume de solvente utilizado e foi encontrado um valor de 35 mg EAG/ g de casca de café seca.

O café da variedade *Coffea canephora* possui uma maior capacidade antioxidante e mais cafeína quando comparado com o café arábica (*Coffea arábica*) (VIGNOLI et al., 2014).

Dois compostos fenólicos foram encontrados no extrato escolhido. Figura 2 mostra o cromatograma a 325 nm com dois picos que foram identificados os ácidos clorogênico e cafeico, sendo ambos comumente encontrados em amostras de café. Constatou-se a presença de vários outros picos cromatográficos com o mesmo espectro UV-visível do ácido clorogênico.

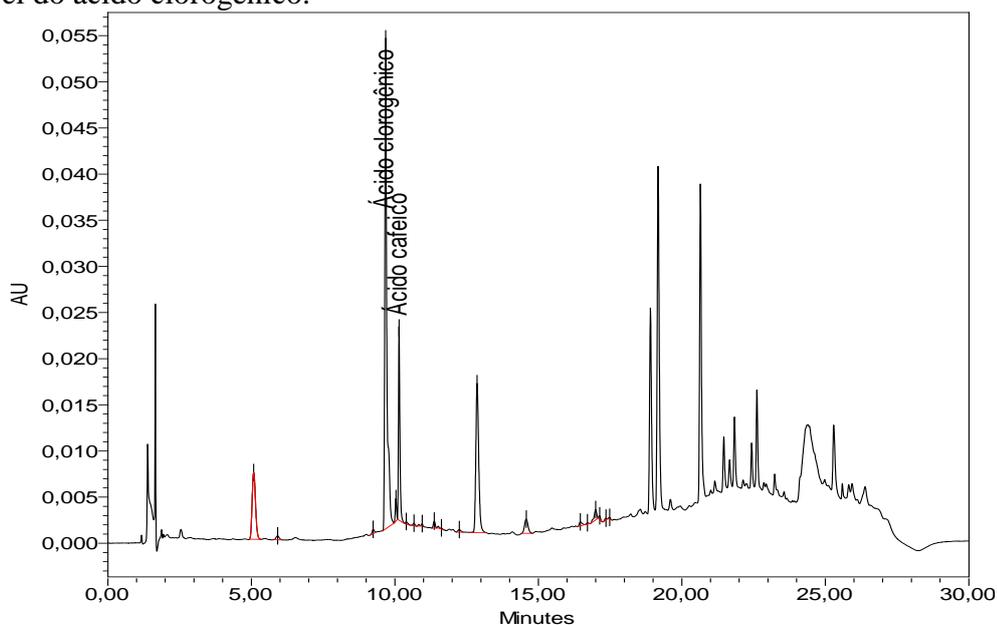


Figura 1: Cromatograma da composição do extrato

A quantificação dos mesmos é mostrada na Tabela 1. O perfil de conteúdo de compostos fenólicos identificado pode estar associado a outros estudos, nos quais o ácido clorogênico foi encontrado como o metabolito predominante para muitos resíduos do café(MIRÓN-MÉRIDA et al., 2019).

Tabela 1: Quantidade dos compostos fenólicos presentes no extrato

Composto fenólico	Extrato (mg/ g amostra)
Ácido clorogênico	2,56 ± 0,02
Ácido cafeico	0,04 ± 0,00

### 3.4 CAPACIDADE ANTIOXIDANTE

Estudos recentes vêm sendo desenvolvidos com foco em obter antioxidantes de forma natural, pelo desempenho mostrado na prevenção de doenças associadas ao estresse oxidativo. Os dados sobre a capacidade a antioxidante do extrato de casca de café são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Capacidade antioxidante do extrato de casca de café

	Fosfomolibdênio (mmol DPPH (mg TE/ trolox/g de amostra)	(mg TE/ g amostra)	FRAP (mg TE/ g amostra)	ABTS (mg TE/ g amostra)
Extrato	5,65 ± 0,04	46,71 ± 0,78	59,10 ± 0,35	25,03 ± 0,004

Apesar de ser um extrato com a maior parte de sua composição sendo água, o mesmo apresentou resultados significativos comparados com os dados disponíveis na literatura. No entanto, a atividade antioxidante aumenta após o processo de torrefação (IRONDI et al., 2019), o que faz com que as características da matéria prima favoreçam o aumento da capacidade antioxidante.

O poder redutor é um mecanismo antioxidante importante. A amostra apresentou um maior poder redutor do que o sequestrante de radicais livres presentes, já que o valor de FRAP e de fosfomolibdênio foi maior que o de DPPH e ABTS.

A Tabela 4 mostra os coeficientes de correlação de Pearson referente às análises antioxidantes realizadas. Os coeficientes indicam a relação entre as análises e quanto maior, mais forte é a correlação entre os métodos. Todos os coeficientes foram positivos, o que significa que são proporcionais, enquanto um aumenta o outro também aumenta. A análise de FRAP mostrou uma relação intermediária com os demais, os resultados mostraram a similaridade dos métodos DPPH e ABTS que possuem o mesmo princípio que é a transferência de elétrons (ZENGIN et al., 2018). O método de fosfomolibdênio, que consiste em reduzir o Mo (VI) para Mo (V) pela amostra, mostrou forte similaridade com os métodos de DPPH e ABTS.

Tabela 3: Coeficiente de correlação de Pearson

	FRAP	DPPH	ABTS	FOSFOMOLIBDÊNIO
FRAP	1			
DPPH	0,392	1		
ABTS	0,358	0,999	1	
FOSFOMOLIBDÊNIO	0,248	0,988	0,993	1

### 3.5 PROPRIEDADES FARMACOLÓGICAS

A inibição enzimática é considerada uma das estratégias mais eficazes para problemas de saúde globais. O papel catalítico que as enzimas  $\alpha$  - amilase e  $\alpha$  - glucosidase desempenham na digestão e absorção de carboidratos consumidos na dieta.

A atividade inibitória enzimática é mostrada na tabela 4. Os dados foram expressos em mg de Acarbose/mL, que é um remédio sintético para o tratamento de diabetes.

Tabela 4: Atividade inibitória enzimática

	$\alpha$ - glucosidase(mg Acarbose/mL)	$\alpha$ - amilase(mg Acarbose/mL)
Extrato	13,74 ± 0,86	2,78 ± 0,14

O extrato apresentou inibição para as duas enzimas, sendo o efeito inibidor mais potente na  $\alpha$ -glicosidase do que a  $\alpha$ -amilase. Comparado com valores encontrados na literatura, apresentou valores mais expressivos comparado com extratos de sorgo antes da torrefação (BERK et al., 2011).

Esses resultados estão relacionados ao teor de compostos fenólicos presentes na amostra, que é expressivo (35,5 mg EAG/ g amostra seca). Relatos anteriores também observaram a correlação de componentes fenólicos com atividade antioxidante e inibitória enzimática (ZENGIN et al., 2018).

#### 4 CONCLUSÃO

O presente estudo caracterizou a extração de compostos fenólicos presentes na casca do café oriunda da UFRRJ da variedade *Coffea canephora*. O extrato foi caracterizado de acordo com a capacidade antioxidante e apresentou melhor potencial redutor e resultados mais expressivos para a enzima  $\alpha$  - glicosidase. De acordo com os dados disponíveis na literatura, o extrato se mostra uma forma eficiente e viável para a obtenção de um antioxidante natural.

#### 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALARA, O. R.; ABDURAHMAN, N. H.; UKAEGBU, C. I. Soxhlet extraction of phenolic compounds from Vernonia cinerea leaves and its antioxidant activity. **Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants**, v. 11, n. June, p. 12–17, 2018.

ALCÂNTARA, M. A. et al. Effect of the solvent composition on the profile of phenolic compounds extracted from chia seeds. **Food Chemistry**, v. 275, p. 489–496, 2019.

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

BALLESTEROS, L. F. et al. Optimization of autohydrolysis conditions to extract antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. **Journal of Food Engineering**, v. 199, p. 1–8, 2017.

BALYAN, U.; VERMA, S. P.; SARKAR, B. Phenolic compounds from Syzygium cumini (L.) Skeels leaves: Extraction and membrane purification. **Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants**, v. 12, n. December 2018, p. 43–58, 2019.

BERK, S. . et al. Screening of the antioxidant, antimicrobial and DNA damage protection potentials of the aqueous extract of Asplenium ceterach DC. **African Journal of Biotechnology**, v. 10, n. 44, p. 8902–8908, 2011.

BURAN, T. J. et al. Adsorption/desorption characteristics and separation of anthocyanins and polyphenols from blueberries using macroporous adsorbent resins. **Journal of Food Engineering**, v. 128, p. 167–173, 2014.

CASSOL, L.; RODRIGUES, E.; ZAPATA NOREÑA, C. P. Extracting phenolic compounds from Hibiscus sabdariffa L. calyx using microwave assisted extraction. **Industrial Crops and Products**, v. 133, n. August 2018, p. 168–177, 2019.

CHANIOTI, S.; TZIA, C. Extraction of phenolic compounds from olive pomace by using natural deep eutectic solvents and innovative extraction techniques. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 48, p. 228–239, 2018.

CHAO, Y. et al. Macroporous polystyrene resins as adsorbents for the removal of tetracycline antibiotics from an aquatic environment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 15, p. 1–8, 2014.

CHEN, Y. et al. Adsorption properties of macroporous adsorbent resins for separation of anthocyanins from mulberry. **Food Chemistry**, v. 194, p. 712–722, 2015.

CORREA, L. J.; RUIZ, R. Y.; MORENO, F. L. Effect of falling-film freeze concentration on bioactive compounds in aqueous coffee extract. n. April 2017, p. 1–8, 2018.

DE OLIVEIRA, J. L. et al. Characterization and mapping of waste from coffee and eucalyptus production in Brazil for thermochemical conversion of energy via gasification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 52–58, 2013.

DENG, J. et al. Comparative evaluation of maceration and ultrasonic-assisted extraction of phenolic compounds from fresh olives. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 37, p. 328–334, 2017.

ESQUIVEL, P.; JIMÉNEZ, V. M. Functional properties of coffee and coffee by-products. **Food Research International**, v. 46, n. 2, p. 488–495, 2012.

GALVÁN D'ALESSANDRO, L. et al. Integrated process extraction-adsorption for selective recovery of antioxidant phenolics from Aronia melanocarpa berries. **Separation and Purification Technology**, v. 120, p. 92–101, 2013.

GUO, C. et al. Purification of polyphenols from kiwi fruit peel extracts using macroporous resins and high-performance liquid chromatography analysis. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 53, n. 6, p. 1486–1493, 2018.

HAJJI, T. et al. Identification and characterization of phenolic compounds extracted from barley husks by LC-MS and antioxidant activity in vitro. **Journal of Cereal Science**, v. 81, p. 83–90, 2018.

HAKHEEM SAID, I. et al. **Tea and coffee time with bacteria – Investigation of uptake of key coffee and tea phenolics by wild type E. coli.** [s.l.] Elsevier Ltd, 2018. v. 108

HERRERO, M. et al. Extraction Techniques for the Determination of Phenolic Compounds in Food. **Comprehensive Sampling and Sample Preparation**, v. 4, p. 159–180, 2012.

HUANG, P. et al. Optimization of integrated extraction-adsorption process for the extraction and purification of total flavonoids from Scutellariae barbatae herba. **Separation and Purification Technology**, v. 175, p. 203–212, 2017.

INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION. Monthly export statistics - August 2018 In thousand 60kg bags. n. November, p. 1, 2018.

IRONDI, E. A. et al. Enzymes inhibitory property, antioxidant activity and phenolics profile of raw and roasted red sorghum grains in vitro. **Food Science and Human Wellness**, 2019.

JOKI, S. Food and Bioproducts Processing New perspective in extraction of plant biologically active compounds by green solvents Marina Cvjetko Bubalo a , Senka Vidovi ´. v. 9, p. 52–73, 2018.

LAVELLI, V. et al. Grape skin phenolics as inhibitors of mammalian  $\alpha$ -glucosidase and  $\alpha$ -amylase - Effect of food matrix and processing on efficacy. **Food and Function**, v. 7, n. 3, p. 1655–1663, 2016.

LEYTON, A. et al. Purification of phlorotannins from *Macrocystis pyrifera* using macroporous resins. **Food Chemistry**, v. 237, p. 312–319, 2017.

LIN, L. et al. Macroporous resin purification behavior of phenolics and rosmarinic acid from *Rabdosia serra* (MAXIM.) HARA leaf. **Food Chemistry**, v. 130, n. 2, p. 417–424, 2012.

LIU, B. et al. Enrichment and separation of chlorogenic acid from the extract of *Eupatorium adenophorum* Spreng by macroporous resin. v. 1008, p. 58–64, 2016.

MA, C. et al. Preparative separation and purification of rosavin in *Rhodiola rosea* by macroporous adsorption resins. **Separation and Purification Technology**, v. 69, n. 1, p. 22–28, 2009.

MILEVSKAYA, V. V.; PRASAD, S.; TEMERDASHEV, Z. A. Extraction and chromatographic determination of phenolic compounds from medicinal herbs in the Lamiaceae and Hypericaceae families: A review. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 1036–1049, 2019.

MIRÓN-MÉRIDA, V. A. et al. Valorization of coffee parchment waste (*Coffea arabica*) as a source of caffeine and phenolic compounds in antifungal gellan gum films. **Lwt**, v. 101, p. 167–174, 2019.

MUSSATTO, S. I. et al. Extraction of antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. **Separation and Purification Technology**, v. 83, n. 1, p. 173–179, 2011a.

MUSSATTO, S. I. et al. Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n. 5, p. 661–672, 2011b.

NASCIMENTO, L. DA S. DE M. DO; SANTIAGO, M. C. P. DE A.; OLIVEIRA, E. M. M.; BORGUINI, R. G.; BRAGA, E. E. O.; MARTINS, V. DE C.; PACHECO, S.; SOUZA, M. C.; GODOY, R. L. DE O. Sci Forschen Nutrition and Food Technology: Open Access Characterization of Bioactive Compounds in. n. vitamin C, p. 1–7, 2017.

NAVIA, D. P. et al. Revista Mexicana de Ingeniería Química. **Journal of Food Engineering**, v. 23, n. 2, p. 765–778, 2015.

NÚÑEZ-LÓPEZ, G. et al. Fructosylation of phenolic compounds by levansucrase from *Gluconacetobacter diazotrophicus*. **Enzyme and Microbial**

**Technology**, v. 122, p. 19–25, 2019.

PANJA, P. ScienceDirect Green extraction methods of food polyphenols from vegetable materials. **Current Opinion in Food Science**, 2017.

PÉREZ-ARMADA, L. et al. Extraction of phenolic compounds from hazelnut shells by green processes. **Journal of Food Engineering**, v. 255, n. September 2018, p. 1–8, 2019.

PILAR PRIETO, MANUEL PINEDA, 2 AND MIGUEL AGUILAR. Spectrophotometric Quantitation of Antioxidant Capacity through the Formation of a Phosphomolybdenum Complex: Specific Application to the Determination of Vitamin E. v. 21, n. 4, p. 1459–1465, 2003.

PIMENTEL-MORAL, S. et al. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of bioactive compounds from Hibiscus sabdariffa. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 147, p. 213–221, 2019.

RAZA, W. et al. Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 71, p. 1–18, 2019.

RODRIGUES, I. et al. Variation of biochemical and antioxidant activity with respect to the phenological stage of *Tithonia diversifolia* Hemsl. (Asteraceae) populations. **Industrial Crops & Products**, v. 121, n. January, p. 241–249, 2018.

RODRIGUES, N. et al. Ancient olive trees as a source of olive oils rich in phenolic compounds. **Food Chemistry**, v. 276, p. 231–239, 2019.

RODSAMRAN, P.; SOTHORNVIT, R. Extraction of phenolic compounds from lime peel waste using ultrasonic-assisted and microwave-assisted extractions. **Food Bioscience**, v. 28, n. March 2018, p. 66–73, 2019.

ROSTAGNO, M. A. et al. **Phenolic Compounds in Coffee Compared to Other Beverages**. [s.l.] Elsevier Inc., 2014.

RUFINO, M. DO S. M. et al. Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, v. 121, n. 4, p. 996–1002, 2010.

SALGADO, P. R. et al. Total phenol concentrations in coffee tree leaves during fruit development. **Scientia Agricola**, v. 65, n. 4, p. 354–359, 2008.

SELLAOUI, L. et al. Adsorption of phenol on microwave-assisted activated carbons: Modelling and interpretation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 274, p. 309–314, 2019.

SINICHI, S.; SIAÑEZ, A. V. L.; DIOSADY, L. L. Recovery of phenolic compounds from the by-products of yellow mustard protein isolation. **Food Research International**, v. 115, p. 460–466, 2019.

SUMERE, B. R. et al. Combining pressurized liquids with ultrasound to improve the extraction of phenolic compounds from pomegranate peel (*Punica granatum* L.). **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 48, n. January, p. 151–162, 2018.

SUN, J. et al. Insight into the mechanism of adsorption of phenol and resorcinol on activated carbons with different oxidation degrees. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 563, p. 22–30, 2019.

SUN, P. C. et al. Preliminary enrichment and separation of chlorogenic acid from *Helianthus tuberosus* L. leaves extract by macroporous resins. **Food Chemistry**, v. 168, p. 55–62, 2015.

TANG, D. et al. Simple and efficient approach for enrichment of major isoflavonoids from *Astragalus membranaceus* with macroporous resins and their nephroprotective activities. **Industrial Crops and Products**, v. 125, n. August, p. 276–283, 2018.

THAIPONG, K. et al. Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, n. 6–7, p. 669–675, 2006.

THE INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION. World coffee consumption. **World coffee consumption**, p. 2, 2015.

VALADEZ-CARMONA, L. et al. Valorization of cacao pod husk through supercritical fluid extraction of phenolic compounds. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 131, n. September 2017, p. 99–105, 2018.

VERMERRIS, W.; NICHOLSON, R. Families of phenolic compounds and means of classification. **Phenolic Compound Biochemistry**, p. 1–34, 2006.

VIGNOLI, J. A. et al. Roasting process affects differently the bioactive compounds and the antioxidant activity of arabica and robusta coffees. **Food Research International**, v. 61, p. 279–285, 2014a.

VIGNOLI, J. A. et al. Roasting process affects differently the bioactive compounds and the antioxidant activity of arabica and robusta coffees. **Food Research International**, v. 61, p. 279–285, 2014b.

WU, Y. et al. Ultrasound assisted adsorption and desorption of blueberry anthocyanins using macroporous resins. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 48, n. February, p. 311–320, 2018.

XIANG, J. et al. Profile of phenolic compounds and antioxidant activity of finger millet varieties. **Food Chemistry**, v. 275, p. 361–368, 2019.

XU, J.; HU, Q.; LIU, Y. Antioxidant and DNA-Protective Activities of Chlorogenic Acid Isomers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 11625–11630, 2012.

XU, J. L. et al. Simultaneous roasting and extraction of green coffee beans by pressurized liquid extraction. **Food Chemistry**, v. 281, p. 261–268, 2019.

YANG, Q.; ZHAO, M.; LIN, L. Adsorption and desorption characteristics of adlay bran free phenolics on macroporous resins. **Food Chemistry**, v. 194, p. 900–907, 2016.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of

reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 25–34, 2005.

ZENGIN, G. et al. Phenolic profile and pharmacological propensities of *Gynandris sisyrinchium* through in vitro and in silico perspectives. **Industrial Crops and Products**, v. 121, n. February, p. 328–337, 2018.

ZHANG, B. et al. Separation of chlorogenic acid from honeysuckle crude extracts by macroporous resins. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 867, n. 2, p. 253–258, 2008.

ZHANG, Y. et al. Adsorption/desorption characteristics and enrichment of quercetin, luteolin and apigenin from *Flos populi* using macroporous resin. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 29, n. 1, p. 69–76, 2019.

ZHONG, J. L. et al. A simple and efficient method for enrichment of cocoa polyphenols from cocoa bean husks with macroporous resins following a scale-up separation. **Journal of Food Engineering**, v. 243, p. 82–88, 2019.

ZHOU, P. et al. Enhanced phenolic compounds extraction from *Morus alba* L. leaves by deep eutectic solvents combined with ultrasonic-assisted extraction. **Industrial Crops and Products**, v. 120, n. April, p. 147–154, 2018.

ZOU, Y. et al. Enrichment of antioxidants in black garlic juice using macroporous resins and their protective effects on oxidation-damaged human erythrocytes. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 1060, p. 443–450, 2017.

## **CAPÍTULO IV – ARTIGO 2: SEPARAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS DE CASCAS DE CAFÉ UTILIZANDO RESINAS MACROPOROSAS**

### **RESUMO**

Nesse estudo, foram avaliadas a adsorção e dessorção de compostos fenólicos provenientes do extrato de cascas de café da variedade *Coffea canephora* em seis diferentes tipos de resinas macroporosas (XAD 7HP, XAD 16, XAD 4, XAD 1180N, XAD 2 e DAX 8) em diferentes pH's (3,0; 5,0; 9,0 e 11,0). As capacidades de adsorção e dessorção e o percentual de recuperação foram utilizadas como parâmetro de desempenho e as duas resinas (XAD 7HP e XAD 16), que apresentaram as melhores respostas, foram utilizadas nos estudos subsequentes (isotermas e cinética de adsorção) com o pH 3 utilizado nesses estudos. Foram aplicados os modelos de isotermas de *Langmuir*, *Freundlich* e Henry, onde o que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos para a resina XAD 7HP foi o Langmuir e para a resina XAD 16 foi o de Freundlich. Também foram calculados os parâmetros termo dinâmicos. Os dados experimentais das cinéticas de adsorção em diferentes temperaturas foram submetidos aos modelos de pseudo - primeira e segunda ordens e o que melhor se ajustou aos dados de ambas as resinas foi o de pseudo segunda ordem. Os perfis de fenólicos dos extratos purificados (após a dessorção) foram avaliados por análise de CLAE e houve alteração desses perfis em função do tipo de resina utilizada. Por fim, o processo de adsorção/dessorção promoveu uma recuperação de cerca de 90% dos compostos majoritários presentes no extrato original obtido a partir das cascas de café.

### **ABSTRACT**

In this study, the adsorption and desorption of phenolic compounds from the *Coffea canephora* coffee husks extract were evaluated in six different types of macroporous resins (XAD 7HP, XAD 16, XAD 4, XAD 1180N, XAD 2 and DAX 8) at different pHs (3,0; 5,0; 9,0 and 11,0). The adsorption and desorption capacities and the recovery percentage were used as performance parameters and the two resins (XAD 7HP and XAD 16), which presented the best responses, were used in the subsequent studies (isotherms and adsorption kinetics) and the working pH was set to 3.0. The Langmuir, Freundlich and Henry isotherms models were applied, where the best fit for the experimental data obtained for the XAD 7HP resin was Langmuir and for the XAD 16 resin was Freundlich. The thermodynamic (Gibbs free energy, enthalpy and entropy) parameters were also calculated. The experimental data for adsorption kinetics were submitted to the pseudo first and second order models and the best fit for both resins was pseudo second order. The phenolic profiles of the purified extracts (after desorption) were evaluated by HPLC analysis and these profiles changed according to the type of resin used. Finally, the adsorption/ desorption process promoted a recovery of about 90% of the major compounds present in the original extract obtained from the coffee husks.

## 1. INTRODUÇÃO

O café é uma das bebidas mais consumidas no mundo devido às suas características sensoriais. Além disso, possui propriedades funcionais, principalmente a capacidade antioxidante, responsáveis em promover saúde para quem consome, que é atribuída aos compostos fenólicos, como os ácidos clorogênicos, e outros compostos induzidos pela torrefação, que são abundantes nesse produto e que interferem positivamente na avaliação da qualidade final da bebida (CORREA; RUIZ; MORENO, 2018)..

Essas substâncias possuem outras atividades biológicas específicas, além da capacidade antioxidante, como as propriedades antimicrobianas, anti-hiperglicemiantes e/ou anti-hipertensivas, e são utilizados como intermediários ou matérias-primas em diversos alimentos, produtos farmacêuticos e indústrias de cosméticos. Possuem ainda um papel conhecido na prevenção de doenças crônicas (como o câncer) e cardiovasculares, segundo um grande número de estudos. Além do café, esses compostos também são encontrados no chá, vinho e várias frutas em quantidades relativamente elevadas (ROSTAGNO et al., 2014).

Durante a purificação desses fitoquímicos, diversas etapas são empregadas, desde a preparação da matriz (secagem, redução de tamanho, classificação, etc), até a extração e purificação dos solutos de interesse. Após a escolha do material a ser trabalhado e o composto de interesse, a extração é o passo primordial para se obter um composto purificado, a técnica e o solvente são fatores-chave para maximizar a recuperação seletivamente, evitando substâncias indesejáveis. Nos métodos tradicionais, muitas vezes a qualidade, quantidade e tempo de extração não são ideais e, com o avanço das pesquisas relacionadas a extração, os métodos foram modificados para que a eficiência fosse maior e ocorresse em menor tempo (PANJA, 2017).

O conceito de química verde, cada vez mais mencionado nos últimos vinte anos, baseia-se em desenvolver produtos químicos e processos que reduzam ou removam completamente a aplicação de produtos e solventes químicos que possam prejudicar a saúde humana e o meio ambiente, bem como conceber processos energeticamente eficientes e mais seguros. Atualmente, a química verde tem sido reconhecida em vários campos industriais, como a tecnologia de alimentos e a biotecnologia. Devido a isso, o termo extração verde foi criado para apresentar técnicas de extração para valorização de subprodutos baseados em tecnologias sustentáveis (BUBALO et al., 2018).

As resinas macroporosas de adsorção têm sido utilizadas como um método eficiente na separação e aplicação de biocomposto sem escala industrial. Possuem alta área superficial, grande diâmetro de poros, alta resistência mecânica, fácil regeneração e baixo custo. É um método viável sob os pontos de vista econômico e ambiental, tem sido aplicado com resultados positivos na indústria para separação e enriquecimento de quercetina, flavonoides, antocianinas, taninos e outros componentes de extratos biológicos (CHEN et al., 2015; LEYTON et al., 2017; LIU et al., 2016; WU et al., 2018).

Embora sejam encontrados na literatura trabalhos sobre o uso de resinas macroporosas na separação de compostos fenólicos de materiais de origem vegetal, nenhum estudo sobre a obtenção de compostos fenólicos a partir de cascas de café usando resinas macroporosas está disponível. Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar o potencial de diversas resinas na separação de compostos fenólicos de um extrato de casca de café.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1.MATERIAIS

Trolox (6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid), DPPH, TPTZ, Folin-Ciocalteu, ácido gálico e demais reagentes. Resinas macroporosas Amberlite® XAD 16, XAD 7HP, XAD 2, XAD4, XAD1180N e DAX8 foram adquiridas da Sigma–Aldrich (St. Louis, MO). As propriedades químicas e físicas das resinas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades químicas e físicas de diferentes resinas macroporosas de adsorção.

Resinas	Matriz química	Polaridade	Área de superfície (m <sup>2</sup> /g)	Tamanho do poro(Å)
XAD 16	Estireno-divinilbenzeno	Não polar	800	200
XAD 7HP	Éster acrílico	Polar	500	450
XAD 2	Estireno-divinilbenzeno	Não Polar	300	90
XAD 4	Estireno-divinilbenzeno	Não Polar	750	100
XAD1180N	Estireno-divinilbenzeno	Não Polar	500	400
DAX 8	Éster acrílico	Moderadamente Polar	160	225

### 2.2.MÉTODOS

#### 2.2.1. PRÉ-TRATAMENTOS DAS RESINAS

Antes do uso, as resinas foram tratadas em álcool (PA, 140 mL) por 24 h sob agitação. Em seguida, lavadas com água destilada e colocadas em uma solução aquosa de HCl (4% v/v). Após, elas foram lavadas diversas vezes com água destilada para assegurar pH 7, sendo em seguida lavadas com uma solução aquosa de NaOH (5% m/v) e lavadas, em abundância, novamente com água destilada até garantir pH 7. Por fim, o material foi seco em estufa (60 °C) até peso constante (BURAN et al., 2014).

#### 2.2.2. EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DE CASCAS DE CAFÉ

As cascas de café (*Coffea canephora*), da variedade Robustão capixaba (EMCAPA 8141), foram secas em estufa ventilada a 60 °C até ser obtido peso constante, sendo posteriormente trituradas até um pó fino utilizando um moinho de facas.

O material em pó (1 g) foi misturado com 30 mL de etanol 35% em água e foi agitada por 1 hora em *shaker* a 45 °C. Após o processo, as amostras foram centrifugadas a 3.500 rpm por 10 min, o sobrenadante foi filtrado e usado como extrato nas demais etapas.

### 2.2.3. ENSAIOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO EM BATELADA

Para os ensaios de adsorção, 1 g da resina pré-tratada foi adicionada a 25 mL do extrato em um erlenmeyer de 125 mL com a concentração de compostos fenólicos de 0,6 mg/mL, que foram mantidos em um *shaker* a 120 rpm em diferentes diferentes pH's (3,0; 5,0; 9,0 e 11,0) até 24 h na temperatura de 30°C.

Para os ensaios de dessorção, as resinas após 24 h de adsorção foram lavadas em água e em seguida adicionadas a 25 mL de etanol (PA) em um erlenmeyer de 125 mL. Os frascos foram então levados ao *shaker* a 120 rpm por 24 h a 50 °C.

As razões e capacidades de adsorção e dessorção foram calculadas com base nas seguintes equações:

$$\text{Razão de adsorção: } A (\%v/v) = 100 \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \quad \text{Equação 1}$$

$$\text{Capacidade de adsorção: } q_e = (C_o - C_e) \times \frac{(V_o)}{m} \quad \text{Equação 2}$$

Onde: A é a taxa de adsorção (%);  $q_e$  é a capacidade de adsorção (mg / g de resina seca) em equilíbrio;  $C_o$  é a concentração inicial de fenólicos nos extratos (mg / L);  $C_e$  é a concentração de equilíbrio de fenólicos nos extratos (mg / L); m é o peso inicial da resina(g);  $V_o$  é o volume de extrato utilizado (mL).

$$\text{Razão de dessorção: } D\% \left(\frac{V}{V}\right) = C_d \frac{V_d}{(C_o - C_e)V_o} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

$$\text{Capacidade de dessorção: } q_d \left(\frac{\text{mg}}{\text{g resina seca}}\right) = C_d \times \frac{V_d}{m} \quad \text{Equação 4}$$

$$\% \text{Recuperação: } R = \frac{C_d V_d}{C_o V_o} \times 100\% \quad \text{Equação 5}$$

A capacidade de adsorção representa a quantidade de compostos fenólicos totais adsorvidos em um grama de resina seca, e a capacidade de dessorção representa a quantidade de compostos totais após o equilíbrio de adsorção.

Onde: D é a taxa de dessorção (%);  $q_d$  é a capacidade de dessorção (mg / g de resina seca); R é a recuperação após dessorção completa;  $C_d$  é a concentração de fenólicos na solução de dessorção(mg / L);  $V_d$  é o volume da solução de dessorção (mL);  $C_o$ ,  $C_e$ , m e  $V_o$  são os mesmos das Equações 1 e 2.

### 2.3.ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E TERMODINÂMICA

A fim de investigar o efeito da temperatura e concentração inicial na adsorção de compostos fenólicos, foram realizados experimentos de isoterma de adsorção. As resinas selecionadas (XAD 7HP e XAD 16) foram submetidas a soluções no pH previamente determinadas nos ensaios de adsorção e dessorção em batelada (pH= 3,0), contendo diluições do extrato das cascas entre 0,4 e 15 mg/mL em 3 diferentes temperaturas (20, 30 e 40 °C).

Os dados experimentais da cinética de adsorção serão submetidos aos modelos referentes às equações 6, 7 e 8.

$$\text{Langmuir:} \quad q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 6}$$

$$\text{Freundlich:} \quad q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Equação 7}$$

$$\text{Henry:} \quad q_e = K C_e \quad \text{Equação 8}$$

Onde:  $q_m$  é a capacidade de adsorção máxima teórica ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ );  $K_L$  é a constante de equilíbrio;  $K_F$  é a constante de Freundlich que indica a capacidade de adsorção do

sistema;  $1/n$  é uma constante empírica relacionada a afinidade entre adsorvente e adsorvato;  $K$  é a constante de Henry.

## 2.4. TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

A característica do processo de adsorção pode ser ilustrada pela análise termodinâmica do aspecto de mudança de energia. As resinas XAD 7HP e XAD 16 foram avaliadas pelos dados experimentais sob diferentes temperaturas, e foram calculados os parâmetros termodinâmicos, incluindo a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), Entalpia ( $\Delta H$ ) e Entropia ( $\Delta S$ ). Foram calculados de acordo com as seguintes equações:

$$\Delta G = nRT \quad \text{Equação 9}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Equação 10}$$

Onde:  $T$  é a temperatura (K),  $R$  é a constante de gás universal (8.314 J/ mol K)

## 2.5. CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

Em tempos pré-definidos, 200  $\mu\text{L}$  da solução foram retirados a cada 10 min durante a primeira hora, em seguida a cada 15 min na segunda hora, na terceira hora a cada 30 min e após 4 horas a cada 60 min até o equilíbrio da concentração de compostos fenólicos totais.

Os dados experimentais da cinética de adsorção serão submetidos aos modelos cinéticos referentes às equações 9 e 10.

$$\text{Pseudo-1ª-ordem: } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_f t \quad \text{Equação 9}$$

$$\text{Pseudo-2ª-ordem: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_s q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Equação 10}$$

Onde:  $K_f$  é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-1ª-ordem;  $K_s$  é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-2ª-ordem,  $q_t$  ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) é a quantidade de fenólicos adsorvidos no tempo  $t$   $q_e$  é a capacidade de adsorção global do processo, determinada no equilíbrio.

## 2.6. ANÁLISE DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS

A análise no teor de compostos fenólicos nos extratos foi realizada conforme Swain e Hillis (1959) modificado: 1mL do extrato é misturado a 1 mL da solução Folin-Ciocalteu (0,2 N). Após 3 minutos, 1,5 mL de uma solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (10% m/v) foi adicionado a mistura, e a reação ocorreu a temperatura ambiente ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ) por 2 h no escuro. A absorbância foi medida a 725 nm e os resultados foram expressos em equivalentes de ácido gálico (EAG)/ g resina seca.

## 2.7. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)

As amostras foram injetadas em cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) Alliance 2690/5 (Waters, Milford, EUA) equipado com um detector de fotodiodo

Waters 2996(270, 310 e 370 nm).A coluna utilizada foi Thermo® (BDS Hypersil C18; 100 × 4,6 mm x 2,4 µm), um fluxo de 1,0 mL.min<sup>-1</sup>, um volume de injeção de 10 µL e tempo de 30 minutos. Na fase móvel foram utilizados 0,15% de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (solução A) e acetonitrila (solução B), utilizando de uma eluição gradiente da seguinte forma: 95% A / 5% B, 0-12 min; 88% A / 12% B, 12-18 min; 80% A / 20% B, 18-20 min; 50% A / 50% B, 20-25 e depois devolvido ao inicial (NASCIMENTO et al., 2017).

Os padrões foram obtidos da Sigma Aldrich ChemicalCo. (St. Louis, MO). A padronização externa foi feita com ácido gálico, ácido clorogênico, ácido cafeico e ácido p-cumárico. Todos os padrões foram preparados a 2 mg/mL em metanol e armazenados no escuro a -18 ° C.

## **2.8.ANÁLISE ESTATÍSTICA**

Todos os ensaios foram realizados em triplicata. Os dados experimentais foram expressos com valor médio ± desvio padrão e submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas pelo teste de Tukey a 5% de significância. Os modelos experimentais de cinética e da isoterma de adsorção/dessorção serão ajustados o método de regressão não - linear. O programa utilizado para análise estatística será o R na versão 3.5.3.

## **3. RESULTADOS**

### **3.1. ENSAIOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO EM BATELADA**

Foi estudado o efeito do pH de adsorção de compostos fenólicos em seis tipos de resinas com diferentes propriedades físicas e os resultados são apresentados na Figura 1.

Foi estudado o efeito do pH de adsorção de compostos fenólicos em seis tipos de resinas com diferentes propriedades físicas e os resultados são apresentados na Figura 1. Para todos os pH's, foi observada a maior capacidade de adsorção para a resina DAX 8, que apresentou uma forte afinidade pelos compostos adsorvidos e, conseqüentemente, a menor capacidade de dessorção. Por sua vez, a resina que obteve valores superiores de capacidade de adsorção e dessorção foi a XAD 7HP que apresenta uma grande área de superfície e alta polaridade, com isso mostrou afinidade pelos ácidos fenólicos presentes no extrato. As resinas não polares XAD 2, XAD 4 E XAD 1180N não apresentaram valores significativos de capacidade de adsorção devido às suas características químicas, como a matriz e polaridade, e físicas, como tamanho da área de superfície e tamanho do poro. Apesar de ter uma área de superfície elevada, a resina XAD 4 não apresentou os menores valores de capacidade de adsorção/ dessorção. Isso é devido ao seu tamanho de poro ser de apenas 100 Å. A resina XAD 16, mesmo apresentando baixa polaridade, possui maiores área de superfície e poros, o que facilitou a adsorção fazendo que ela apresentasse a segunda maior capacidade de adsorção e dessorção. O pH é um parâmetro de extrema importância para a adsorção. Controlar o pH inicial da solução faz com que o processo de adsorção seja facilitado devido as interações físico-químicas entre material adsorvente e o adsorbato (ZHANG et al., 2008). Como pode ser observado na Figura 1 (A), a capacidade da maioria das resinas foi melhor no pH 3.

As resinas que obtiveram melhores valores de percentual de recuperação foram a XAD 7HP e XAD 16. As mesmas obtiveram melhores resultados de adsorção em pH3 (p<0,05), portanto para os demais experimentos o pH foi fixado neste valor.

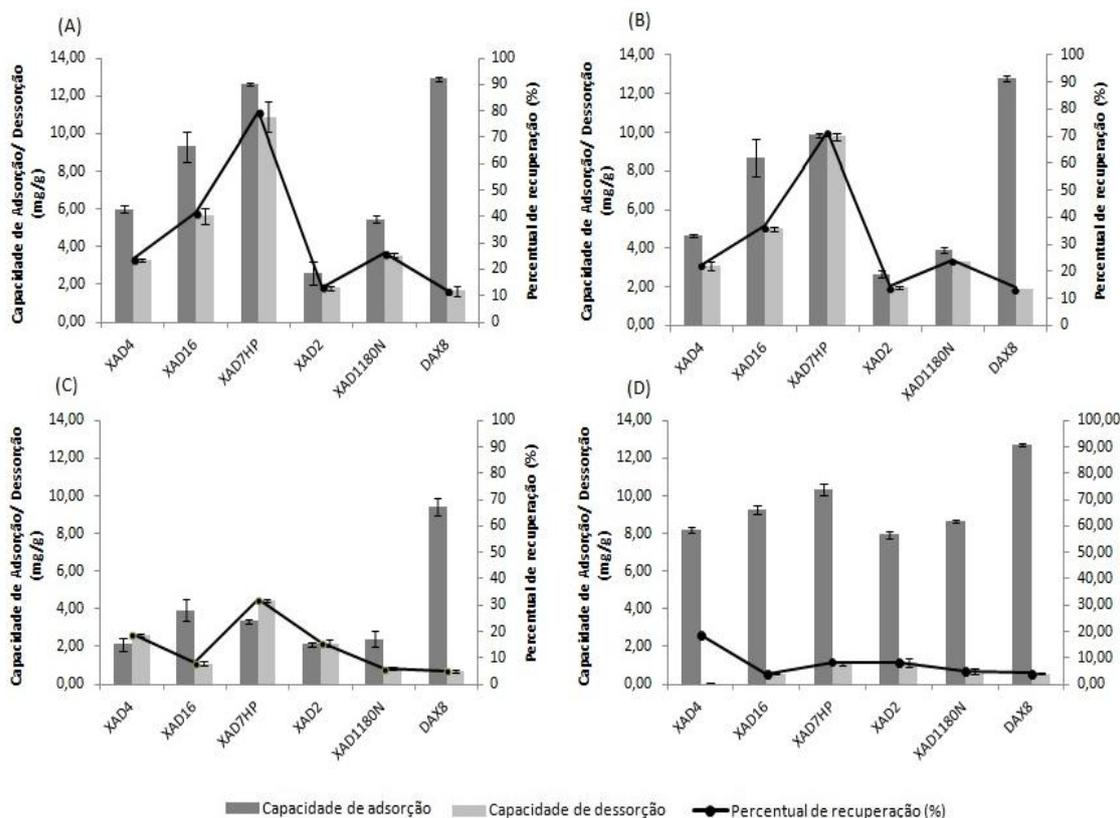


Figura 1. Efeito do pH na capacidade de adsorção, capacidade de dessorção e percentual de recuperação (A) pH 3,0 ; (B) pH 5,0, (C) pH 9,0 e (D) pH 11,0 em seis tipos diferentes de resinas macroporosas.

### 3.2.ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Foram realizadas isotermas de adsorção nas resinas XAD 7HP e XAD 16 em diferentes concentrações, em 3 diferentes temperaturas (20 °C, 30 °C e 40 °C). Os dados foram ajustados de acordo com os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Henry e os parâmetros são apresentados na Tabela 2. Os modelos de Langmuir e Freundlich são os modelos mais utilizados para explorar os dados de equilíbrio de adsorção. O modelo de Freundlich assume que a superfície da resina é heterogênea que é caracterizada por sites de sorção em diferentes energias. Descreve o comportamento de adsorção de uma camada monomolecular, bem como uma camada multi-molecular. Por sua vez, o modelo de Langmuir descreve uma adsorção monocamada com sítios energéticos de absorção idênticos, bem como sem interações mútuas entre as moléculas adsorvidas (BURAN et al., 2014).

A correlação dos coeficientes mostrados na Tabela 2 afirma que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais das isotermas de adsorção para a resina XAD 7HP é o de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção ( $Q_m$ ) não sofreu muitas modificações, implicando que a temperatura não afetou significativamente a capacidade de adsorção.

Para a resina XAD 16 o modelo mais adequado foi o de Freundlich, mas apesar de apresentar os melhores resultados, não apresentou um ajuste relativamente confiável por possuir desvios relativos médios superiores a 40% (Tabela 2).

Tabela 2: Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Henry de fenólicos totais em das resinas Amberlite® XAD 7HP e XAD 16.

	Temperatura (°C)	$K_L/K_F/K$	p	$Q_M/n$	p	Coefficiente de correlação (R <sup>2</sup> )	Desvio relativo médio (%)
Langmuir							
XAD 7HP	20	0,82	0,00	455,25	0,00	0,9837	13,46
	30	1,02	0,00	391,11	0,00	0,9913	11,74
	40	1,46	0,00	369,66	0,00	0,9973	6,81
XAD 16	20	0,06	0,72	2776,4 1	0,70	0,9475	63,39
	30	0,48	0,11	540,39	0,03	0,9340	73,11
	40	0,04	0,77	4128,0 0	0,74	0,9684	54,43
Freundlich							
XAD 7HP	20	184,59	0,00	1,72	0,00	0,9629	28,92
	30	172,02	0,00	1,82	0,00	0,9898	29,79
	40	186,24	0,00	2,03	0,00	0,9669	6,75
XAD 16	20	167,47	0,00	0,97	0,00	0,9468	53,47
	30	170,73	0,00	0,81	0,00	0,9075	79,48
	40	169,78	0,00	0,93	0,00	0,9711	41,27
Henry							
XAD 7HP	20	135,6	0,00	-	-	0,8356	49,61
	30	116,9	0,00	-	-	0,8830	50,61
	40	119,3	0,00	-	-	0,7720	56,34
XAD 16	20	167,5	0,00	-	-	0,9464	58,38
	30	168,9	0,00	-	-	0,8816	42,67
	40	169,7	0,00	-	-	0,9689	51,79

O ajuste dos dados experimentais das isotermas de adsorção na resina XAD 7HP em diferentes temperaturas (20, 30 e 40 °C) são mostrados na Figura 2, em que pode ser visto a capacidade de adsorção aumentou à medida que a concentração inicial também aumentou.

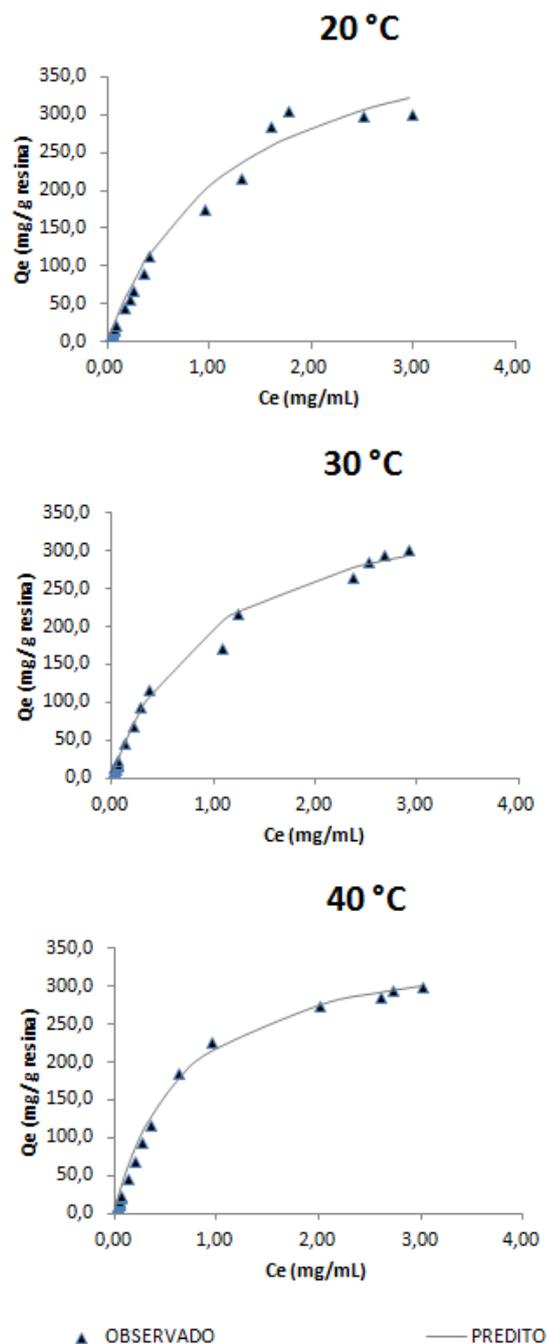


Figura 2: Isothermas de adsorção da XAD 7HP baseadas no modelo de Langmuir

### 3.3. TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

A Tabela 3 apresenta os dados termodinâmicos sobre as duas resinas selecionadas. Nas duas resinas houve redução da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), o que mostra que o processo foi espontâneo (GUO et al., 2018). Os valores de entalpia ( $\Delta H$ ) negativos mostra que o processo é exotérmico e mais favorável em temperaturas mais baixas. Os valores da entropia ( $\Delta S$ ) foram todos positivos para as adsorções das resinas, e isso mostrou um aumento na aleatoriedade na interface de adsorção-solução (CHAO et al., 2014).

Tabela 3: Parâmetros termodinâmicos para as resinas XAD 7HP e XAD 16.

	Temperatura (°C)	$\Delta G$ (KJ/mol)	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol)
XAD 7HP	20	483,43		
	30	-49,89	-21925,68	72,97
	40	-984,80		
XAD 16	20	-12474,29		
	30	-12948,60	-532,50	44,42
	40	-13361,43		

### 3.4. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O efeito do tempo na capacidade de adsorção das duas resinas selecionadas pode ser observado na Figura 3. A capacidade de adsorção aumentou conforme o tempo e atingiu o equilíbrio em 180 min para a resina XAD 7HP (Figura 3A) e 240 min para a resina XAD 16 (Figura 3B).

Para a resina XAD 7HP houve uma rápida adsorção durante os 10 min iniciais, fenômeno que também foi observado por Zhong et al. (2019). Após 60 min e até 180 min, a capacidade de adsorção não sofreu alteração significativa ( $p > 0.05$ ), chegando assim ao equilíbrio. Com a resina XAD 16, a capacidade de adsorção aumentou de forma gradual atingindo o equilíbrio a partir de 240 min.

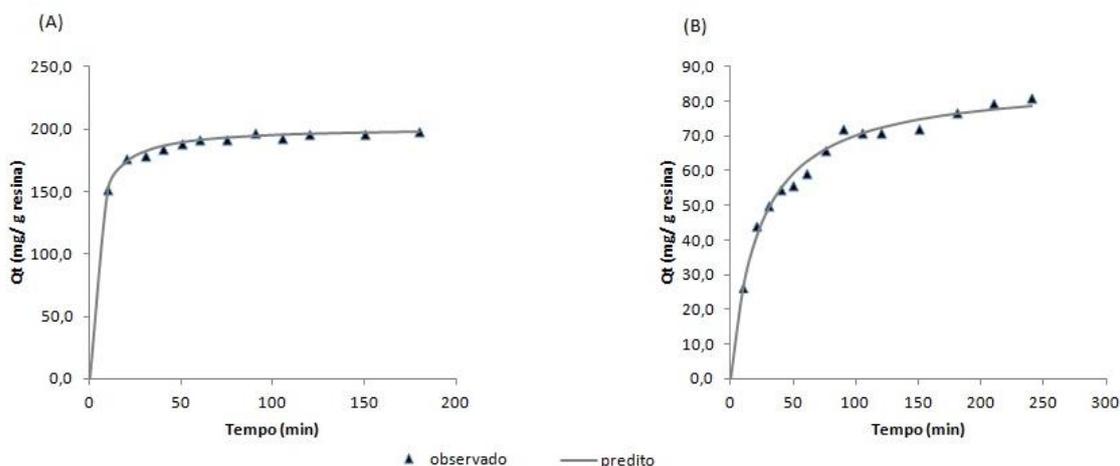


Figura 3: Cinética de adsorção de compostos fenólicos modelo de pseudo segunda ordem a uma temperatura de 20°C (A) Resina XAD 7HP com concentração inicial de 10 mg/mL e (B) XAD 16 com concentração inicial de 5 mg/mL.

Os dados de regressão das cinéticas são mostrados na Tabela 4. Para ambas as resinas o processo foi melhor descrito pelo modelo de pseudo segunda ordem obtendo coeficientes de correlação entre 0.79 e 0.98. O modelo de pseudo primeira ordem representa os estágios iniciais do processo de adsorção, mas o modelo de pseudo segunda ordem é o mais favorável para prever e descrever todo o processo. Observações semelhantes foram feitas por Buran et al. (2014) usando resinas Amberlite® em fenólicos totais e antocianinas totais.

Tabela 4: Constantes dos modelos de pseudo primeira e segunda ordem para as resinas XAD 7HP e XAD 16 baseados em compostos fenólicos totais.

	$K_1/K_2$	p	$Q_e$	p	Coefficiente de determinação ( $R^2$ )	Desvio de relativo médio (%)
Pseudo primeira ordem						
XAD 7HP	0,1461	0,00	191,90	0,00	0,8373	2,29
XAD 16	0,0338	0,00	74,99	0,00	0,9275	6,46
Pseudo segunda ordem						
XAD 7HP	0,0016	0,00	200,99	0,00	0,9785	0,78
XAD 16	0,0005	0,00	86,24	0,00	0,9791	2,76

### 3.5.CROMATOGRAFIA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)

O cromatograma representado na Figura 4A mostra o perfil de compostos fenólicos obtidos da extração, esse extrato foi diluído e dado início ao processo de adsorção e dessorção. O mesmo apresenta dois compostos majoritários encontrados no café, ácidos clorogênico e cafeico, e derivados do ácido clorogênico. Esses compostos foram identificados de acordo com seus respectivos tempos de retenção e espectros. Os cromatogramas das figuras 4B e 4C representam as dessorções das resinas XAD 7HP e XAD 16, respectivamente.

Na resina XAD 7HP foi observado perfil semelhante ao do extrato inicial recuperando cerca de 90% do ácido clorogênico e do ácido cafeico colocados inicialmente em contato com essa resina. A resina XAD 16 foi mais seletiva para os derivados de ácido clorogênico, que conforme mostrado na Figura 5 são moléculas maiores e que devido às características físicas da resina podem ter tido mais afinidade pela mesma durante o processo de adsorção.

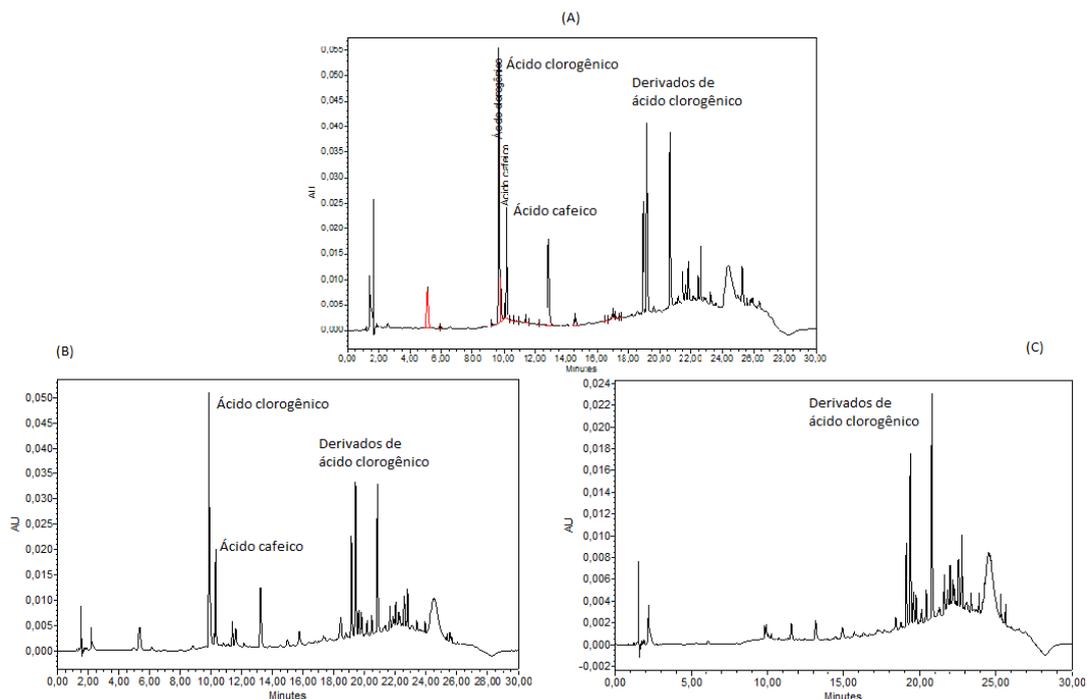


Figura 4: Cromatograma (A) Extrato inicial, (B) Dessorção da resina XAD 7HP e (C) Dessorção da resina XAD 16.

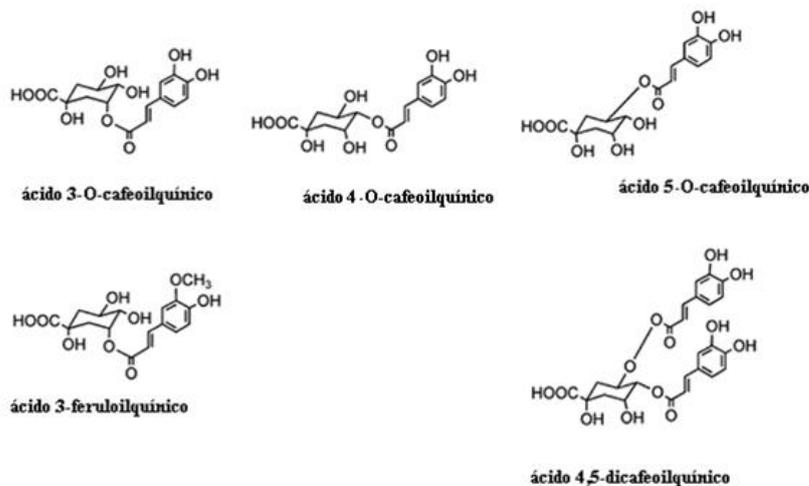


Figura 5: Estrutura química dos derivados de ácido clorogênico

#### 4. CONCLUSÃO

O processo de separação de compostos fenólicos presentes nas cascas de café com resinas macroporosas se mostrou eficiente nesse estudo. Dentre as seis resinas estudadas duas foram selecionadas, XAD 7HP e XAD 16 e entre elas a XAD 7HP se mostrou mais promissora devido as características dos compostos presentes no extrato inicial e suas características físicas, como área de superfície, tamanho do poro e polaridade. Os dados de isoterma melhor se ajustaram ao modelo de Langmuir e mostrou que o processo de adsorção ocorre melhor em temperaturas mais baixas, portanto a cinética de adsorção foi realizada a 20°C e os dados cinéticos se ajustaram melhor a equação de pseudo segunda ordem. Houve uma recuperação de cerca de 90% dos compostos majoritários presentes no extrato.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALARA, O. R.; ABDURAHMAN, N. H.; UKAEGBU, C. I. Soxhlet extraction of phenolic compounds from Vernonia cinerea leaves and its antioxidant activity. **Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants**, v. 11, n. June, p. 12–17, 2018.

ALCÂNTARA, M. A. et al. Effect of the solvent composition on the profile of phenolic compounds extracted from chia seeds. **Food Chemistry**, v. 275, p. 489–496, 2019.

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

BALLESTEROS, L. F. et al. Optimization of autohydrolysis conditions to extract antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. **Journal of Food Engineering**, v. 199, p. 1–8, 2017.

BALYAN, U.; VERMA, S. P.; SARKAR, B. Phenolic compounds from Syzygium cumini (L.) Skeels leaves: Extraction and membrane purification. **Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants**, v. 12, n. December 2018, p. 43–58, 2019.

BERK, S. . et al. Screening of the antioxidant, antimicrobial and DNA damage protection potentials of the aqueous extract of Asplenium ceterach DC. **African Journal of Biotechnology**, v. 10, n. 44, p. 8902–8908, 2011.

BURAN, T. J. et al. Adsorption/desorption characteristics and separation of anthocyanins and polyphenols from blueberries using macroporous adsorbent resins. **Journal of Food Engineering**, v. 128, p. 167–173, 2014.

CASSOL, L.; RODRIGUES, E.; ZAPATA NOREÑA, C. P. Extracting phenolic compounds from Hibiscus sabdariffa L. calyx using microwave assisted extraction. **Industrial Crops and Products**, v. 133, n. August 2018, p. 168–177, 2019.

CHANIOTI, S.; TZIA, C. Extraction of phenolic compounds from olive pomace by using natural deep eutectic solvents and innovative extraction techniques. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 48, p. 228–239, 2018.

CHAO, Y. et al. Macroporous polystyrene resins as adsorbents for the removal of tetracycline antibiotics from an aquatic environment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 15, p. 1–8, 2014.

CHEN, Y. et al. Adsorption properties of macroporous adsorbent resins for separation of anthocyanins from mulberry. **Food Chemistry**, v. 194, p. 712–722, 2015.

CORREA, L. J.; RUIZ, R. Y.; MORENO, F. L. Effect of falling-film freeze concentration on bioactive compounds in aqueous coffee extract. n. April 2017, p. 1–8, 2018.

DE OLIVEIRA, J. L. et al. Characterization and mapping of waste from coffee and eucalyptus production in Brazil for thermochemical conversion of energy via gasification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 52–58, 2013.

DENG, J. et al. Comparative evaluation of maceration and ultrasonic-assisted extraction of phenolic compounds from fresh olives. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 37, p. 328–334, 2017.

ESQUIVEL, P.; JIMÉNEZ, V. M. Functional properties of coffee and coffee by-products. **Food Research International**, v. 46, n. 2, p. 488–495, 2012.

GALVÁN D’ALESSANDRO, L. et al. Integrated process extraction-adsorption for selective recovery of antioxidant phenolics from Aronia melanocarpa berries. **Separation and Purification Technology**, v. 120, p. 92–101, 2013.

GUO, C. et al. Purification of polyphenols from kiwi fruit peel extracts using

macroporous resins and high-performance liquid chromatography analysis. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 53, n. 6, p. 1486–1493, 2018.

HAJJI, T. et al. Identification and characterization of phenolic compounds extracted from barley husks by LC-MS and antioxidant activity in vitro. **Journal of Cereal Science**, v. 81, p. 83–90, 2018.

HAKEEM SAID, I. et al. **Tea and coffee time with bacteria – Investigation of uptake of key coffee and tea phenolics by wild type E. coli**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2018. v. 108

HERRERO, M. et al. Extraction Techniques for the Determination of Phenolic Compounds in Food. **Comprehensive Sampling and Sample Preparation**, v. 4, p. 159–180, 2012.

HUANG, P. et al. Optimization of integrated extraction-adsorption process for the extraction and purification of total flavonoids from *Scutellariae barbatae* herba. **Separation and Purification Technology**, v. 175, p. 203–212, 2017.

INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION. Monthly export statistics - August 2018 In thousand 60kg bags. n. November, p. 1, 2018.

IRONDI, E. A. et al. Enzymes inhibitory property, antioxidant activity and phenolics profile of raw and roasted red sorghum grains in vitro. **Food Science and Human Wellness**, 2019.

JOKI, S. Food and Bioproducts Processing New perspective in extraction of plant biologically active compounds by green solvents Marina Cvjetko Bubalo a , Senka Vidovi ´. v. 9, p. 52–73, 2018.

LAVELLI, V. et al. Grape skin phenolics as inhibitors of mammalian  $\alpha$ -glucosidase and  $\alpha$ -amylase - Effect of food matrix and processing on efficacy. **Food and Function**, v. 7, n. 3, p. 1655–1663, 2016.

LEYTON, A. et al. Purification of phlorotannins from *Macrocystis pyrifera* using macroporous resins. **Food Chemistry**, v. 237, p. 312–319, 2017.

LIN, L. et al. Macroporous resin purification behavior of phenolics and rosmarinic acid from *Rabdosia serra* (MAXIM.) HARA leaf. **Food Chemistry**, v. 130, n. 2, p. 417–424, 2012.

LIU, B. et al. Enrichment and separation of chlorogenic acid from the extract of *Eupatorium adenophorum* Spreng by macroporous resin. v. 1008, p. 58–64, 2016.

MA, C. et al. Preparative separation and purification of rosavin in *Rhodiola rosea* by macroporous adsorption resins. **Separation and Purification Technology**, v. 69, n. 1, p. 22–28, 2009.

MILEVSKAYA, V. V.; PRASAD, S.; TEMERDASHEV, Z. A. Extraction and chromatographic determination of phenolic compounds from medicinal herbs in the Lamiaceae and Hypericaceae families: A review. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 1036–1049, 2019.

MIRÓN-MÉRIDA, V. A. et al. Valorization of coffee parchment waste (*Coffea arabica*) as a source of caffeine and phenolic compounds in antifungal gellan gum films. **Lwt**, v. 101, p. 167–174, 2019.

MUSSATTO, S. I. et al. Extraction of antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. **Separation and Purification Technology**, v. 83, n. 1, p. 173–179, 2011a.

MUSSATTO, S. I. et al. Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n. 5, p. 661–672, 2011b.

NASCIMENTO, L. DA S. DE M. DO; SANTIAGO, M. C. P. DE A.;

OLIVEIRA, E. M. M.; BORGUINI, R. G.; BRAGA, E. E. O.; MARTINS, V. DE C.; PACHECO, S.; SOUZA, M. C.; GODOY, R. L. DE O. Sci Forsche Nutrition and Food Technology: Open Access Characterization of Bioactive Compounds in. n. vitamin C, p. 1–7, 2017.

NAVIA, D. P. et al. Revista Mexicana de Ingenier{í}a Q u{í}mica. **Journal of Food Engineering**, v. 23, n. 2, p. 765–778, 2015.

NÚÑEZ-LÓPEZ, G. et al. Fructosylation of phenolic compounds by levansucrase from *Gluconacetobacter diazotrophicus*. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 122, p. 19–25, 2019.

PANJA, P. ScienceDirect Green extraction methods of food polyphenols from vegetable materials. **Current Opinion in Food Science**, 2017.

PÉREZ-ARMADA, L. et al. Extraction of phenolic compounds from hazelnut shells by green processes. **Journal of Food Engineering**, v. 255, n. September 2018, p. 1–8, 2019.

PILAR PRIETO, MANUEL PINEDA, 2 AND MIGUEL AGUILAR. Spectrophotometric Quantitation of Antioxidant Capacity through the F ormation of a P hosphomolybdenum C omplex: Specific Application to the Determination of Vitamin E. v. 21, n. 4, p. 1459–1465, 2003.

PIMENTEL-MORAL, S. et al. Supercritical CO 2 extraction of bioactive compounds from *Hibiscus sabdariffa*. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 147, p. 213–221, 2019.

RAZA, W. et al. Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 71, p. 1–18, 2019.

RODRIGUES, I. et al. Variation of biochemical and antioxidant activity with respect to the phenological stage of *Tithonia diversifolia* Hemsl . ( Asteraceae ) populations. **Industrial Crops & Products**, v. 121, n. January, p. 241–249, 2018.

RODRIGUES, N. et al. Ancient olive trees as a source of olive oils rich in phenolic compounds. **Food Chemistry**, v. 276, p. 231–239, 2019.

RODSAMRAN, P.; SOTHORNVIT, R. Extraction of phenolic compounds from lime peel waste using ultrasonic-assisted and microwave-assisted extractions. **Food Bioscience**, v. 28, n. March 2018, p. 66–73, 2019.

ROSTAGNO, M. A. et al. **Phenolic Compounds in Coffee Compared to Other Beverages**. [s.l.] Elsevier Inc., 2014.

RUFINO, M. DO S. M. et al. Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, v. 121, n. 4, p. 996–1002, 2010.

SALGADO, P. R. et al. Total phenol concentrations in coffee tree leaves during fruit development. **Scientia Agricola**, v. 65, n. 4, p. 354–359, 2008.

SELLAOUI, L. et al. Adsorption of phenol on microwave-assisted activated carbons: Modelling and interpretation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 274, p. 309–314, 2019.

SINICHI, S.; SIAÑEZ, A. V. L.; DIOSADY, L. L. Recovery of phenolic compounds from the by-products of yellow mustard protein isolation. **Food Research International**, v. 115, p. 460–466, 2019.

SUMERE, B. R. et al. Combining pressurized liquids with ultrasound to improve the extraction of phenolic compounds from pomegranate peel (*Punica granatum* L.). **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 48, n. January, p. 151–162, 2018.

SUN, J. et al. Insight into the mechanism of adsorption of phenol and resorcinol on activated carbons with different oxidation degrees. **Colloids and Surfaces A:**

**Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 563, p. 22–30, 2019.

SUN, P. C. et al. Preliminary enrichment and separation of chlorogenic acid from *Helianthus tuberosus* L. leaves extract by macroporous resins. **Food Chemistry**, v. 168, p. 55–62, 2015.

TANG, D. et al. Simple and efficient approach for enrichment of major isoflavonoids from *Astragalus membranaceus* with macroporous resins and their nephroprotective activities. **Industrial Crops and Products**, v. 125, n. August, p. 276–283, 2018.

THAIPONG, K. et al. Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, n. 6–7, p. 669–675, 2006.

THE INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION. World coffee consumption. **World coffee consumption**, p. 2, 2015.

VALADEZ-CARMONA, L. et al. Valorization of cacao pod husk through supercritical fluid extraction of phenolic compounds. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 131, n. September 2017, p. 99–105, 2018.

VERMERRIS, W.; NICHOLSON, R. Families of phenolic compounds and means of classification. **Phenolic Compound Biochemistry**, p. 1–34, 2006.

VIGNOLI, J. A. et al. Roasting process affects differently the bioactive compounds and the antioxidant activity of arabica and robusta coffees. **Food Research International**, v. 61, p. 279–285, 2014a.

VIGNOLI, J. A. et al. Roasting process affects differently the bioactive compounds and the antioxidant activity of arabica and robusta coffees. **Food Research International**, v. 61, p. 279–285, 2014b.

WU, Y. et al. Ultrasound assisted adsorption and desorption of blueberry anthocyanins using macroporous resins. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 48, n. February, p. 311–320, 2018.

XIANG, J. et al. Profile of phenolic compounds and antioxidant activity of finger millet varieties. **Food Chemistry**, v. 275, p. 361–368, 2019.

XU, J.; HU, Q.; LIU, Y. Antioxidant and DNA-Protective Activities of Chlorogenic Acid Isomers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 11625–11630, 2012.

XU, J. L. et al. Simultaneous roasting and extraction of green coffee beans by pressurized liquid extraction. **Food Chemistry**, v. 281, p. 261–268, 2019.

YANG, Q.; ZHAO, M.; LIN, L. Adsorption and desorption characteristics of adlay bran free phenolics on macroporous resins. **Food Chemistry**, v. 194, p. 900–907, 2016.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 25–34, 2005.

ZENGIN, G. et al. Phenolic profile and pharmacological propensities of *Gynandris sisyrinchium* through in vitro and in silico perspectives. **Industrial Crops and Products**, v. 121, n. February, p. 328–337, 2018.

ZHANG, B. et al. Separation of chlorogenic acid from honeysuckle crude extracts by macroporous resins. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 867, n. 2, p. 253–258, 2008.

ZHANG, Y. et al. Adsorption/desorption characteristics and enrichment of quercetin, luteolin and apigenin from *Flos populi* using macroporous resin. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 29, n. 1, p. 69–76, 2019.

ZHONG, J. L. et al. A simple and efficient method for enrichment of cocoa

polyphenols from cocoa bean husks with macroporous resins following a scale-up separation. **Journal of Food Engineering**, v. 243, p. 82–88, 2019.

ZHOU, P. et al. Enhanced phenolic compounds extraction from *Morus alba* L. leaves by deep eutectic solvents combined with ultrasonic-assisted extraction. **Industrial Crops and Products**, v. 120, n. April, p. 147–154, 2018.

ZOU, Y. et al. Enrichment of antioxidants in black garlic juice using macroporous resins and their protective effects on oxidation-damaged human erythrocytes. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 1060, p. 443–450, 2017.

## CONCLUSÕES GERAIS

- As cascas de café da variedade *Coffea canephora* estudadas apresentam um importante perfil de compostos fenólicos. Realizando uma pesquisa em relação ao teor de compostos fenólicos e capacidade antioxidante, pôde-se constatar que as cascas apresentaram resultados promissores, viabilizando o estudo de extração e purificação;
- A verificação das melhores condições de extração foi definida baseada em dois planejamentos experimentais (APÊNDICES I E II), onde no primeiro não se teve significância estatística na variável pH e no segundo não obteve em nenhuma das variáveis estudadas. Portanto, o ponto central foi escolhido para dar sequência nos demais experimentos.
- Foram observados resultados significativos em todos os testes de capacidade antioxidante realizados no extrato escolhido e o mesmo também apresentou inibição efetiva para as enzimas  $\alpha$ -glusidase e  $\alpha$ -amilase. O perfil de fenólicos do extrato foi traçado em CLAE e foram encontrados dois compostos majoritários do café.
- Dentre os 6 diferentes tipos de resinas estudadas, as resinas XAD16 e XAD 7HP demonstraram-se mais eficientes na obtenção de extratos purificados de fenólicos provenientes das cascas de café, o que foi definido pelos parâmetros de maior capacidade de adsorção e dessorção e maior percentual de recuperação durante os testes de estáticos. As diferenças de comportamento entre as resinas podem ser explicadas devido às distintas propriedades físicas e afinidade que as mesmas apresentam em relação ao composto de interesse estudado.
- Cada resina foi estudada em 4 diferentes faixas de pH, dentre os quais foram observados que os maiores percentuais de adsorção foram atingidos no menor pH (3.0).
- Os testes de adsorção cinética demonstraram que a resina XAD 7HP permite maior capacidade de adsorção dos fenólicos em relação à resina XAD 16, e também apresenta menor tempo para atingir o equilíbrio de adsorção. O perfil de fenólicos apresentados na dessorção das duas resinas é distinto e pode ser justificado baseado nas características físicas das resinas e as características dos fenólicos presentes no extrato.

## APÊNDICE

### APÊNDICE I: PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 1

Tabela 1 – Condições experimentais e respostas referentes ao teor de compostos fenólicos na amostra

Ensaio	Temperatura (°C)	pH	%Etanol (v/v)	CFT (mg EAG/ g amostra seca)
E1	35	3	20	24,15
E2	55	3	20	28,05
E3	35	7	20	24,33
E4	55	7	20	27,64
E5	35	3	50	25,66
E6	55	3	50	32,78
E7	35	7	50	28,27
E8	55	7	50	31,29
E9	45	5	35	31,43
E10	45	5	35	35,85
E11	45	5	35	34,49
E12	28,2	5	35	25,66
E13	45	1,6	35	30,98
E14	45	5	9,8	23,81
E15	61,8	5	35	31,00
E16	45	8,4	35	30,53
E17	45	5	60,2	25,21

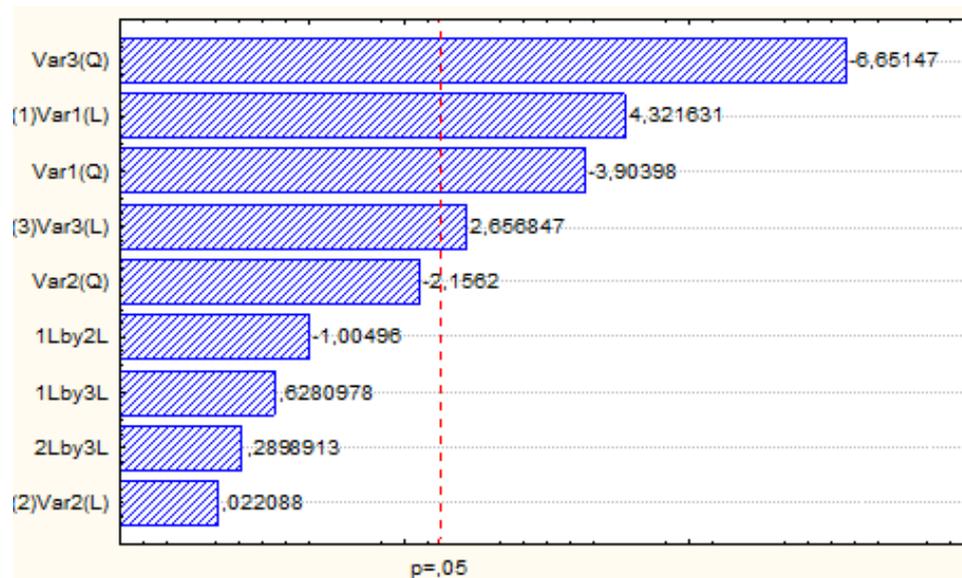


Figura 1 - Gráfico de Pareto para os efeitos da temperatura (X1), pH (X2), concentração de solvente (X3) e suas interações (X1.X2, X1.X3, X2.X3) durante a extração de compostos fenólicos presentes na casca do café. L e Q correspondem aos efeitos nos níveis linear e quadrático, respectivamente.

Tabela 2– ANOVA

	SOMA DE QUADRADOS	DE GRAUS DE LIBERDADE	DE QUADRADO MÉDIO	F <sub>CALC</sub>	F <sub>TABELADO</sub>	RAZÃO F
REGRESSÃO	189,0734	3	63,0244527	22,92614	3,41	6,723209
RESIDUO	35,7373	13	2,74902122			
TOTAL	224,8106	16				
R <sup>2</sup>	0,84					

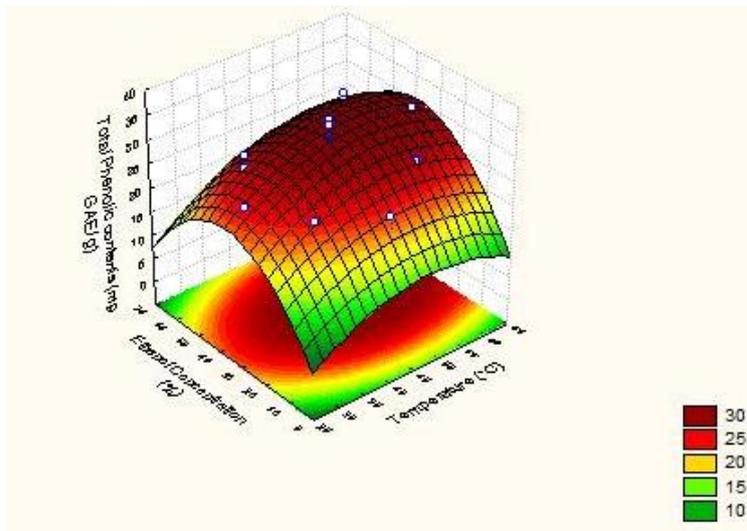


Figura 2: Superfície de resposta

## APÊNDICE II: PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2

Tabela 1 -Condições experimentais e respostas referentes ao teor de compostos fenólicos na amostra

Extratos	T (°C)	Razão Solução/soluto	%Etanol	Média
E1	35	20	20	29,32
E2	55	20	20	31,79
E3	35	40	20	28,64
E4	55	40	20	32,16
E5	35	20	50	27,29
E6	55	20	50	23,76
E7	35	40	50	31,05
E8	55	40	50	34,14
E9	45	30	35	33,96
E10	45	30	35	35,76
E11	45	30	35	34,34
E12	28,2	30	35	29,64
E13	45	13,2	35	29,40
E14	45	30	9,8	24,53
E15	61,8	30	35	35,71
E16	45	46,8	35	21,83
E17	45	30	60,2	26,78

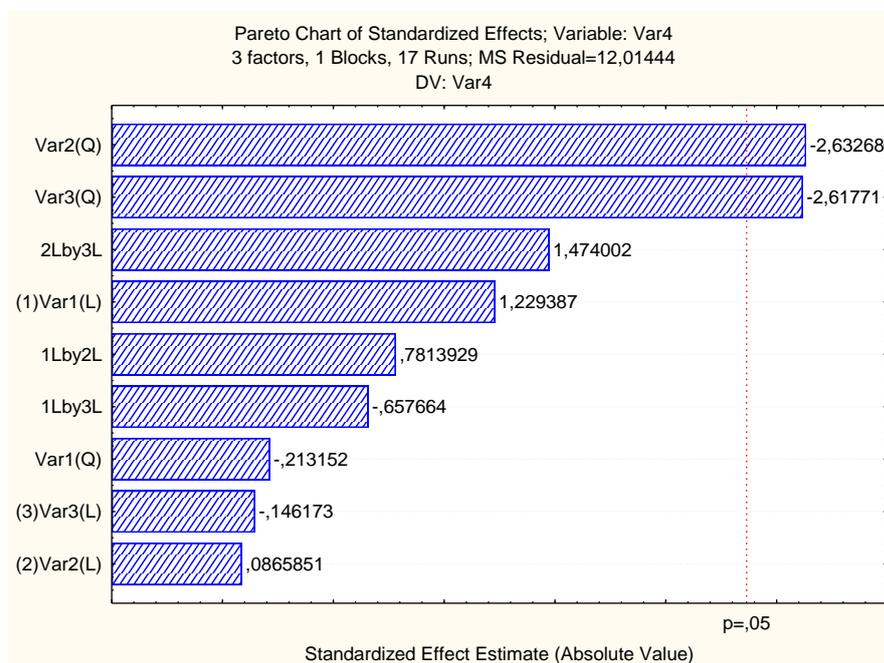


Figura 1 - Gráfico de Pareto para os efeitos da temperatura (X1), Razão Solução/soluto (X2), concentração de solvente (X3) e suas interações (X1.X2, X1.X3, X2.X3) durante a extração de compostos fenólicos presentes na casca do café. L e Q correspondem aos efeitos nos níveis linear e quadrático, respectivamente.

## **APÊNDICE III: CURVAS DE CALIBRAÇÃO**

### **1. COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS**

Para a construção da curva de calibração, foi feita uma solução padrão de ácido gálico dissolvendo 5 mg de ácido gálico em água destilada e completar para 100 mL em um balão volumétrico e homogeneizar. A partir da solução inicial de 100 mL de ácido gálico, foram utilizadas diluições sucessivas de 5 a 40 µg/mL de concentração. Após as diluições, 1 mL de cada diluição foi usado para realizar a análise. Foi adicionado 1 mL da solução Folin–Ciocalteu (0,25 N). Após 3 minutos, 1,5 mL de uma solução aquosa de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10% m/m) será adicionado a mistura, e a reação ocorrerá a temperatura ambiente (25±1 °C) por 2 h no escuro. A leitura será feita a 725 nm.

### **2. DPPH**

Para a construção da curva de calibração, foi feita uma solução padrão de trolox dissolvendo 0,02 g de trolox em etanol (PA) e completar para 10 mL em um balão volumétrico e homogeneizar. A partir da solução inicial de trolox, foram utilizadas diluições sucessivas de 5 a 60 µg/mL de concentração. 2,85 mL de uma solução do radical DPPH\* (0,06 mM, cuja absorbância é próxima a 700 a 517 nm) foram misturados a 150 µL de cada diluição. Em seguida, a mistura foi homogeneizada em um tubo vedado e mantida em repouso ao abrigo da luz, em temperatura ambiente por 60 minutos. A leitura foi realizada a 517 nm e os resultados foram expressos em mg de Trolox Equivalente/g amostra (mg TE/ g amostra).

### **3. ABTS**

Para a construção da curva de calibração, foi feita uma solução padrão de trolox dissolvendo 0,014 g de trolox em etanol (PA) e completar para 10 mL em um balão volumétrico e homogeneizar. A partir da solução inicial de trolox, foram utilizadas diluições sucessivas de 5 a 60 µg/mL de concentração. Uma alíquota de 30 µL do extrato foi transferida para tubos de ensaio com 3,0 mL do radical ABTS e homogeneizado em agitador de tubos. A leitura foi realizada a 734 nm após 6 minutos da mistura ter sido feita. Foi utilizado álcool etílico, como branco, para calibrar o espectrofotômetro. Os resultados foram expressos em mg de Trolox Equivalente/g amostra (mg TE/ g amostra).

### **4. FOSFOMOLIBDÊNIO**

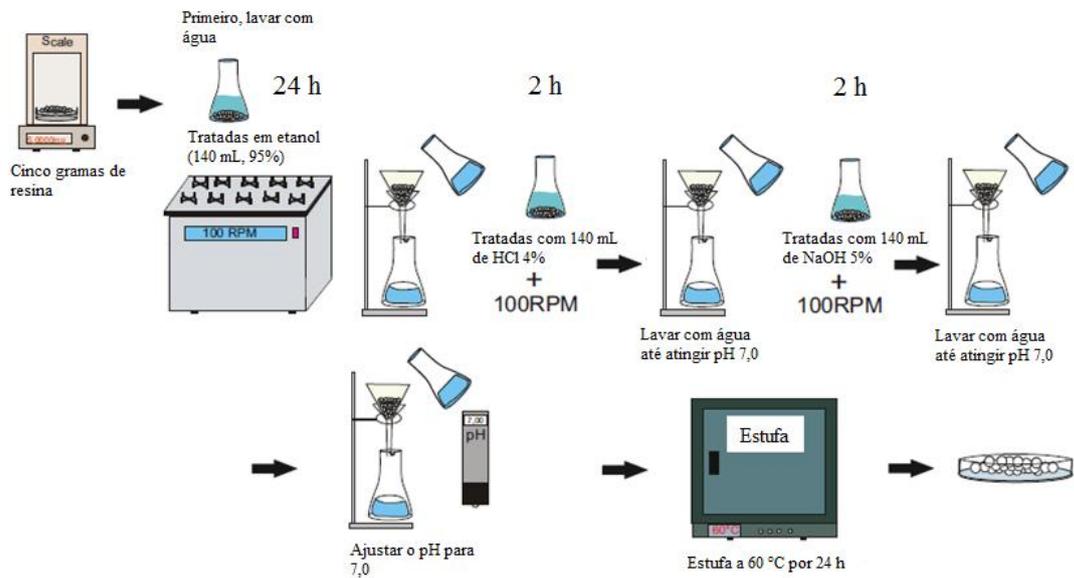
Para a construção da curva de calibração, foi feita uma solução padrão de trolox dissolvendo 0,04 g de trolox em etanol (PA) e completar para 10 mL em um balão volumétrico e homogeneizar. A partir da solução inicial de trolox, foram utilizadas diluições sucessivas de 1,25 a 1,375 mg/mL de concentração. Uma alíquota de 0,3 mL de extrato foi adicionado a uma mistura reagentes (3 mL), contendo 0,6 M de ácido sulfúrico, 28 mM de fosfato de sódio e 4 mM de molibdato de amônio. Após 90 min de incubação a 95 °C, a absorbância da mistura foi lida a 695 nm, com um branco de 0,3 mL etanol com 3 mL da mistura de reagentes. Os resultados foram expressos em milimoles de Trolox por grama de amostra (mmol TE / g amostra).

### **5. FRAP**

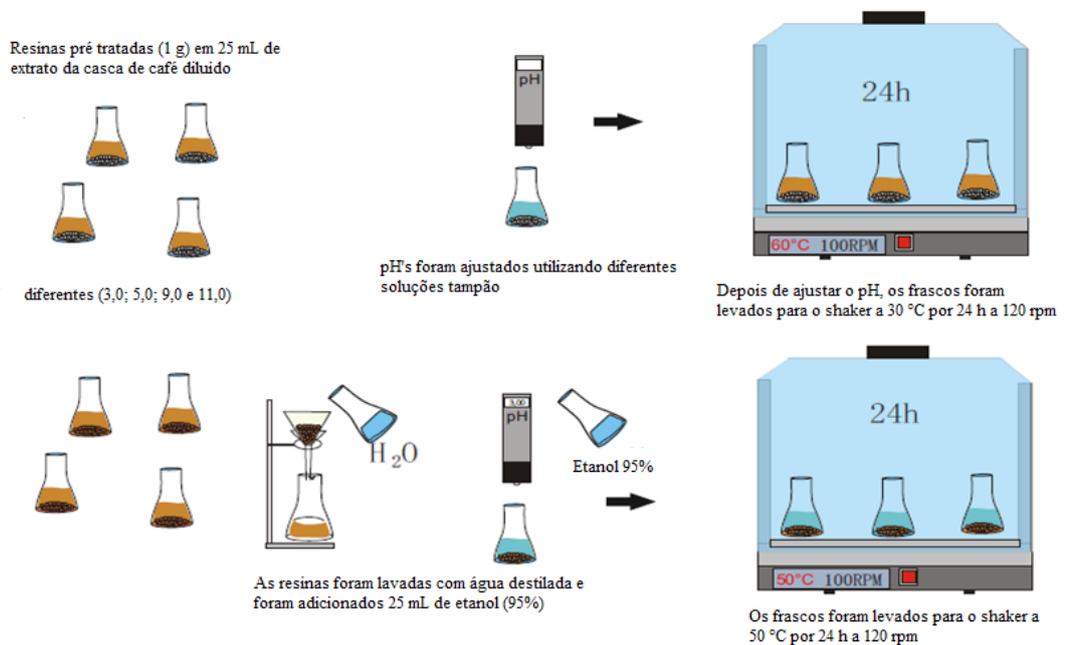
Para a construção da curva de calibração, foi feita uma solução padrão de trolox dissolvendo 0,02 g de trolox em etanol (PA) e completar para 10 mL em um balão volumétrico e homogeneizar. A partir da solução inicial de trolox, foram utilizadas diluições sucessivas de 10 a 90 µg/mL de concentração. Uma alíquota de 90 µL das diluições foram misturados a 270 µL de água, em seguida foram adicionados 2,7 mL do reagente de FRAP. Esta mistura foi agitada e deixada em repouso num banho de aquecimento a 37 °C por 30 min na ausência de luz. A leitura da absorbância foi feita a 595 nm. Os resultados foram expressos em Trolox equivalente por grama de amostra (mg TE/g amostra).

## APÊNDICE IV: METODOLOGIA RESINAS

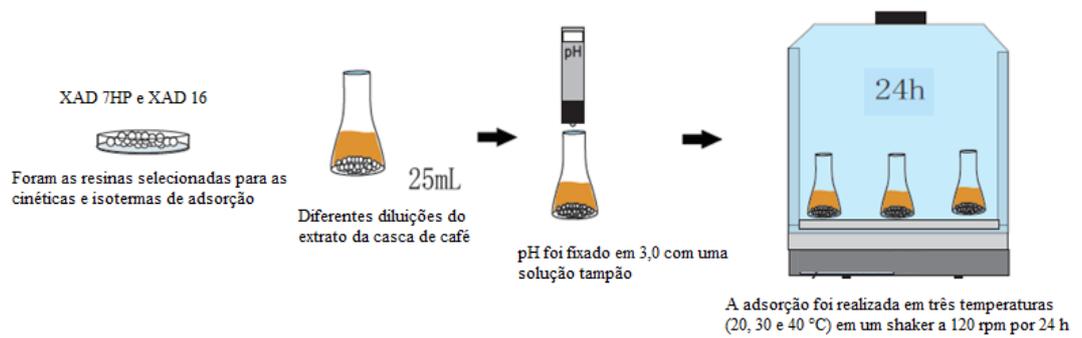
### 1. Tratamento das resinas



### 2. Ensaios de adsorção e dessorção em batelada



### 3. Isotermas de adsorção



### 4. Cinéticas de adsorção

