



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA BORRA DE CAFÉ, COMPOSTOS BIOATIVOS E SUA
APLICAÇÃO EM MÁSCARAS FACIAIS DO TIPO *PEEL-OFF***

ÉERICA CABRAL FAGUNDES

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA BORRA DE CAFÉ, COMPOSTOS BIOATIVOS E SUA
APLICAÇÃO EM MÁSCARAS FACIAIS DO TIPO *PEEL-OFF***

ÉRICA CABRAL FAGUNDES

Sob orientação da professora

Rosane Nora Castro

Co-orientação

Renata Nunes Oliveira

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestra em Química**, no Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração Química

Seropédica, RJ
Junho de 2022.

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

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

F156e FAGUNDES, ÉRICA CABRAL , 1974-
EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA BORRA DE CAFÉ, COMPOSTOS
BIOATIVOS E SUA APLICAÇÃO EM MÁSCARAS FACIAIS DO TIPO
PEEL-OFF / ÉRICA CABRAL FAGUNDES. - SEROPÉDICA, 2022.
132 f.

Orientadora: ROSANE NORA CASTRO.
Coorientadora: RENATA NUNES OLIVEIRA.
Tese(Doutorado). -- Universidade Federal Rural do
Rio de Janeiro, PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA,
2022.

1. BORRA DE CAFÉ. 2. TRANSESTERIFICAÇÃO. 3.
CAFEÍNA. 4. ÁCIDO CLOROGÊNICO. 5. MÁSCARA FACIAL. I.
CASTRO, ROSANE NORA , 1965-, orient. II. OLIVEIRA,
RENATA NUNES , -, coorient. III Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro. PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA. IV. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

ÉRICA CABRAL FAGUNDES

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestra em Química**, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de concentração Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 03/06/2022

Conforme deliberação número 001/2020 da PROPPG, de 30/06/2020, tendo em vista a implementação de trabalho remoto e durante a vigência do período de suspensão das atividades acadêmicas presenciais, em virtude das medidas adotadas para reduzir a propagação da pandemia de Covid-19, nas versões finais das teses e dissertações as assinaturas originais dos membros da banca examinadora poderão ser substituídas por documento(s) com assinaturas eletrônicas. Estas devem ser feitas na própria folha de assinaturas, através do SIPAC, ou do Sistema Eletrônico de Informações (SEI) e neste caso a folha com a assinatura deve constar como anexo ao final da tese / dissertação.

Membros da banca:

Rosane Nora Castro
(Dr^a.) UFRRJ (Orientadora)

Tatiana Saldanha
(Dr^a.) UFRRJ

Regina Lucia Pelachim Lianda
(Dr^a.) IF.Sudeste MG



Emitido em 06/06/2022

TERMO Nº 628/2022 - PPGQ (12.28.01.00.00.00.60)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 06/06/2022 07:59)

ROSANE NORA CASTRO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQO (11.39.00.23)
Matricula: 1177598

(Assinado digitalmente em 07/06/2022 16:30)

TATIANA SALDANHA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DTA (12.28.01.00.00.00.00.46)
Matricula: 2563412

(Assinado digitalmente em 06/06/2022 12:24)

REGINA LUCIA PELACHIM LIANDA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 106.767.538-94

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número: **628**, ano: **2022**, tipo: **TERMO**, data de emissão: **06/06/2022** e o código de verificação: **ee5a49e66b**

DEDICATÓRIA

Dedico primeiramente a Deus por estar sempre comigo, me fazendo seguir mesmo diante as dificuldades, por me conceder perseverança, sabedoria, compreensão, discernimento, paciência e força em todos os momentos.

À minha família, em especial ao meu esposo Luciano, meus filhos Bruno e Lucas, por todo apoio e paciência durante essa trajetória e principalmente por me incentivarem durante os momentos de desânimo e cansaço.

À minha amada mãe Elizete, que sempre me impulsionou e apoiou em todos os meus projetos, confiante sempre no meu sucesso.

Aos meus queridos irmãos Daniela e Ricardo, que sepre estiveram ao meu lado em todos os momentos, sendo um ponto de apoio em quaisquer circunstâncias.

A todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para o meu sucesso nessa empreitada, que me apoiaram e incentivaram para a conclusão desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Dr. Rosane Nora Castro, pelo seu esforço e paciência empenhados. Pela professora e amiga que foi nesse tempo sempre incentivando e colaborando para a minha formação profissional e pessoal.

À minha co-orientadora Dr. Renata Nunes Oliveira por todo auxílio e paciência durante o desenvolvimento da dissertação.

Ao professor José Geraldo Rocha Junior pela orientação e compartilhamento dos seus conhecimentos estatísticos de grande valia para a finalização desta dissertação.

À professora Yara Cid Peluso pela parceria e cordialidade imprescindíveis para a conclusão desse projeto.

À técnica Cristiane Cardoso pela sua colaboração e dedicação profissional, sempre empenhada a contribuir.

Aos meus queridos amigos Gabriela Xavier Rocha e Vítor de Carvalho Martins que estiveram sempre ao meu lado, compartilhando as alegrias e sofrimentos desta jornada, com muito carinho, paciência e compreensão.

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

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas graças a Deus, não sou o que era antes.”

Marthin Luther King

RESUMO

FAGUNDES, Érica Cabral. EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA BORRA DE CAFÉ, COMPOSTOS BIOATIVOS E SUA APLICAÇÃO EM MÁSCARAS FACIAIS DO TIPO PEEL-OFF. 2022. 131p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2022.

O café é a bebida mais consumida no mundo e a segunda mercadoria mais comercializada, gerando inúmeros resíduos provenientes do seu beneficiamento e consumo. A borra de café é o resíduo mais expressivo dessa produção, sendo muito apreciada devido a suas inúmeras aplicações na indústria e pesquisa, sendo o óleo obtido por extração com solventes orgânicos o seu componente mais valioso. Neste trabalho foram realizados estudos com borra de café obtido de duas espécies diferentes (*Coffea arabica* e *Coffea canephora*) provenientes dos estados de São Paulo e Minas Gerais. A borra de café foi lavada e seca em estufa. O óleo foi extraído da borra de café seca através do extrator Soxhlet utilizando os solventes etanol e *n*-hexano e a água obtida da lavagem da borra de café foi liofilizada. Os rendimentos obtidos da extração do óleo foram de 63,83g para a amostra de café arábica Aviação extraída com etanol a 5,75g para a amostra Conilon extraída com hexano. O índice de acidez das amostras variou de 4,04 mg KOH/g de óleo para a amostra 100% arábica A1 a 11,96 mg de KOH/g de óleo para a amostra 100% Conilon. O perfil de ácidos graxos do óleo da borra de café foi analisado através de três métodos envolvendo catálise ácida (BF₃/MeOH e CH₃OH/H₂SO₄) e catálise básica (MeONa/MeOH). Os principais ácidos graxos identificados foram ácido palmítico (18,50-52,59%), linoleico (0-38,18%), oleico (2,87-17,69%) e esteárico (5,49-17,90%), obtidos através da cromatografia gasosa com detector de ionização de chamas (CG-DIC) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM). Não houve diferenças significativas no perfil lipídico das amostras, independente do solvente utilizado, bem como a espécie originária da borra café avaliada (*Coffea arabica* e *Coffea canephora*). Os compostos bioativos (cafeína e ácido clorogênico) presentes no material liofilizado e o óleo extraído foram aplicados em uma máscara facial do tipo *peel off*. O material liofilizado obteve teor de fenóis totais variando de 6,00 ± 0,65 a 7,79 ± 0,58 mg GAE/100mg de amostra, e a amostra que apresentou a maior capacidade antioxidante foi a Conilon. O grau de inchamento acompanhou o perfil de liberação dos compostos bioativos presentes na película e a maior fração gel foi apresentada pela amostra conillon sem lavar. As películas permaneceram com a superfície e integridade preservadas e a presença de turbidez e coloração na solução indicou a presença dos compostos bioativos em suspensão. A película aplicada na pele apresentou toque agradável, facilidade de espalhamento e remoção da pele e, odor agradável, sendo ideal para utilização. O teste de liberação do óleo da máscara “peel off” mostrou que o tipo de borra de café, o tipo de solvente e a lavagem da borra interferem significativamente na liberação dos ácidos graxos, à 232nm o óleo da borra de café Arábica obteve maior liberação para o ácido linoleico frente ao Conilon, enquanto a 210nm o ácido palmítico a liberação foi maior para o óleo da borra do Conilon. O estudo de cinética de liberação obtidos para os compostos bioativos da borra de café, mostram que tanto o óleo, quanto a cafeína e ácido clorogênico presentes no material liofilizado, possuem potencial para aplicação em produtos cosméticos, podendo ser utilizados como ativos em máscaras faciais.

Palavras-chave: Óleo da borra de café, Reações de transesterificação, cafeína, ácido clorogênico, máscara facial.

ABSTRACT

FAGUNDES, Érica Cabral. EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA BORRA DE CAFÉ, COMPOSTOS BIOATIVOS E SUA APLICAÇÃO EM MÁSCARAS FACIAIS DO TIPO PEEL-OFF, 2022. 131p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2022.

Coffee is the most consumed beverage in the world and the second most commercialized commodity, generating numerous residues from its processing and consumption. Coffee grounds are the most expressive residue of this production, being highly appreciated due to its numerous applications in industry and research, with the oil obtained by extraction with organic solvents being its most valuable component. In this work, studies were carried out with coffee grounds obtained from two different species (*Coffea arabica* and *Coffea canephora*) from the states of São Paulo and Minas Gerais. The coffee grounds were washed and oven dried. The oil was extracted from the dried coffee grounds through a Soxhlet extractor using ethanol and n-hexane solvents and the water obtained from washing the coffee grounds was lyophilized. The yields obtained from the oil extraction were 63.83g for the sample of Aviação arabica coffee extracted with ethanol to 5.75g for the Conilon sample extracted with hexane. The acid value of the samples ranged from 4.04 mg KOH/g of oil for the 100% Arabica A1 sample to 11.96 mg of KOH/g of oil for the 100% Conilon sample. The fatty acid profile of coffee grounds oil was analyzed using three methods involving acid catalysis (BF₃/MeOH and CH₃OH/H₂SO₄) and basic catalysis (MeONa/MeOH). The main fatty acids identified were palmitic acid (18.50-52.59%), linoleic acid (0-38.18%), oleic acid (2.87-17.69%) and stearic acid (5.49-17.90 %), obtained through gas chromatography with flame ionization detector (GC-DIC) and gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). There were no significant differences in the lipid profile of the samples, regardless of the solvent used, as well as the species originating from the coffee grounds evaluated (*Coffea arabica* and *Coffea canephora*). The bioactive compounds (caffeine and chlorogenic acid) present in the lyophilized material and the extracted oil were applied in a peel off face mask. The lyophilized material obtained total phenol content ranging from 6.00 ± 0.65 to 7.79 ± 0.58 mg GAE/100mg of sample, and the sample that presented the highest antioxidant capacity was Conilon. The degree of swelling followed the profile of release of bioactive compounds present in the film and the highest gel fraction was presented by the conillon sample without washing. The films remained with their surface and integrity preserved and the presence of turbidity and color in the solution indicated the presence of bioactive compounds in suspension. The film applied to the skin presented a pleasant touch, ease of spreading and removal from the skin and a pleasant odor, being ideal for use. The oil release test of the “peel off” mask showed that the type of coffee grounds, the type of solvent and the washing of the grounds significantly interfere with the release of fatty acids, at 232nm the Arabica coffee grounds oil obtained the highest release for linoleic acid against Conilon, while at 210nm for palmitic acid the release was greater for Conilon sludge oil. The study of release kinetics obtained for the bioactive compounds of coffee grounds, show that both the oil, caffeine and chlorogenic acid present in the lyophilized material, have potential for application in cosmetic products, and can be used as actives in face masks.

Keywords: Coffee grounds oil, Transesterification reactions, caffeine, chlorogenic acid, face mask.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teores dos principais constituintes químicos do café verde e torrado.....	9
Tabela 2 - Composição química da borra de café da produção de café instantâneo.....	17
Tabela 3 - Estudos da obtenção de produtos de alto valor agregado a partir da borra de café.....	18
Tabela 4 – Amostra de café selecionadas para a pesquisa.....	31
Tabela 5 – Amostras de café utilizadas.....	32
Tabela 6 - Condições de análise por CG-EM dos ácidos graxos da borra de café.....	37
Tabela 7 – Condição cromatográfica utilizada no desenvolvimento do método por CLAE-DAD.....	39
Tabela 8 – Teor de umidade das amostras (%)......	45
Tabela 9 – Óleo de extração Soxhlet, rendimentos em porcentagem relatado em outros estudos quando é usado o <i>n</i> -hexano como solvente, com tempo de extração e proporção solvente/borra.....	51
Tabela 10 – Índice de acidez médio (n=3) do material lipídico extraído das borras de café, de acordo com os solventes utilizados.....	52
Tabela 11 - Composição de AG, expressa em porcentagem de área, das amostras A1 e A2, em etanol e hexano, com o método de Método de Hartman e Lago (catálise ácida).....	57
Tabela 12: Composição de AG, expressa em porcentagem de área, das amostras A3 e C, em etanol e hexano, com o método de Método de Hartman e Lago (catálise ácida).....	58
Tabela 13: Composição de AG, expressa em porcentagem de área, das amostras A1 e A2, em etanol e hexano, com o Método de Zhu e colaboradores (catálise básica).....	59
Tabela 14: Composição de AG, expressa em porcentagem de área, das amostras A3 e C, em etanol e hexano, com o Método de Zhu e colaboradores (catálise básica).....	60

Tabela 15: Composição de AG, expressa em porcentagem de área, das amostras A1 e A2, em etanol e hexano, com o método de Akgun e colaboradores (catálise ácida).....	61
Tabela 16: Composição de AG, expressa em porcentagem de área, das amostras A3 e C, em etanol e hexano, com o método de Akgun e colaboradores (catálise ácida).....	62
Tabela 17: Análise da Curva de Calibração dos padrões de ácido clorogênico e cafeína marcadores ativos do extrato liofilizado de borra de café.....	77
Tabela 18: Concentração de ácido clorogênico e cafeína presentes de borra de café liofilizada.....	78
Tabela 19: Fenólicos totais (mg GAE/100mg de extrato) e atividade antioxidante (EC50 µg/mL) das amostras liofilizadas.....	79
Tabela 20: Tabela de tempo (minutos) e porcentagem das massas das películas incorporadas com o óleo da borra de café no Teste de Inchamento.....	84
Tabela 21: Tabela de tempo (minutos) e porcentagem das massas das películas incorporados com o material liofilizado no Teste de Inchamento.....	84
Tabela 22: Parâmetros cinéticos de liberação de ácidos clorogênicos, em 50rpm e 100rpm, para as amostras liofilizadas das borras de café arábica (A1, A2 e A3) e conilon (C).....	93
Tabela 23: Parâmetros cinéticos de liberação de cafeína, em 50rpm e 100rpm, para as amostras liofilizadas das borras de café arábica (A1, A2 e A3) e conilon (C).....	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução do consumo interno de café no Brasil.....	6
Figura 2 – Números de publicações por ano sobre café.....	7
Figura 3 – Uso da borra de café em diversas áreas.....	7
Figura 4 – Ramo de cafeeiro com flores, frutos verdes, frutos maduros e sementes.....	8
Figura 5 – Grãos de café do gênero Coffea, das espécies arabica e robusta.	9
Figura 6 – Estrutura química das principais metilxantinas presentes no café.....	10
Figura 7 – Principais ácidos clorogênicos presentes no café.....	12
Figura 8 – Estrutura química da trigonelina.....	12
Figura 9 – Reação de Maillard, com formação de melanoidinas.....	13
Figura 10 – Estrutura química do cafeol e cafestol, respectivamente.....	13
Figura 11 – Estrutura química de alguns ácidos graxos presentes no café.....	14
Figura 12 – Principais ácidos graxos presentes em grãos verdes de café (%).....	14
Figura 13 – Corte do grão de café.	15
Figura 14 – Principais subprodutos (a) casca; (b) polpa; (c) película prateada; (d) borra de café.....	16
Figura 15 – Fluxograma do processamento geral do café e seus resíduos.....	16
Figura 16 – Aparelhagem soxhlet e suas etapas da extração.....	20
Figura 17- Reação de transesterificação.....	21
Figura 18 – Produção <i>in situ</i> de íons alcóxidos.....	21
Figura 19 – Mecanismo de transesterificação alcalina de óleos vegetais.....	22

Figura 20 – Mecanismo de esterificação ácida de óleos vegetais.	23
Figura 21 - Reação de transesterificação de um triacilglicerol.....	24
Figura 22 - Estrutura Química do PVA.....	27
Figura 23 - Embalagens das amostras de café utilizadas.....	31
Figura 24 - Borra de café úmida e após secagem em estufa.....	31
Figura 25 – Sistem de extração Soxhlet com amostra de borra de café.....	34
Figura 26 – (a) Amostra do óleo da borra de café extraída com hexano; (b) Amostra de óleo da borra de café extraída com etanol.....	34
Figura 27 – Amostras obtidas após o processo de liofilização da água do café.....	38
Figura 28 – (a) Formação do filme sobre a placa de silicone; (b) Película seca; (c) Película seca e armazenada.....	41
Figura 29 – Aspectos dos óleos provenientes da extração com n-hexano (amarelo claro) e com etanol (castanho escuro).....	47
Figura 30 – Porcentagem das massas de óleo extraídas das amostras de borra de café.....	48
Figura 31 – Variabilidade da porcentagem das massas de óleo extraídas.....	49
Figura 32 – Principais ácidos graxos saturados presentes no café.....	55
Figura 33 – Principais ácidos graxos insaturados presentes no café.....	55
Figura 34 – Análise de PCA utilizando os três métodos de transesterificação para a amostra de café A1.....	64
Figura 35 – Análise de PCA utilizando os três métodos de transesterificação para a amostra de café A2.....	65
Figura 36 – Análise de PCA utilizando os três métodos de transesterificação para a amostra de café A3.....	66
Figura 37 – Análise de PCA utilizando os três métodos de transesterificação para a amostra de café C.....	67

Figura 38 – Cromatograma obtido por CG de ésteres metílicos de ácidos graxos de óleo de borra de café (amostra A2H) preparado através da reação de transesterificação com BF ₃	68
Figura 39 - Cromatograma obtido por CG de ésteres metílicos de ácidos graxos de óleo de borra de café (amostra A3HL) preparado através da reação de transesterificação com BF ₃	69
Figura 40 – Sobreposição dos espectros no infravermelho para os óleos extraídos da borra (sem lavagem) com (a) etanol e (b) hexano.....	71
Figura 41 - Sobreposição dos espectros no infravermelho para óleos extraídos da borra (lavada) com (a) etanol e hexano (b).....	72
Figura 42 - Sobreposição dos espectros de infravermelho máscaras incorporadas com material liofilizado.....	73
Figura 43- Sobreposição dos espectros de infravermelho de alguns óleo transesterificados.....	74
Figura 44 – Estrutura química do Ácido Clorogênico e da cafeína.....	75
Figura 45 – Cromatograma padrão de Ácido clorogênico por CLAE – DAD em fase reversa.....	76
Figura 46 – Cromatograma padrão de Cafeína por CLAE – DAD em fase reversa.....	76
Figura 47 - Cromatograma das amostras liofilizadas da borra de café por CLAE – DAD em fase reversa.....	77
Figura 48 - Teste de aplicação da máscara <i>peel off</i> (a) Máscara úmida recém aplicada; (b) Máscara seca após 20 minutos; (c) retirada da máscara <i>peel off</i>	82
Figura 49 - Película da máscara seca incorporada com óleo. (a) extraído com hexano; (b) extraído com etanol.....	82
Figura 50 – Grau de intumescimento das películas com óleo da borra de café, amostras sem lavar (linha preta); amostras lavadas (linha vermelha).....	85
Figura 51 – Fração gel e perda de massa das películas com óleo da borra de café.....	86

Figura 52 – Grau de intumescimento das películas com liofilizado da água da borra de café, das amostras A1, A2, A3 e C.....	87
Figura 53 – Fração gel e perda de massa das películas com material liofilizado da borra de café.....	88
Figura 54 - Curva de calibração por concentração a 210nm e 232nm.....	89
Figura 55 – Análise ANOVA, nível de confiança de 95% cujos parâmetros foram: tipo de café (arábica, conilon), tipo de solvente (etanol e hexano) e lavagem (sim ou não). (a) 232nm; (b) 210nm.....	90
Figura 56 – Curva de cinética de liberação do Ácido Clorogênico das amostras liofilizadas das borras de café Arabicas (A1, A2 e A3) e Conilon (C). (a) 50rpm. (b) 100rpm.....	94
Figura 57 – Curva de cinética de liberação da Cafeína das amostras liofilizadas das borras de café Arabicas (A1, A2 e A3) e Conilon (C). (a) 50rpm. (b) 100rpm.....	96

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Teor de umidade (%).....	33
Equação 2 – Lipídeos totais (%).....	34
Equação 3 – Índice de acidez.....	35
Equação 4 – Índice de inchamento (%).....	42

LISTA DE ABREVIACOES, SIGLAS OU SÍMBOLOS

$\mu\text{g/mL}$ micrograma por mililitro
AA Atividade antioxidante
ABIC Associação Brasileira da Indústria de Café
ACG cidos clorogênicos
ACQ cidos cafeoilquínicos
AFQ cidos feruloilqunicos
ANOVA análise de variância
CECAFÉ Conselho dos Exportadores de Café do Brasil
CG Cromatografia Gasosa
CID *Collision-Induced Dissociation*
CLAE Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CONAB Companhia Nacional de Abastecimento
DAD Detector de arranjo de foto diodos
DIC Detector de Ionização em Chama
diACQ ácido dicafeoilquínico
DPPH 2,2-difenil-1-picril-hidrazil
EM Espectrometria de Massas
EMBRAPA Empresa brasileira de pesquisa agropecuária
FAME steres Metlicos de cidos Graxos
FG fração gel
FTIR Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier
GAE Equivalentes de cido Gálico
GLX Extração com Líquidos Expandidos com Gás
HPLC *High Performance Liquid Chromatography*
IC ndice de Inchamento
ICO *International Coffee Organization*
MAPA Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
mg miligrama
mg/mL miligrama por mililitro
 $\mu\text{g/mL}$ micrograma por mililitro
min minuto

nm Nanômetro

PAH Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

PCBs Hidrocarbonetos Aromáticos Policlorobifenilos

pH potencial hidrogeniônico

PLE Líquidos pressurizados

PM peso molecular

PVA Poliacetato de Vinila

SFE Fluidos Supercríticos

UV Região do Ultravioleta no Espectro da Luz

UV/Vis Região do Ultravioleta/visível no espectro da Luz

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Café.....	4
2.1.1. Café no mundo.....	4
2.1.2. Café no Brasil.....	5
2.1.3. Pesquisas sobre café.....	6
2.1.4. O fruto do café	8
2.2. Composição química do café.....	9
2.3. Processamento do café e seus resíduos	15
2.4. Bora de café.....	17
2.5. Técnica de Extração com soxhlet.....	19
2.6. Métodos de transesterificações.....	20
2.7. A Pele e a Máscara Facial.....	25
3. OBJETIVOS.....	29
3.1. Objetivos específicos	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1. Amostras de borra decafé.....	30
4.2. Tratamento das borras de café.....	31
4.3. Teor de Umidade da borra de café	32
4.4. Extração do óleo da borra de café.....	33
4.5. Cálculo do rendimento dos extratos obtidos.....	34
4.6. Determinação do Índice de Acidez do Óleo.....	35
4.7. Obtenção dos ésteres metílicos dos ácidos graxo(FAME).....	35
4.7.1. Catálise ácida – Método Hartmann e Lago (1973).....	35
4.7.2. Catálise básica – Método de Zhu e colaboradores (2011).....	36
4.7.3. Catálise ácida – Método Akgun e colaboradores (2014).....	36
4.8. Análise do perfil de ácidos graxos da borra de café por Cromatografia em fase gasosa.....	37

4.9. Liofilização da Água da Borra de Café.....	38
4.10. Análise das substâncias do material liofilizado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE – DAD).....	38
4.11. Determinação de Fenóis Totais no Extrato Liofilizado da Borra de Café por Espectrofotometria no UV/Visível.....	39
4.12. Avaliação da Capacidade Antioxidante do Extrato Liofilizado da Borra de Café pelo Ensaio com DPPH.....	40
4.13. Preparo das Máscara Facial <i>Peel off</i>	40
4.13.1. Preparo da Solução de PVA.....	41
4.13.2. Formação do Filme.....	41
4.14. Teste de Inchamento.....	41
4.15. Teste de Liberação do Óleo incorporado na Película.....	42
4.16. Estudo da cinética de liberação das substâncias do Material Liofilizado incorporado na Película.....	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1. Teor de umidade da borra de café.....	44
5.2. Extração do óleo da borra de café pelo método com Soxhlet.....	45
5.3. Determinação do Índice de Acidez do Óleo.....	52
5.4. Obtenção dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME).....	53
5.5. Composição química dos ácidos graxos da fração lipídica da borra de café.....	53
5.6. Análise de FTIR para as Amostras dos Óleos Brutos, dos Ésteres de Ácidos Graxos e das Máscaras.....	71
5.7. Análises das substâncias do material liofilizado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE – DAD).....	74
5.8. Determinação do teor de Fenólicos Totais e Capacidade Antioxidante (DPPH).....	79
5.9. Preparo das Máscaras <i>Peel off</i>	80
5.10. Teste de Inchamento da película incorporada com o óleo e o material liofilizado de borra de café.....	83
5.11. Teste de Liberação do Óleo Incorporado na Película por UV.....	88
5.12. Teste de Liberação do Material Liofilizado, contendo cafeína e ácido clorogênico, Incorporado na Película.....	91

6. CONCLUSÃO.....	97
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98
8. ANEXO.....	109

1. INTRODUÇÃO

Embora o café tenha se tornado uma bebida mundialmente conhecida, ele foi descoberto há mais de 1400 anos, sendo que o hábito de “tomar um cafezinho”, como uma bebida prazerosa em casa ou em estabelecimentos comerciais só foi popularizado no ano de 1450. Esse hábito comum entre os filósofos da época, que o ingeriam para permanecerem acordados, e para a prática de exercícios espirituais. Nos dias atuais, o café é a bebida mais popular do mundo, o hábito de tomar café está incorporado na rotina diária de muitos povos, o que o tornou a segunda bebida mais consumida, perdendo apenas para a água. (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ, 2022).

Sua produção mundial no ano cafeeiro de 2021/2022 foi estimada em 167,2 milhões de sacas, uma queda de 2,1% em relação ao ano cafeeiro anterior. A maior parte do café produzido é proveniente da espécie *Coffea arábica*, devido a sua melhor qualidade, sendo este mais saboroso e suave. A produção do arábica também diminuiu cerca de 7,1% em relação ao ano cafeeiro anterior, já a produção da espécie *Coffea canephora*, conhecido como Robusta, aumentou cerca de 5,1% (ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO CAFÉ, 2022). O café robusta apresenta um sabor mais forte e amargo, sendo usado principalmente em misturas e na produção de café solúvel. Essa queda na produção é devida à pressão ocasionada na economia global, decorrente da pandemia de Covid-19, o que também limitou o consumo do café fora de casa. Mesmo diante da crise econômica o consumo do café continua em ascensão, crescendo cerca de 3,3% em relação ao ano cafeeiro anterior, em torno de 170 milhões de sacas, ocasionando assim uma redução dos estoques, já que o consumo supera a produção. (CONSELHO DOS EXPORTADORES DE CAFÉ DO BRASIL, 2022).

O maior produtor mundial de café é o Brasil, com uma produção no ano de 2021 de 40,372 milhões de sacas, em torno de 24% da produção mundial total. Essa produção também foi menor que a produção do ano anterior, devido aos mesmos fatores que afetaram a safra do café em todo o mundo (ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO CAFÉ, 2020). O Brasil também é o segundo maior consumidor de café do mundo, perdendo apenas para os países do norte da Europa que se destacam como os maiores consumidores. Uma pesquisa realizada pela EUROMONITOR (Banco de dados de pesquisa de mercado) em 2019, destaca o Brasil como maior mercado mundial em volume total de café como bebida quente.

A indústria produtora de café, com interesse nesse constante crescimento do consumo de café, vem buscando incessantemente maneiras de melhorar suas condições de produção, visando um produto final de maior qualidade. Com esse intuito, têm sido crescente o interesse em pesquisas relacionadas ao café, nas mais distintas áreas, como agricultura, medicina, bioquímica, química, química ambiental, entre outras (QUADRA *et al.*, 2020).

O café é uma mistura complexa com diversas substâncias químicas presentes em sua composição, o que o torna uma bebida muito atraente para a saúde de quem a ingere. São diversos os fatores que interferem na sua composição química, entre eles estão, o tipo de grão de café utilizado, o processo de torrefação ao qual foi submetido, condições de cultivo, entre outros. As principais substâncias químicas presentes no café são a cafeína, os ácidos clorogênicos, polissacarídeos, proteínas e lipídeos (DURAN *et al.*, 2017).

A cadeia produtiva do café gera grande quantidade de resíduos com alto potencial de toxicidade, como a cafeína, taninos e polifenóis, causando um grande impacto ambiental. Como esses resíduos não são usados de maneira lucrativa, são descartados em aterros, ou são queimados, poluindo o meio ambiente (JANISSEN; HUYNH, 2018). Um dos principais resíduos gerados é a borra do café, economicamente valioso e muito visado ultimamente. Em média são gerados anualmente cerca de 6,5 milhões de toneladas de borra de café no mundo. No entanto, a borra é rica em compostos orgânicos potencialmente valiosos que podem ser utilizados como matéria prima para a produção de diversos produtos, como biodiesel, como adsorventes de metais pesados e corantes, cosméticos, geração de energia, produção de tijolos, entre outros. Atualmente seu principal uso é na produção de biodiesel, através da extração do óleo da borra de café (JANISSEN; HUYNH, 2018).

Para a extração do óleo da borra de café existem diversas técnicas para tal processo, extração sólido-líquido com solventes orgânicos, extração Soxhlet, extração assistida por microondas, extração assistida por ultrassom, extração com fluídos supercríticos e líquidos pressurizados (EFTHYMIPOULOS *et al.*, 2019; SHANG *et al.*, 2016). Com a crescente preocupação com a saúde e o meio ambiente, as empresas estão buscando alternativas mais sustentáveis para as extrações que reduzam o uso de solventes orgânicos, usando técnicas com fluído supercrítico e com fluído pressurizado.

A extração Soxhlet do ponto de vista ambiental não é a melhor das técnicas, porém permite uma recuperação quase que total do óleo. O solvente pode ser recuperado utilizando técnicas de baixo custo. Esta extração ocorre com a passagem contínua do solvente pelo extrato

vegetal, extraindo assim as substâncias desejadas. Os solventes utilizados normalmente são etanol, hexano e éter de petróleo para a extração de óleos vegetais (MUSSATTO *et al.*, 2011).

Após a extração o óleo vegetal é transesterificado, nessa reação um éster é transformado em outro, mudando apenas a porção alcóxi. A transesterificação é a mais utilizada e consiste em um processo químico reacional entre um álcool de cadeia curta e os óleos ou gorduras na presença de um catalisador. A transesterificação pode ser ácida ou básica, sendo a última mais utilizada. Os catalisadores básicos mais utilizados são KOH (hidróxido de potássio), Ca(OH)₂ (hidróxido de cálcio) e NaOH (hidróxido de sódio), sendo o último o mais utilizado em função do seu custo relativo (ZANELLA; DONADUZZI, 2015).

A borra de café também tem sido amplamente utilizado na indústria cosmética, devido à capacidade de manter a umidade natural da pele e de absorver a radiação ultravioleta (UV). Contém compostos bioativos importantes presentes como polifenóis, sendo estes conhecidos por inibirem a carcinogênese devido suas propriedades antioxidantes e anti-inflamatórias (YORULMAZ; AHU, 2019).

O óleo extraído da borra de café contém ácidos graxos de grande valia na área cosmética. O óleo apresenta altas concentrações de ácido linoleico e ácido palmítico, sendo o linoleico o ácido graxo mais abundante na epiderme, essencial na estrutura e função da barreira epidérmica, sendo seus efeitos proeminentes na dermatite atópica (NASROLLAHI *et al.*, 2018), com propriedades emolientes (FLUHR *et al.*, 2001), e o ácido palmítico protege a pele de danos causados pelos raios UV (RABASCO; GONZÁLEZ *et al.*, 2000).

A indústria cosmética tem evoluído constantemente, buscando produtos mais acessíveis e eficientes para o tratamento da pele. Nesse âmbito as máscaras faciais se tornaram populares e grandes aliadas nos cuidados com a pele (PIERFRANCESCO-MORGANTI, 2016). Máscaras *peel-off*, são de fácil aplicação, formando uma fina película sobre a pele, não necessitando de enxague para a sua remoção (VELASCO *et al.*, 2014). Para promover a ação das máscaras faciais sobre a pele, torna-se necessária a adição de compostos bioativos, como óleos que auxiliam na nutrição da pele, cremes hidratantes que auxiliam no controle da umidade da pele (NOLAN; MARMUR, 2012), além da argila que adsorve as impurezas, como gorduras e óleos em excesso na pele, além de agir como anti-inflamatório e auxiliar na cicatrização (GAMOUDI; SRASRA, 2018).

De acordo com o relatado, o presente trabalho tem como finalidade a obtenção do óleo da borra de café, assim como a liofilização da água proveniente de sua lavagem. Sendo analisadas as propriedades químicas do óleo e do liofilizado, com o intuito da aplicação dos mesmos em máscaras faciais *peel-off*, visando a potencialização destes produtos.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Café

O café, originário da Etiópia, foi descoberto há mais de 1000 anos, e seu consumo foi difundido pelo mundo através dos europeus. A lenda de Kaldi conta que foi descoberto por um pastor de cabras, que observou que suas cabras ficavam mais alegres e cheias de energia quando consumiam o fruto avermelhado dos pés de café. O surgimento da lenda é contemporâneo ao início da exploração do café, e diversas maneiras de consumir seus grãos foram surgindo (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ, 2022).

O café só teve a sua popularização quando o seu grão passou pelo processo de torra, e a bebida adquiriu sabor e forma. Com isso, passou a ser um produto de grande interesse na época, facilitando sua difusão por todo o mundo e o surgimento das mais variadas formas de consumo e também em inovações nas técnicas de plantio (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ, 2022).

Por apresentar características marcantes como sabor forte, odor agradável e efeito estimulante, o café tornou-se uma bebida mundialmente conhecida, a segunda bebida mais consumida no mundo, perdendo apenas para a água. Também ganhou espaço por possuir efeitos benéficos a saúde do consumidor, sendo coadjuvante ao tratamento de diversas doenças, como diabetes tipo II, asma, cirrose alcoólica, determinados tipos de cânceres, doença de Parkinson e Alzheimer (ALVES *et al.*, 2009).

2.1.1. Café no mundo

O café é a bebida mais popular do mundo e a segunda mercadoria mais comercializada depois do petróleo. É cultivado por mais de 70 países, principalmente nas regiões equatoriais, sendo seus principais produtores o Brasil, o Vietnã e a Colômbia.

Sua produção mundial no ano cafeeiro de 2019/2020 foi estimada em 169,34 milhões de sacas, cerca de 2,2% menor que o ano anterior. Dentre as mais de 100 espécies de café existentes, as mais cultivadas são as espécies *Coffea arabica* e *Coffea canephora*, sendo a arábica a mais cultivada, devido à sua melhor qualidade, originando uma bebida mais saborosa e suave. A produção do arábica também diminuiu cerca de 5% em relação ao ano cafeeiro anterior, já a produção da espécie *canephora*, conhecido como Robusta, aumentou 1,9% (ICO, 2020). O café robusta apresenta um sabor mais forte e amargo, sendo usado principalmente em *blends* e na produção de café solúvel. O cafeeiro possui um ciclo bienal, característica que consiste na alternância de um ano com intensa florada e o seguinte com uma florada menor. Essa característica permite que a planta se recupere para ter uma florada melhor no próximo ano. O ano de 2020 foi um ano de bienalidade positiva, de grande florada (CONAB, 2020).

Os maiores consumidores e importadores de café do mundo são a União Européia, os Estados Unidos e o Japão, sendo a União Européia responsável por quase 50% do consumo do café produzido no mundo todo. E o líder em exportações é o Brasil, detendo cerca de mais de 40% das exportações, seguido pelo Vietnã, com aproximadamente 20 % das exportações e a Colômbia com quase 10% das exportações mundiais (ICO, 2020).

O crescente investimento na produção do café, visando a melhoria da qualidade do produto final e a grande variedade de tipos de café desenvolvidos, principalmente solúveis e *gourmets*, incentivaram o aumento do consumo, que tem crescido progressivamente.

2.1.2. Café no Brasil

O Brasil recebeu suas primeiras sementes de café em 1727, e a sua produção foi crescendo, até que as primeiras sacas de café foram embarcadas para o exterior em 1779, sendo uma quantidade de um pouco mais de 19 sacas. Ao longo de quase 30 anos as exportações foram crescendo, e chegaram a 20.000 sacas em 1806. O crescimento do cultivo e exportação do café

contribuíram para o desenvolvimento do Brasil, se tornando a maior riqueza nacional, no período de 1800 a 1929, sendo apelidado de ouro verde brasileiro (CECAFÉ, 2022).

Atualmente o Brasil é o maior produtor e exportador de café do mundo, cultiva as espécies *Coffea arabica* e *Coffea canephora*, este último também conhecido no Brasil como Conilon. Cerca de 1,82 milhões de hectares de café são cultivados por aproximadamente 290 mil produtores, a maioria pequenos produtores (MAPA, 2021).

Estima-se que no ano de 2020 o Brasil produziu cerca de 61 milhões de sacas de café de 60 kg, um aumento de quase 20% em relação ao ano anterior. Até o mês de setembro de 2020 foram exportados mais de 30 milhões de sacas de café. Dessa produção mais de 75% das sacas foram da espécie arábica e menos de 25% das sacas foram do café conilon (CECAFÉ, 2020).

A cafeicultura no Brasil está concentrada nos estados de Minas Gerais com maior a produção de café, que concentra cerca de 50% da produção total de café em grãos, seguido pelo estado do Espírito Santo, concentrando cerca de 20% da produção total. Com a competição cada vez mais acirrada por um café de melhor qualidade, os estados brasileiros tem investido na sua produção, promovendo melhorias no beneficiamento do café, desenvolvendo grãos de melhor qualidade, aprimorando sua torrefação, tornando o Brasil cada vez mais competitivo no mercado externo e aumentando também o consumo interno (CECAFÉ, 2022).

Como se observa na figura 1, o consumo de café no Brasil apresentou aumento considerável, e isto se deve à diversidade de tipos café que surgiram, principalmente os *gourmets*, além do desenvolvimento de cafeteiras de café solúvel para uso doméstico, e a sua expansão pelo país.

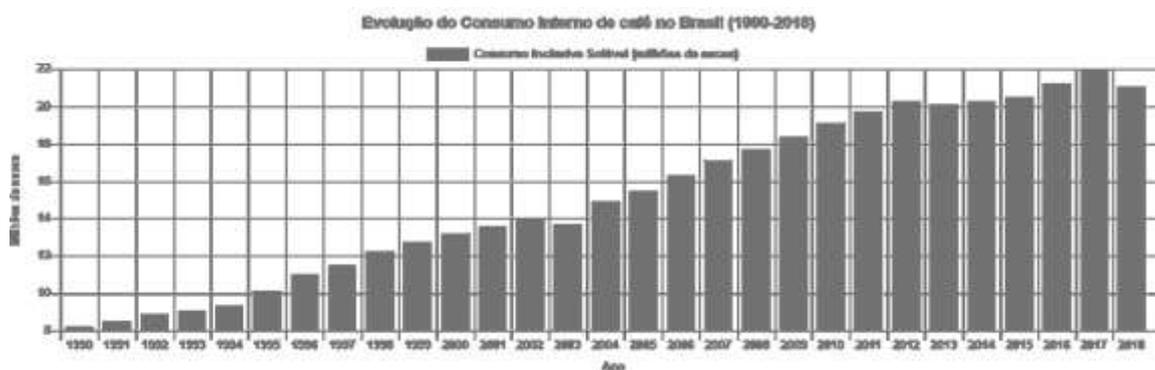


Figura 1: Evolução do consumo de café no Brasil
Fonte: ABIC, 2020.

2.1.3. Pesquisas sobre café

O café tem sido fonte de diversas pesquisas, com um significativo aumento no número de publicações científicas. Essas pesquisas se concentram em áreas como agricultura, bioquímica, medicina, química, química ambiental entre outras. O Brasil tem suas pesquisas focadas na agricultura e fica atrás somente dos Estados Unidos em números de pesquisas sobre café. Os Estados Unidos focam suas pesquisas na área medicinal, associando o consumo do café à saúde (DURÁN, *et al.*, 2017).

De acordo com a figura 2 é possível constatar o crescimento ascendente de pesquisas sobre café. No ano de 2019 foram publicadas mais de 7000 pesquisas sobre o café. Já no ano de 2020, somente até o mês de junho, esse número já havia ultrapassado as 5000 publicações. As inovações de produtos e processos utilizando borra de café tem contribuído para a utilização da borra nas mais diversas áreas, Figura 3.

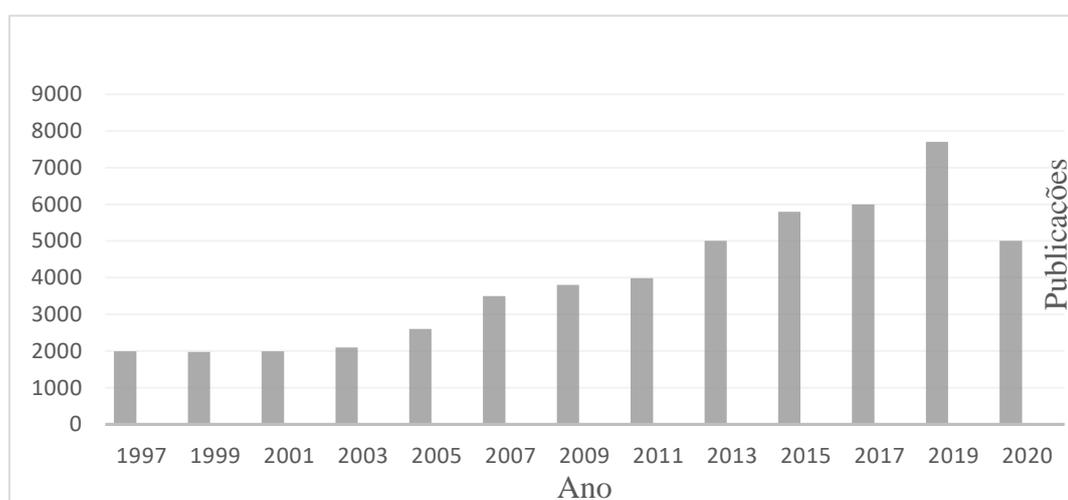


Figura 2 – Números de publicações por ano sobre café.

Fonte: O autor, com base de dados: www.sciencedirect.com/search?q=coffee.

Palavra-chave: “Coffee” - Consulta: Junho de 2020

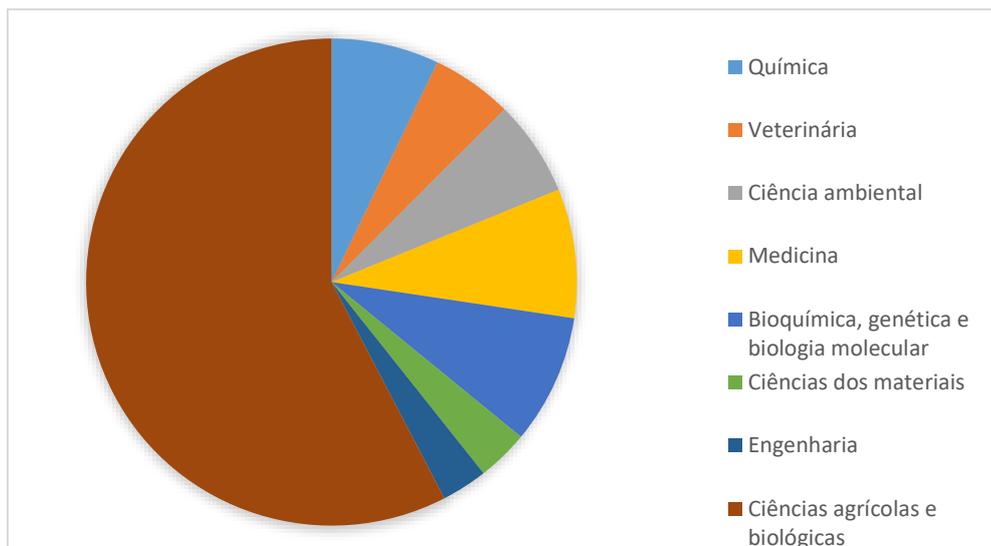


Figura 3: Uso da borra de café em diversas áreas.

Fonte: O autor, com base de dados *Scopus* (Elsevier, 2016). Palavra-chave: “Coffee” - Consulta: Outubro 2016

2.1.4. O fruto do café

Os grãos do café são provenientes de uma pequena árvore de origem tropical, o cafeeiro (*Coffea sp.*) figura 4, pertencente à família das Rubiáceas e ao gênero *Coffea L.* Deste gênero são conhecidas em torno de 100 espécies, sendo cultivadas e de maior interesse econômico a *Coffea arabica*, que ocupa 74% da área cultivada e *Coffea canephora*, ocupando 26% (MONTEIRO; TRUGO, 2005). Na espécie *Coffea canephora* existem duas variedades mais conhecidas, a Robusta e a Conilon. Os grãos de arábica são cultivados em uma altitude de 600 a 2200 m, produzindo uma bebida mais leve e aromática, e os grãos do *Canephora* são cultivados em altitudes de 0 a 800 m, produzindo bebidas fortes e amargas (EMBRAPA CAFÉ, 2020).



Figura 4: Ramo de cafeeiro com flores, frutos verdes, frutos maduros e sementes.
 Fonte: Ortiz (2015).

O café arábica possui maior valor comercial, e características organolépticas e sensoriais mais apreciadas. Sendo suscetível a pragas e doenças e possui um menor teor de cafeína, que varia de 10 a 12 mg/g de café verde. Já o café robusta apresenta um teor maior de cafeína, de 19 a 21 mg/g de café verde, e características organolépticas inferiores ao arábica, e também é uma planta mais resistente. Por apresentar um sabor neutro, o café robusta tem despertado grande interesse no mercado internacional, pois tem sido usado para encorpar as bebidas, na formação dos *blends* juntamente com o arábica e para a produção de café instantâneo (ALVES, *et al.*, 2017).

Os grãos de café arábica são facilmente diferenciados pela sua cor e tamanho, sendo que após a torrefação e moagem dos mesmos, se torna impossível tal distinção (LAGO, 2001).

Observando a figura 5 facilmente percebe-se a diferença entre os grãos de arábica e robusta. O grão arábica é um pouco maior que o robusta, apresenta uma coloração mais avermelhada e possui pouca rugosidade, enquanto o robusta é menor, possui uma coloração castanha com mais rugosidades em seu grão.



Figura 5: Grãos de café do gênero *Coffea*, das espécies arábica e robusta.
 Fonte: Consórcio Pesquisa Café, 2020.

2.2. Composição Química do Café

A composição química do café é muito complexa, e varia de acordo com a espécie, fornecendo bebidas com características diferentes (MONTEIRO; TRUGO, 2015), tabela 1. Sua composição também depende de fatores, como variedade, torra, moagem e condições de infusão. Os componentes mais importantes no café são os ácidos clorogênicos, a cafeína, os diterpenos (cafestol e kahweol), a trigonelina e as melanoidinas.

Tabela 1. Teores dos principais constituintes químicos do café verde e torrado % (m/m de base seca) (BELITZ *et al.*, 2009; ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012)

	Café Verde		Café Torrado	
	<i>C. arabica</i>	<i>C. canephora</i>	<i>C. arabica</i>	<i>C. canephora</i>
Carboidratos	55 - 66	40 - 56	38	41
Lipídeos	15 - 18	8 - 12	17	11
Proteínas e aminoácidos	8,7 - 12,8		10	
Minerais	3,0 - 5,4		4,5	4,7
Cafeína	0,8-1,4	1,7-4,0	1,3	2,4
Ácidos clorogênicos	6,7-9,2	7,1-12,1	2,7	3,1
Melanoidinas	-		23	

A cafeína, uma metilxantina de caráter anfotérico, é um dos componentes químicos do café mais estudados devido às propriedades farmacológicas, como estimulantes do sistema nervoso central, responsáveis pela inibição do sono, diminuição da sensação de fadiga e estimulante do músculo cardíaco. A cafeína é termoestável, não sendo degradada na torrefação do café, e também está presente na polpa e na casca do café. A primeira etapa do metabolismo da cafeína é a sua desmetilação, formando três dimetilxantinas, teofilina, teobromina e paraxantina, com suas estruturas mostradas na figura 6 (EFTHYMIPOULOSA, 2016).

Além do seu efeito estimulante, a cafeína também tem sido estudada pelo seu efeito inibidor dos raios UV, reduzindo queimaduras solares na epiderme. A cafeína inibe a proliferação de linhagens celulares de melanoma e não melanoma (YORULMAZ, 2019). A cafeína possui importantes efeitos antioxidante, melhora a função da barreira transepidermica, previne danos mediados por radicais livres e inibe a peroxidação lipídica e a necrose celular (VISCANTI; HAIDARI; FELDMAN, 2020).

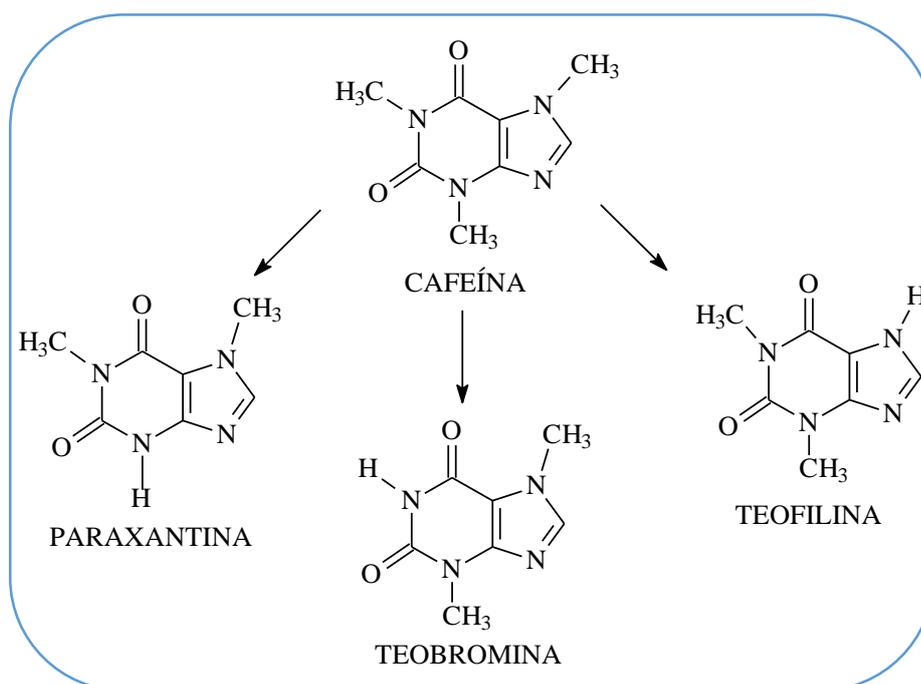


Figura 6: Estrutura química das principais metilxantinas presentes no café.

Fonte: O autor

Outros componentes químicos presentes no café são polifenóis. Os compostos fenólicos têm sido amplamente estudados pelas suas características antioxidantes *in vitro*. Uma das principais classes de compostos fenólicos é a dos ácidos hidroxicinâmicos, dentre os quais os ácidos cafeico, ferúlico, clorogênicos e *p*-cumárico se destacam. Eles podem ser encontrados no reino vegetal sob a forma livre ou esterificada. Esse grupo de ésteres é chamado de ácidos clorogênicos (ACG). Os ácidos clorogênicos são considerados um dos mais importantes e os que se apresentam em maior quantidade no café (Figura 7). Apesar dessas substâncias serem identificados em diversas fontes naturais, os grãos verdes do café contêm os maiores teores de ACG encontrados na literatura (de 5,5 a 12,5%) (MONTEIRO; TRUGO, 2005). Ainda, são encontrados os cinco grupos de isômeros identificados que compõem os ACGs, como os ácidos cafeoilquínicos (ACQ), feruloilquínicos (AFQ), *para*-cumaroilquínicos, dicafeoilquínicos (diACQ) e os cafeoilferuloilquínicos (CLIFFORD, 1975).

Esses ácidos sofrem ação das polifenoloxidasas, e participam da formação de pigmentos, aroma e sabor do café, gerados durante a torrefação. Durante o processo de torrefação esses ácidos fenólicos são altamente degradados, formando compostos que contribuem com a coloração e o aroma do café. A perda de ácidos clorogênicos depois da torrefação pode chegar a 60,9% no café arábica e 59,7% no robusta (MOREIRA; TRUGO; MARIA, 2000). A distribuição de ácidos clorogênicos é dependente da composição inicial do

grão cru e do processo utilizado (MONTEIRO; TRUGO, 2005; MORAIS, *et al.*, 2006). Esses ácidos sofrem ação das polifenoxidases, e participam da formação de pigmentos, aroma e sabor do café, gerados durante a torrefação. Durante o processo de torrefação esses ácidos fenólicos são altamente degradados, formando compostos que contribuem com a coloração e o aroma do café. A perda de ácidos clorogênicos depois da torrefação pode chegar a 60,9% no café arábica e 59,7% no robusta (MOREIRA; TRUGO; MARIA, 2000). A distribuição de ácidos clorogênicos é dependente da composição inicial do grão cru e do processo utilizado (MONTEIRO; TRUGO, 2005; MORAIS, *et al.*, 2006).

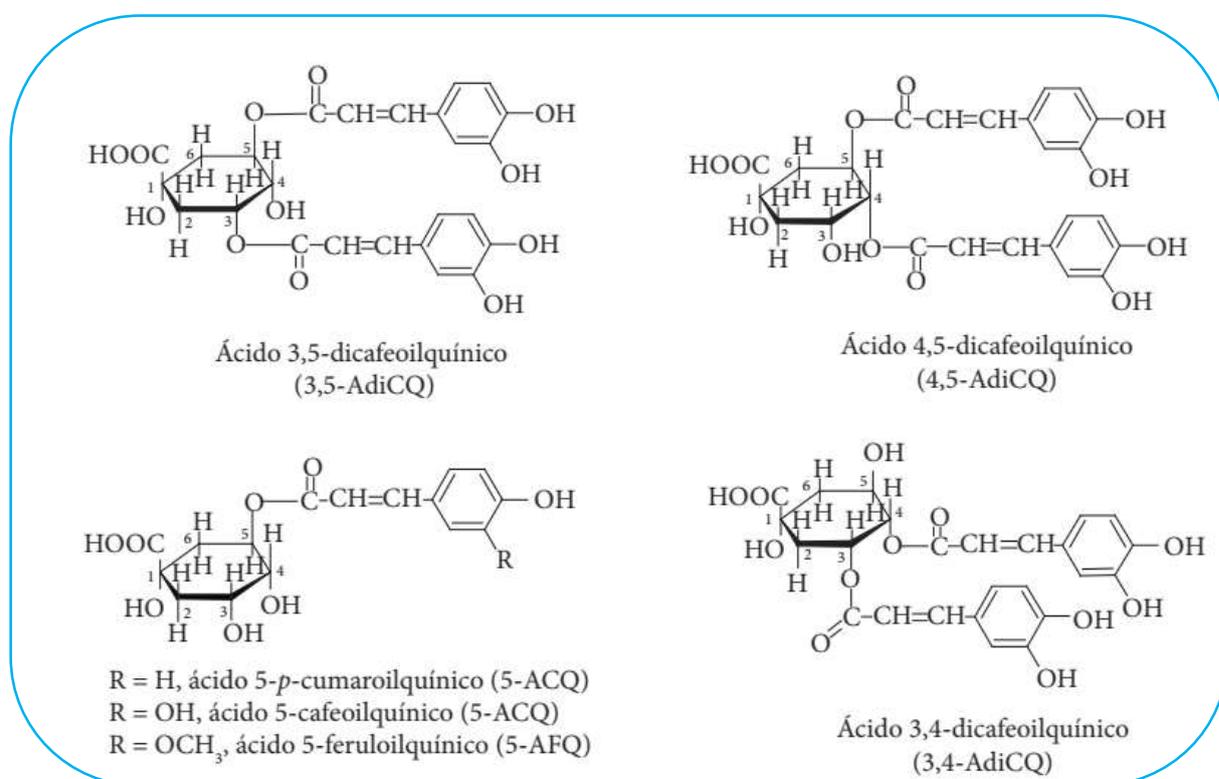


Figura 7: Principais ácidos clorogênicos presentes no café (MORAIS, *et al.*, 2006).

O grão do café apresenta teores mais elevados de trigonelina no pericarpo (Figura 8), sendo que uma parte dessa trigonelina pode ser transportada para as sementes, aumentando o seu teor nas mesmas. A trigonelina regula as principais enzimas da glicose e do metabolismo de lipídeos, reduzindo a quantidade de açúcar, colesterol e lipídeos no sangue. Sua atividade também está relacionada à prevenção de doenças cardiovasculares e cancerígenas, e neuroproteção (HU, *et al.*, 2019).

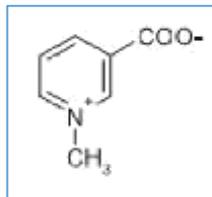


Figura 8: Estrutura química da trigonelina

O principal carboidrato presente no grão de café é a sacarose. Esta sofre pirólise e caramelização através da reação de Mailard, dando origem as melanoidinas, que dão cor e acentuam o sabor da bebida. As proteínas reagem com os açúcares e com os compostos fenólicos, formando compostos aromáticos, também através da reação de Mailard, e acentuam o sabor e o aroma do café torrado (BELITZ, *et al.*, 2009), figura 9.

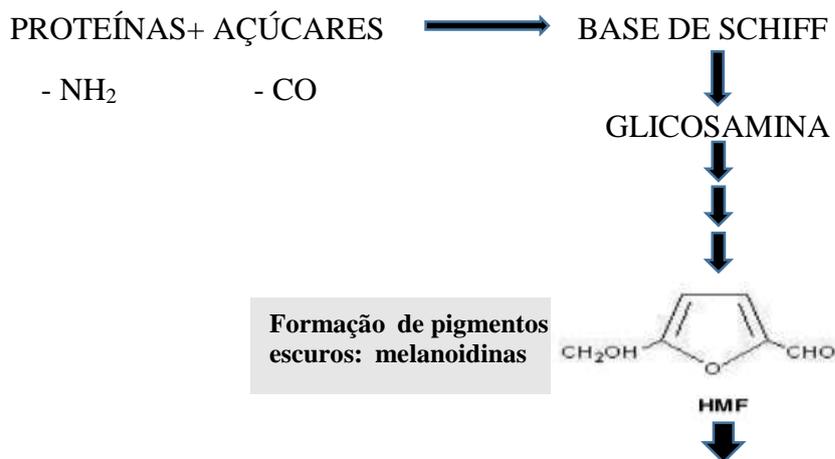


Figura 9: Reação de Mailard, com formação de melanoidinas.

Fonte: Belitz, *et al.*, 2009.

As sementes de café contêm lipídeos armazenados no tecido do endosperma como reserva de energia para a germinação e crescimento pós-germinação (CRISAFULLI, *et al.*, 2014). O óleo de café é composto principalmente de triglicerídeos e pequenas quantidades de diglicerídeos, monoglicerídeos e ácidos graxos livres. Esta porção é responsável por 80-95%, enquanto o restante do óleo é composto por uma fração insaponificável que contém esteróis, tocoferóis e diterpenos da família Kauranos, o cafestol e o caveol (Figura 10) podendo estar na

sua forma livre ou esterificados com ácidos graxos (JENKINS, *et al.*, 2014; DURÁN, *et al.*, 2017).

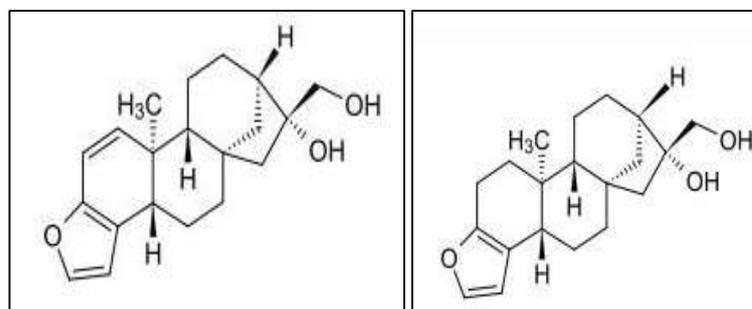


Figura 10: Estrutura química do caveol e cafestol, respectivamente.
Fonte: Durán, *et al.*, 2017.

A variedade robusta contém cerca de 9 a 14% de óleo e o arábica apresenta de 12 a 18% de óleo. Os principais óleos presentes são ácido palmítico (34,5%) e linoleico (40,3%) (Figura 11). O perfil dos ácidos graxos dos lipídeos do café é similar ao dos óleos vegetais comestíveis (TURATTI, 2001; VIDAL, 2001).

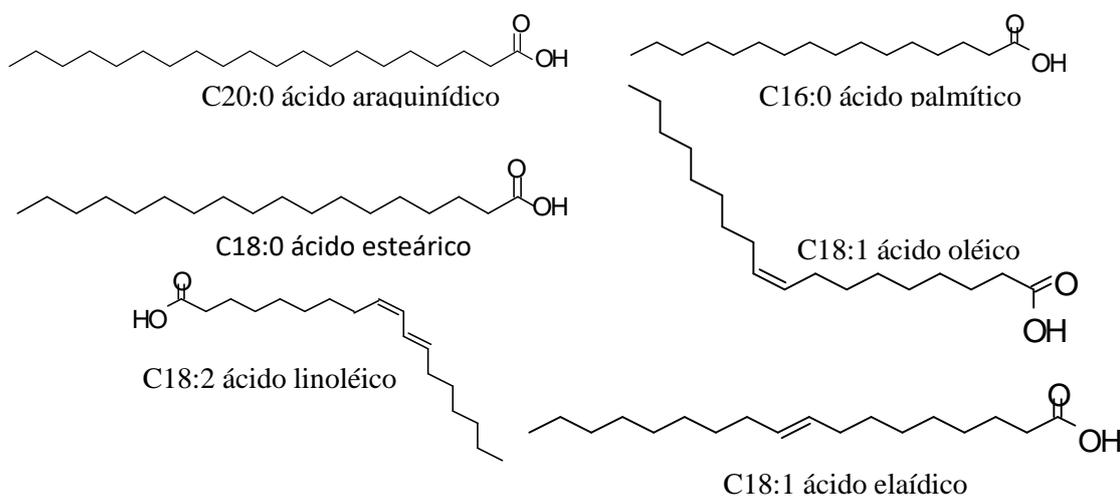


Figura 11: Estruturas químicas de alguns ácidos graxos presentes no café.

Na figura 12 são mostrados os ácidos graxos presentes no grão de café, com suas porcentagens, e não há muita variação dessas porcentagens entre as espécies arábica e robusta.

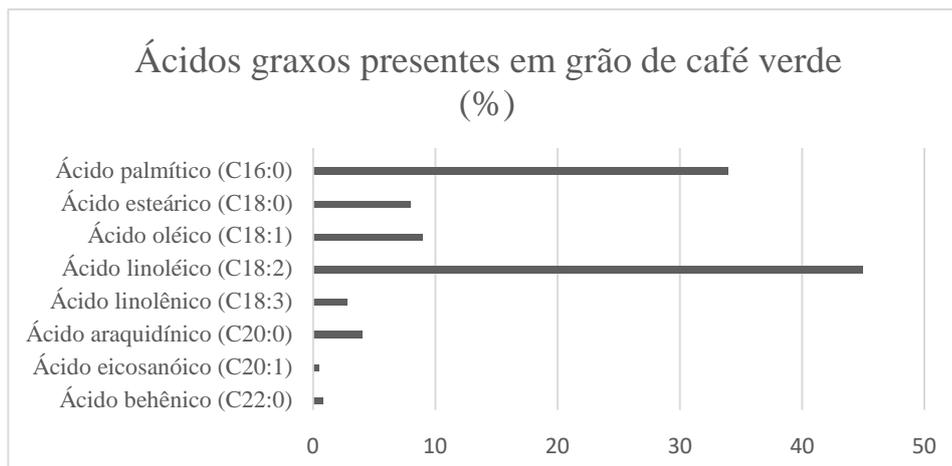


Figura 12: Principais ácidos graxos presentes em grãos de café verde (%).
Fonte: Karmee, 2018 adaptado.

O teor de óleo no café varia em fração de massa de 11% a 20% dependendo do tipo. A variedade arábica (*Coffea arabica*) contém entre 12% e 18% de óleo, enquanto a variedade robusta (*Coffea canephora*) contém cerca de 9–14% de óleo (AL-HAMAMREA, *et al.*, 2012; ABDULLAH; KOC, 2013).

2.3. Processamento do Café e Seus Resíduos

O fruto do café possui 5 camadas, semente (endosperma), casca externa (exocarpo), pergaminho (endocarpo), película prateada (epiderme) e a polpa (mesocarpo), figura 13. Essas camadas envolvem a semente do café, e é preciso removê-las para obter a semente. A casca, a camada mais externa, é coberta com uma camada cerosa, podendo adquirir colorações diferentes de acordo com o estágio de maturação do fruto e é a primeira a ser removida, no beneficiamento do grão. A polpa, quando o fruto está maduro é rica em lipídeos, carboidratos, polifenóis, taninos e cafeína. O pergaminho é composto por α -celulose, hemicelulose, lignina e cinzas, uma fina camada de polissacarídeos. A película prateada é uma camada fina aderida nas sementes, sendo composta principalmente por celulose e hemicelulose, sendo removida somente no processo de torrefação da semente (ALVES, *et al.*, 2017; PEREIRA, *et al.*, 2019).



Figura 13: Corte do grão de café
 Fonte: The Coffee Traver, 2015.

O processamento do café pode ser realizado por duas vias diferentes: via seca ou via úmida. O tipo de processo influencia diretamente na qualidade final do café, pois o teor dos constituintes químicos é alterado de acordo com o processo realizado no seu beneficiamento. Na via seca, os grãos são secos, e em uma única etapa todas as camadas são removidas. Já na via úmida, as cerejas sofrem o despulpamento por prensagem, seguido de fermentação para extrair a mucilagem restante, e secagem para a remoção do pergaminho, por descascamento. (PEREIRA, *et al.*, 2019), figura 13.



(a) (b) (c) (d)
Figura 14: Principais subprodutos do café. a) Casca; b) polpa; c) película prateada; d) borra de café.

Todos os tipos de processo de beneficiamento do café geram diversos resíduos, já que entre 30 a 50% do grão não é aproveitado (Figura 15). Estes resíduos são altamente poluentes, devido à presença da grande quantidade de material orgânico nestes resíduos. Os principais compostos de natureza potencialmente tóxica presente nesses resíduos são a cafeína, os taninos e os polifenóis (SEO, *et al.*, 2019).

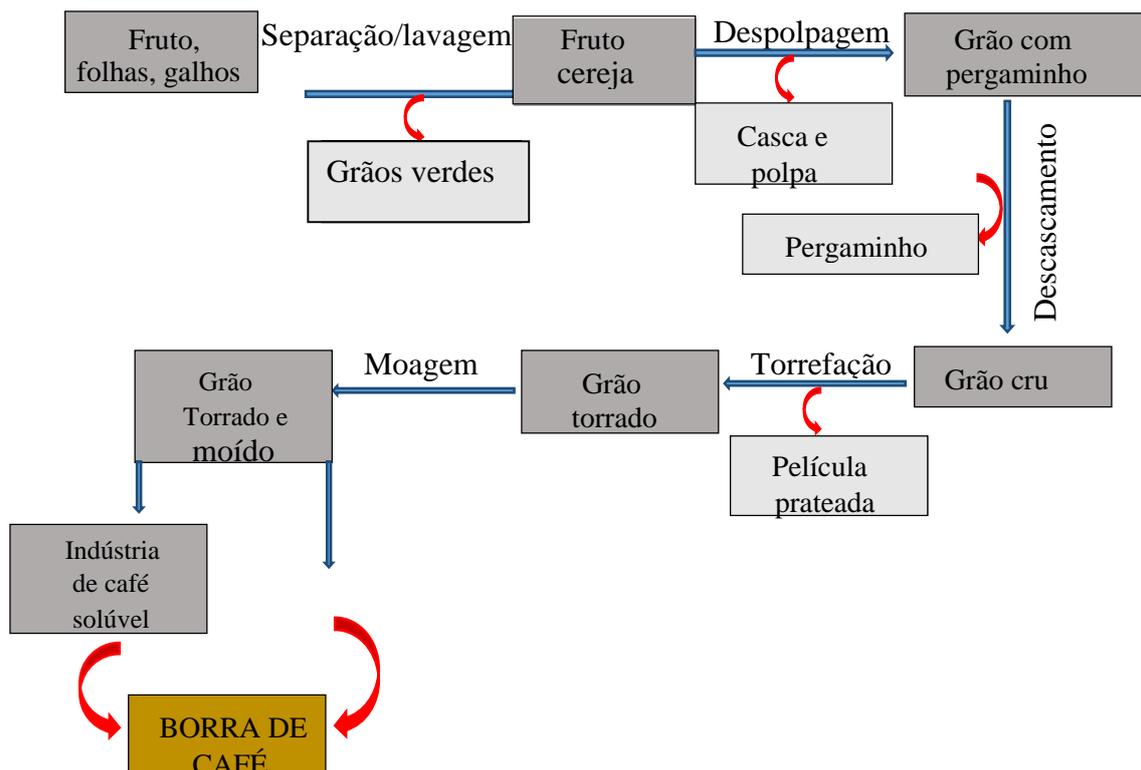


Figura 15: Fluxograma do processamento geral do café e seus resíduos.
Fonte: O autor.

A borra de café gerada como resíduo equivale a cerca de 50% do café torrado na indústria do café solúvel. São produzidos, em média 480 kg de borra, no processamento de café cru, incluindo as perdas na torrefação e eficiência na extração de 20 % e 40 %, respectivamente (DURÁN, *et al.*, 2017).

2.4. Borra de Café

A borra de café é um resíduo proveniente da produção de café solúvel e também do uso do café em pó ou em grãos nos estabelecimentos comerciais e em domicílios. Com o aumento do consumo de café ocorre também o aumento da produção desse resíduo na indústria de café solúvel, para cada tonelada de café verde processada, são gerados 650 kg de borra; para 1 kg de café solúvel produzido, são gerados 2 kg de borra úmida, com 70-80% de umidade. Em escalas menores, em bares, restaurantes, cafeterias e o preparo doméstico, o resíduo de café não têm sido contabilizados (VEGRO; CARVALHO, 1994).

A borra de café deve ser seca previamente antes da extração do óleo, pois alto conteúdo de umidade causa deterioração devido à decomposição, bem como o crescimento de

microrganismos (ROCHA, *et al.*, 2014). O teor de umidade em matrizes vegetais pode causar efeitos indesejáveis como a degradação de compostos por ionização e hidrólise (PEREIRA; MEIRELES, 2010).

A borra de café apresenta teor de água superior a 50% em peso (KONDAMUDI; MOHAPATRA; MISRA 2008). O teor de água presente na borra de café usada para a extração de óleo, pode interferir nas características do óleo obtido.

A composição química da borra de café, varia de acordo com a espécie, com a localização geográfica, com a altitude, com clima, com as condições do solo e com a idade da planta. A tabela 2 mostra a composição da borra oriunda do processo produtivo de café instantâneo.

Tabela 2: Composição química da borra de café da produção de café instantâneo.

Componentes	Teor
Cinzas (%)	1,6
Carboidratos (%)	45- 47
Celulose	8,6-9,0
Hemicelulose	36,7-38,0
Polissacarídeos (%)	13,6
Ligninas	19-26
Açúcares totais	8,5
Proteína total (%)	11,2-13,6
Lipídeos (%)	9-24
Polifenóis totais (%)	1,5-3,5
Ácidos clorogênicos (%)	0,1-2,3
Taninos	0,02
Cafeína (%)	0,01-1,2

Fonte: Adaptada Durán, *et al.*, 2017.

A borra de café não possui valor comercial e por isso é incinerada, gerando gases de efeito estufa, é despejada como resíduo sólido em aterros sanitários o alto teor de matéria orgânica e a presença de compostos como cafeína, taninos e polifenóis. Podem gerar efeitos negativos se dispostos sem tratamento adequado (PANUSA, *et al.*, 2013).

A composição química da borra de café, à base de celulose, hemicelulose, e proteína, abre possibilidades para aplicação desses resíduos na produção de diferentes compostos de valor agregado. A celulose pode ser convertida em açúcares, como polissacarídeos, oligossacarídeos

e monossacarídeos por diferentes processos de tratamento usando ácidos ou enzimas como catalisadores (MUSSATTO, *et al.*, 2011). Por apresentar uma composição química rica em compostos de interesse para a indústria, as pesquisas sobre a borra de café tem se tornado cada vez mais intensas, tentando procurar maneiras de aproveitar ao máximo esse resíduo (tabela 3).

Atividades biológicas têm sido avaliadas nos extratos de borra de café, os quais têm mostrado expressiva atividade antirradicalar, antioxidante e antitumoral, embora apenas uma limitada ação anti-inflamatória e antialérgica (RAMALAKSHMI, *et al.*, 2009). Suas propriedades antioxidantes poderiam ser consequência da presença de cafeína, trigonelina e ácidos clorogênicos (ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012).

Existem também aplicações do lipídeo extraído da borra para a produção de cosméticos. O óleo extraído tem propriedades desejadas pela indústria da beleza, como anti-idade e reparo da pele e pode ser usado para a produção de sérums, loções, protetor solar, cremes, sabonetes, entre outros (CAMPOS-VEJA, *et al.*, 2015).

Tabela 3: Estudos da obtenção de produtos de alto valor agregado a partir da borra de café.

Autores	Estudos realizados
Soares, L. S., <i>et al</i> (2015)	Utilizaram Resíduos de Borra de Café e Serragem na Moldagem de Briquetes e Avaliação de Propriedades.
Karmee (2018)	Esquematizou biorrefinaria baseada em borra de café usada para a produção de biocombustíveis, biopolímeros, antioxidantes e biocompósitos.
Carrasco-cabrera; Bell; Kertesz, (2019)	Estudaram o metabolismo da cafeína durante o cultivo de ostra (<i>Pleurotus ostreatus</i>) com grãos de café usados
Vega; Medrano; Bilbao, (2020)	Avaliaram a borra de café (<i>Coffea arabica</i> L.) para promove a saciedade e atenuar a ingestão de energia: um estudo piloto
Balzano <i>et al</i> (2020)	Estudaram o café expresso em pó como fonte antiproliferativa e compostos antioxidantes

2.5. Técnica de Extração com Soxhlet

As técnicas de extração têm sido exaustivamente avaliadas, na busca por processos mais sustentáveis, visando uma produção com maior qualidade. Além da segurança humana e ambiental, são buscados processos de extração mais rentáveis, diminuindo o tempo de extração, os gastos com energia, o consumo de solventes e a minimização à formação de subprodutos. Diante dessa problemática, tem-se estudado técnicas alternativas frente a técnicas tradicionais, técnicas como, fluidos supercríticos (SFE), líquidos pressurizados (PLE) e extração com líquidos expandidos com gás (GXL).

Ao observar a química verde, tem-se buscado por solventes menos agressivos ao meio ambiente, entre os solventes mais utilizados, o etanol é o mais eficiente neste sentido por sua baixa toxicidade, além de promover uma melhor extração de outros componentes que são de interesse para o setor cosmético, alimentício e de fármacos, e na maioria dos processos podem ser recuperados (AHANGARI; SARGOLZAEI, 2013). Também são usados atualmente líquidos iônicos, solventes eutéticos, fluidos supercríticos, polímeros líquidos entre outros. (COBY, *et al.*, 2018)

O óleo da borra de café pode ser extraído de diversas técnicas diferentes, extração assistida por micro-ondas, extração assistida por ultrassom, extração sólido-líquido com solventes orgânicos, extração com fluidos supercríticos e extração com líquidos pressurizados são algumas das metodologias aplicadas (MUSSATTO, *et al.*, 2011).

Para extrair o óleo, são usados solventes orgânicos, mas com a crescente preocupação com o meio ambiente, as empresas que promovem a extração têm buscado alternativas utilizando solventes com menos impacto ambiental (AHANGARI, SARGOLZAEI, 2013).

O aparelho Soxhlet foi desenvolvido por Franz von Soxhlet em 1879 para extração de lipídeos de matrizes vegetais. Essa extração promove a exaustão da matéria prima devido à passagem intermitente de um grande volume de solvente pela amostra (PAGE, *et al.*, 2017). Baseando-se nos princípios de difusão e osmose, não podendo ser usado para extração de substâncias que se degradam devido ao calor (JENSEN, 2007). É um bom método para a extração de substâncias de alto ponto de ebulição, como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), policlorobifenilos (PCBs), dioxina, triglicerídeos e assim por diante.

A extração por Soxhlet tem sido uma das técnicas de extração convencional mais utilizada em diferentes amostras, principalmente para óleos de matrizes vegetais. As mais notáveis vantagens que o método de Soxhlet apresenta são: método simples que não requer treinamento especializado e que possibilita a extração de uma maior quantidade de óleo em relação a outros métodos, sem a necessidade de filtração do extrato após o término da extração, pois a amostra se mantém retida em um cartucho durante todo o procedimento (LUQUE DE CASTRO; GARCÍA-AYUSO, 1998).

O rendimento global de uma extração é definido como a quantidade total de substâncias presente na matriz, possível de ser extraída por determinado solvente, em função das condições e técnicas empregadas na extração (SILVA, 1998). O processo de extração com solvente consiste no uso de um solvente apropriado com capacidade de solubilizar o óleo contido na fonte oleaginosa.

Na figura 16 é mostrado o processo de extração Soxhlet, onde o cartucho com a amostra é colocado no aparelho de Soxhlet, o solvente é colocado no balão e o equipamento é então montado. Com o aquecimento constante, o solvente entra em ebulição e é condensado gotejando sobre o cartucho contendo a amostra (a), e quando alcança o nível do sifão (b), ele recircula retornando ao balão (c), esse processo ocorre continuamente.

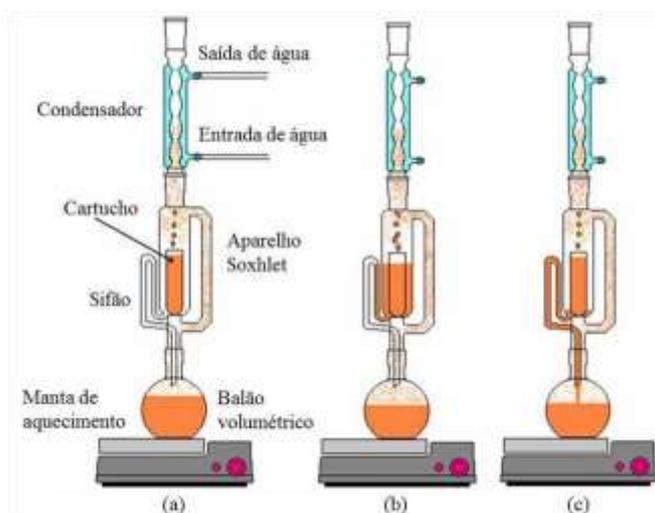


Figura 16: Aparelhagem soxhlet e suas etapas da extração.
Fonte: Adaptado de Sousa (2018).

O Soxhlet tem como desvantagem, em relação a outras técnicas de extração, o alto tempo de extração, a elevada quantidade de solvente empregada, e a necessidade de um tratamento posterior para a evaporação do solvente. Porém apresenta a vantagem de recuperar praticamente

todo o óleo extraído se comparado ao método de extração convencional, que apresenta baixo rendimento de óleo. Já a extração com fluido supercrítico usa solventes verdes e tem a total recuperação do óleo, porém necessita de equipamentos mais sofisticados e alto custo (KARMEE, *et al.*, 2018).

2.6. Métodos de Transesterificações

A transesterificação direta de triacilgliceróis de óleos vegetais é realizada com o objetivo de produzir alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa. A transesterificação do óleo vegetal é uma reação reversível, onde um éster é transformado em outro, através da mudança da porção alcoxila.

Como podemos ver na figura 17, no processo de transesterificação são necessários 1 mol de triacilglicerol para 3 mols de álcool, sendo os mais usados são o metanol e o etanol, com um catalisador homogêneo, heterogêneo ou enzimático. Normalmente é usado um bom excesso de álcool, 6:1 ou 12:1, visando o deslocamento do equilíbrio para maximizar a produção de ésteres graxos (CORDEIRO, *et al.*, 2011; SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

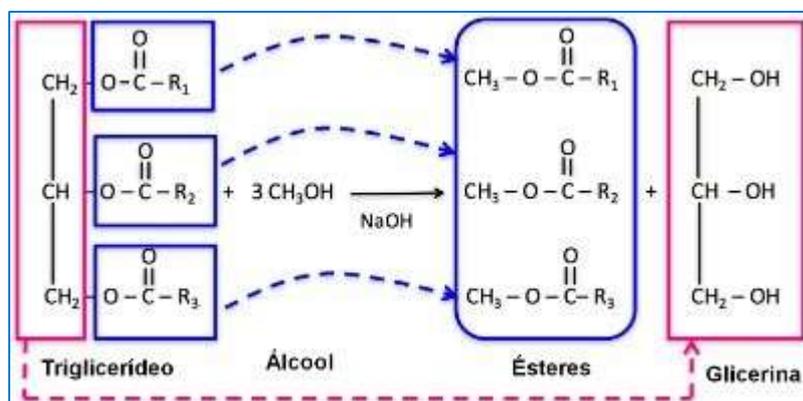


Figura17: Reação de transesterificação.

R^1 , R^2 e R^3 são cadeias longas de hidrocarbonetos (cadeias de ácidos graxos), e R é uma cadeia de um álcool, como metanol e etanol.

A transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido como em meio alcalino. A transesterificação metálica de óleos vegetais em meio alcalino homogêneo é o processo mais utilizado. Os catalisadores alcóxidos metálicos são adicionados diretamente ao meio da reação ou produzidos *in situ*, dissolvendo hidróxido de sódio ou potássio no álcool utilizado como

agente de transesterificação, como podemos ver na figura 18, onde o metanol é usado na alcoólise (RAMOS, *et al.*, 2011).

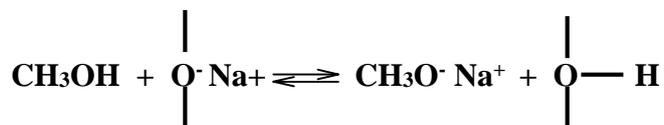


Figura 18: Produção *in situ* de íons alcóxido

De acordo com a figura 17, o ideal é a adição direta de alcóxidos metálicos no meio reacional, pois os íons hidróxido com o álcool gera alcóxido e água, e esta hidrolisa os ésteres, diminuindo a alcoólise. Esses íons agem como nucleófilos, atacando o carbono carbonilado triacilglicerol, formando um intermediário tetraédrico, e este se une a uma molécula de éster metílico e forma outro íon alcóxido que origina um diacilglicerol. O processo se repete por mais dois ciclos, formando mais duas moléculas de ésteres metílicos e uma molécula de glicerol, conforme mostra a figura 19 (RAMOS, *et al.*, 2011).

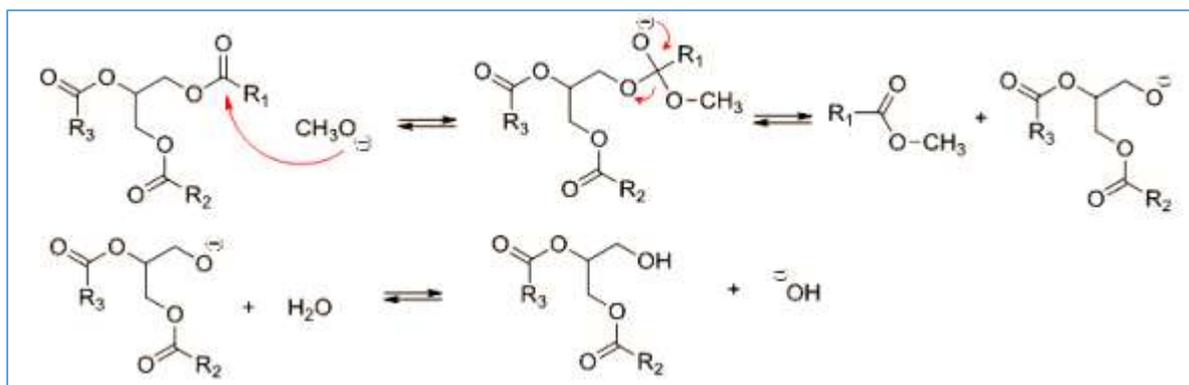


Figura 19: Mecanismo de transesterificação alcalina de óleos vegetais
Fonte: Adaptado Ramos, *et al.*, 2011.

Na transesterificação em meio ácido homogêneo, a quantidade de ácidos graxos livres no meio reacional não é importante, já que são esterificados juntos. Os catalisadores mais usados para esta transesterificação são os ácidos de Brønsted Lowry, como os ácidos sulfúrico e sulfônico (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

O mecanismo ocorre da seguinte maneira: o grupo carbonila do triacilglicerol é protonado, formado um carbocátion, sofrendo ataque nucleofílico do álcool, gerando um intermediário tetraédrico. Após a transferência de próton, o diacilglicerol e uma molécula de

éster graxo são formados. O processo se repete por duas vezes, formando mais duas moléculas de ésteres graxos e um mol de glicerol, conforme mostra a figura 20 (RAMOS, *et al.*, 2011).

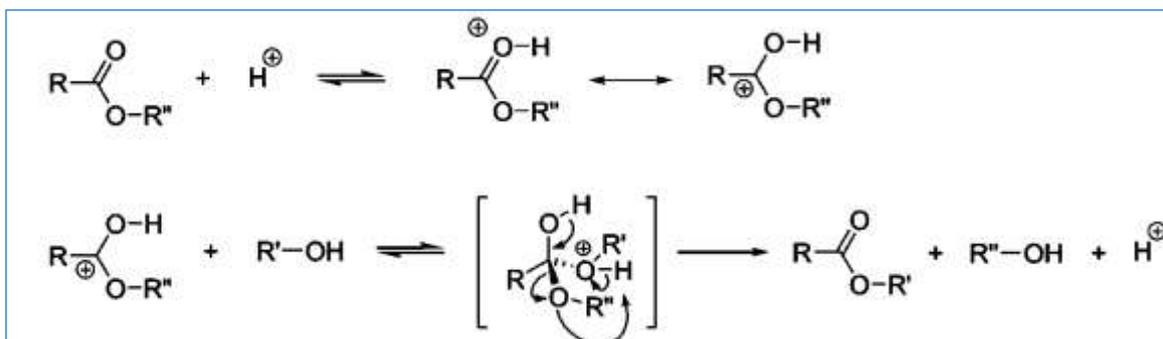


Figura 20: Mecanismo de transesterificação ácida de óleos vegetais.

Fonte: Adaptado Ramos, *et al.*, 2011.

Muitas classes de compostos químicos têm sido testadas como catalisadores homogêneos para a produção de ésteres graxos a partir de óleo vegetal por processos de esterificação e transesterificação. Os métodos de esterificação mais comuns usados para análise em cromatografia gasosa (CG) envolvem a transesterificação e a esterificação para formação de FAMEs.

No processo, caracterizado quimicamente como uma transesterificação, o óleo ou gordura reage com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (ácido, base ou enzima). Os produtos obtidos na reação são: glicerina e uma mistura de ésteres, denominada ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME), conhecido também como biodiesel. O processo pode ser reversível, mas na presença de excesso de álcool o equilíbrio da reação é deslocado de modo que a reação seja completa (Figura 21).

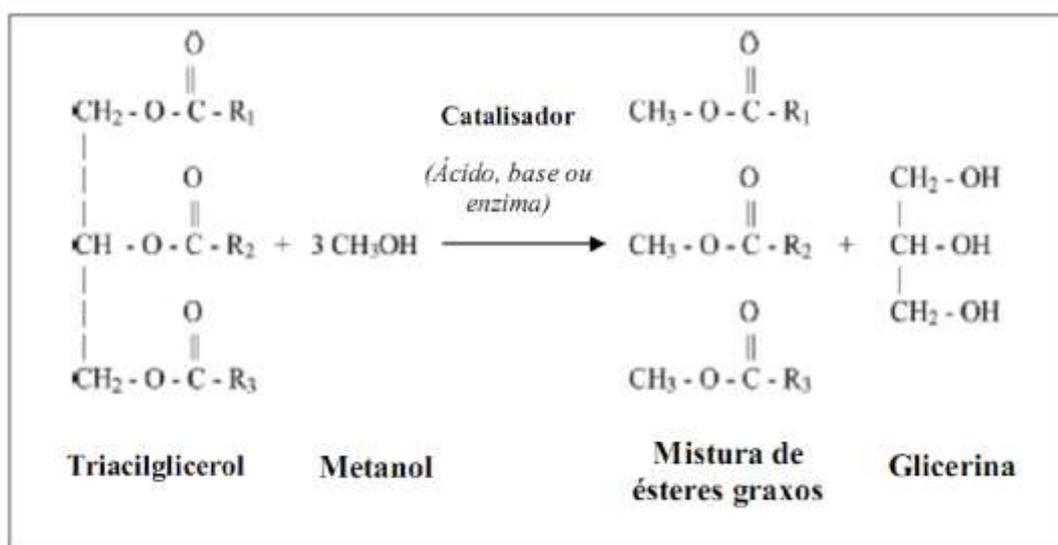


Figura 21: Reação de transesterificação de um triacilglicerol. O agente catalisador pode ser uma base, um ácido ou uma enzima (VAN-GERPEN, 2005).

A reação de transesterificação de triacilgliceróis pode ser realizada de duas maneiras, através da transesterificação do lipídio extraído da amostra ou através da transesterificação direta na amostra, sem extração prévia dos lipídios. Na transesterificação direta há economia de solventes e tempo de análise, pois ocorre o preparo de ésteres de ácidos graxos por extração e derivação simultâneas, diminuindo o erro experimental. A quantidade de amostra, o teor de água da matriz, a escolha dos reagentes (catalisador) e das condições de reação são fatores decisivos na eficiência das reações (CARRAPISO; GARCIA, 2000). O método de preparação da amostra para análise em CG mais utilizado é a extração de lipídio seguido da conversão em ésteres metílicos de ácidos graxos, sendo adotado como método oficial (AOAS, 1996), que embora tenha mais etapas de preparo da amostra do que a esterificação direta, apresentam resultados precisos e exatos (MAZALLI; BRAGAGNOLO, 2007).

Existem diferentes métodos para formação de FAME utilizando catálise ácida ou básica. Em condições ácidas, os FAMEs são obtidos pelo aquecimento dos triacilglicerídios com excesso de metanol na presença do catalisador, que pode ser o trifluoreto de boro (BF₃), ácido clorídrico em metanol (HCl) ou ácido sulfúrico (H₂SO₄) em metanol. Dentre os catalisadores ácidos, o HCl em metanol tem sido pouco utilizado para esterificação devido seu baixo rendimento e baixa capacidade de metilação, requerendo longos tempos de reação. Por outro lado, no método utilizando H₂SO₄ em metanol e aquecimento, a reação é completada rapidamente, porém este método tem limitação devido ao poder oxidante do ácido, que pode causar reações indesejáveis (MILINSK, et al., 2008).

O ácido de Lewis (BF_3), na forma de complexo coordenado com metanol, é um efetivo catalisador ácido para a esterificação de ácidos graxos (METCALFE; SCHMITZ; PELKA, 1996; ACKMAN, 1998). O trifluoreto de boro é extremamente reativo, e na presença de metanol pode ser excelente para promover metilação de lipídios de modo similar aos outros ácidos em metanol, positiva a eletrodeficiência extrema do BF_3 (MORRISON; SMITH, 1964). Apesar de ser um reagente que necessita de pouco tempo para reação, alguns estudos relatam a possibilidade de causar danos irreversíveis na coluna cromatográfica (BRONDZ, 2002), além de ser tóxico, de alto valor comercial e sensível à umidade, podendo produzir artefatos a partir de ácidos graxos insaturados quando utilizado em altas concentrações (50 %) (RUIZ-RODRIGUEZ; REGLERO, 2010).

Os reagentes mais comumente usados na transesterificação de ácidos graxos por catálise básica são soluções metanólicas de metóxido de sódio (NaOCH_3), hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH). Os métodos com catálise básica são rápidos e podem ser realizados à temperatura ambiente, reduzindo o risco de decomposição de ácidos graxos poliinsaturados, porém esses métodos exigem condições anidras. A catálise básica pode ser realizada a temperaturas de 60 ou 70 °C com alta conversão em FAMES (98 %) (TERIGAR, *et al.*, 2010). As desvantagens são que esses reagentes não convertem ácidos graxos livres em ésteres metílicos de ácidos graxos (BANNON, *et al.*, 1982).

Os métodos que empregam KOH ou NaOH são muito utilizados devido à facilidade no preparo e ao custo relativamente menor quando comparado com o CH_3ONa (XIE; PENG; CHEN, 2006;).

O tratamento térmico das gorduras induz modificações dos ácidos graxos com duas ou três ligações duplas (que apresentam baixa estabilidade térmica). Estes podem sofrer isomerização da forma cis para a forma trans. Essa formação de ácidos graxos trans foi observada durante o tratamento térmico de grãos de cacau (ZYZELEWICZ *et al.*, 2014). O tratamento por aquecimento causou, no óleo de linhaça, um aumento significativo do teor relativo de ácido palmítico, esteárico e oleico e uma diminuição do teor relativo de ácido linolênico. Além disso, a 105 °C, ocorrem mudanças no conteúdo relativo de diferentes ácidos graxos, mas em uma quantidade muito pequena (ZHANG *et al.*, 2013). Os mesmos resultados foram obtidos para óleo de girassol, óleo de algodão e óleo de palma durante a fritura de batatas fritas a 180 °C (SULIEMAN *et al.*, 2006). Nesse caso, o total de ácidos graxos insaturados tendeu a diminuir enquanto o total de ácidos graxos saturados aumentou.

2.7. A Pele e a Máscara Facial

A pele é o maior órgão do corpo humano, sendo uma barreira contra a entrada de possíveis contaminantes microbianos no corpo. É de extrema importância, não somente por representar uma barreira entre o corpo e o ambiente externo, mas também por desempenhar diversas funções necessárias à manutenção da homeostase corporal. Como principais funções exercidas pela pele, pode-se destacar: barreira contra agressões mecânicas, químicas, físicas ou tóxicas e contra microorganismos patogênicos; filtro face às radiações ultravioleta, termorreguladora, excreção e participação nos processos metabólicos, e manutenção da temperatura corporal (NILFOROUSHZADEH, *et al.*, 2018).

O envelhecimento cutâneo é um processo complexo que envolve alterações estruturais, celulares e relacionadas à matriz extracelular. Além do envelhecimento intrínseco, resultante das modificações metabólicas e estruturais decorrentes do tempo, a pele está suscetível ao envelhecimento extrínseco ou fotoenvelhecimento como consequência dos danos ambientais a que é exposta constantemente. Por ser a barreira mais externa do corpo, a pele está seriamente exposta a estímulos endógenos e ambientais, sendo, usualmente, afetada por vários agentes nocivos como por exemplo, compostos orgânicos voláteis, radiação ultravioleta, poluição, fumaça do cigarro, que acabam promovendo o envelhecimento cutâneo (BICKERS; ATHAR, 2006). Além disso, alguns relatos citam a influência do estilo de vida, a dieta alimentar carente em nutrientes e o estresse emocional como fatores que possam contribuir para o envelhecimento mais rápido da pele (SCHALKA, *et al.*, 2016). Portanto, cuidar da pele é importante, não somente pela estética, mas primordialmente pela saúde (NILFOROUSHZADEH, *et al.*, 2018).

Com a crescente preocupação nos cuidados com a pele, há muitos produtos para tal finalidade, sendo esses de grande aceitação, já que colaboram com a manutenção da pele, prevenindo contra possíveis danos que o ambiente pode causar (YONGLIANG, *et al.*, 2017).

As máscaras faciais entram nesse contexto com grande aceitabilidade, pois podem ser aplicadas de maneira rápida e eficiente. As máscaras faciais possuem fórmulas concentradas de ativos que recuperam a vitalidade do rosto e trazem vários benefícios, como hidratação, ação antienvhecimento, detox, aumento da luminosidade e até mesmo deixam os poros menos aparentes. É possível incorporar diversos insumos e veículos em sua composição, que podem colaborar na restauração, manutenção e saúde da pele, sendo um procedimento de baixo custo frente aos procedimentos estéticos (PIERFRANCESCO, 2016).

Diversos tipos de máscaras disponíveis no mercado como, máscaras de evaporação e as de superfície, onde o ativo é aplicado diretamente na pele, podendo ser de celulose, filme polimérico, algodão entre outras (YONGLIANG, *et al.*, 2017).

Para o tratamento transdérmico são usados materiais preparados a partir de polímeros biocompatíveis e biodegradáveis (HAN-SEONG KIM, *et al.*, 2020). Frequentemente os hidrogéis são escolhidos como base para máscaras faciais devido ao seu alto teor de água e sua base hidrofílica, criando uma matriz sobre a pele, permitindo a liberação de compostos ativos. Além de apresentarem efeito hidratante e regenerador da epiderme, controlando também a temperatura da pele. Máscaras desse tipo são bastante elásticas, facilitando sua aplicação na face (SILVIA-SURINI, 2017). Essas máscaras são chamadas *peel off*, devido à formação de um filme na superfície da pele, de fácil remoção da face sem precisar de enxague.

As preparações compostas em resinas vinílicas (máscaras *peel off*) são constituídas por álcool polivinílico (PVA) ou acetato de polivinila (figura 22), utilizados como formadores de filme (WILKINSON; MOORE, 1982). O PVA é um polímero sintético, biodegradável, não tóxico e solúvel em água, que apresenta a capacidade de formação de filme (MORAES, *et al.*, 2008). Apresenta aparência branca, sem odor e sem gosto. Estas formulações também podem conter plastificantes, umectantes, conservantes, tensoativos, fragrâncias, corantes e substâncias ativas.

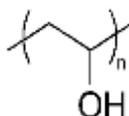


Figura 22: Estrutura química do PVA.

São usados como plastificantes os glicóis, destacando-se a glicerina, o propilenoglicol e o butilenoglicol. Esses componentes atuam juntamente com o PVA, evitando a formação de um filme quebradiço, o que dificulta a sua retirada (FAZENDA, 1993).

O uso dos tensoativos em máscaras *peel off* tem a função de dispersar as essências e outros compostos lipofílicos, já que a sua base é hidrofílica. Sua utilização também ajuda na retirada suave da máscara após secagem, evitando possíveis irritações na face (WILKINSON; MOORE, 1982).

A máscara *peel off* após secagem torna a pele mais suave ao toque e, tem a sua atuação atenuada quando são adicionados substâncias ativas em sua composição (BABY, *et al.*, 2004; DENAVERRE, 1975). Essa formulação tem como principal vantagem a facilidade na sua

remoção, não deixando resíduos na pele (DENAVERRÉ,1975). Com isso torna-se uma das melhores formulações indicada para o uso doméstico (DRAELOS, 1999).

Os cremes hidratantes são usados como uma barreira protetora da pele (LÓDEN; ANDERSSON; LINDBERG, 1999). O creme Lanette é um creme base usado em diversos cremes hidratantes, constituído de base aniônica para incorporação de ativos, pois serve de veículo para os ativos transportando-os até a célula alvo (LEITE, *et al.*, 2015). Esse creme é muito utilizado devido à sua consistência, a qual confere estabilidade aos compostos ativos empregados na máscara, além de amenizar a irritação na pele (BOISGARD, *et al.*, 2017).

Os óleos são as substâncias bioativas mais utilizadas nas indústrias farmacêutica e cosmética, pois apresentam componentes com ação anti-inflamatória, antioxidante, antibacteriana, antifúngica, antiviral, anticancerígena e regenerativa (JULIA-RODRIGUÉZ, 2016).

A borra de café bem como o óleo de café verde tem sido citados como poderosos compostos bioativos, pois contém inúmeras propriedades desejáveis para o uso em cosméticos. Algumas das propriedades são antioxidantes, tonificantes, suavizantes e antissépticas sendo muito utilizados em tratamentos de beleza corporais e faciais. O óleo é rico em ácidos graxos insaturados, como o ácido linoleico, que atua na cura de dermatites e alívio de eczemas. Os ácidos graxos promovem, também, a hidratação da pele e proteção contra raios UV (raios com grande influência no aparecimento de câncer de pele). Além disso, os antioxidantes presentes no café e no óleo podem ajudar a combater os radicais livres, prevenindo, então, o envelhecimento precoce e a formação de rugas e manchas na pele. (MONTEIRO; TRUGO, 2005; <https://www.ecycle.com.br/mascara-de-cafe/>).

As argilas são muito utilizadas tanto na área farmacêutica como dermatológica, como um material sensível à atividade biológica, e por ser um material abrasivo, absorvente, adsorvente (LOPEZ-GALINDO; VISERAS; CERESO, 2007). Na cosmética, auxiliam na limpeza da pele, na proteção de radiação UV e no auxílio em processos anti-inflamatórios. As argilas são tingidas e informalmente classificadas por cores, para serem diferenciadas de acordo com as suas propriedades. A argila verde é utilizada para reduzir a oleosidade da pele; a preta é para a nutrição em geral; a amarela colabora no combate de infecção bacteriana; a vermelha promove a limpeza da pele; e a azul combate a acne (GAMOUDI; SRASRA, 2018).

3. OBJETIVOS

Extrair o óleo de quatro tipos de borra de café provenientes dos estados de São Paulo e Minas Gerais, das espécies *Coffea arabica* e *Coffea canefora* utilizando dois solventes com polaridades diferentes, assim como a obtenção do material liofilizado proveniente da água de lavagem da borra de café. Avaliar ambos os materiais como possíveis bioativos para a aplicação destes em máscaras faciais “*peel-off*”.

3.1. Objetivos Específicos

- Extrair o óleo da borra de café de quatro amostras de café, sendo três de arábica das marcas comerciais Wild Coffe e Aviação e uma de café conilon da marca Wild Coffe, com extrator Soxhlet utilizando o etanol (95% P.A.) e o *n*-hexano (P.A.) como solventes;
- Avaliar o rendimento da fração lipídica total da borra a partir da extração empregando dois diferentes solventes;
- Avaliar a formação de ésteres de ácidos graxos através de três métodos de esterificação, dois envolvendo catálise ácida (BF_3/MeOH e $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{MeOH}$) e um com catálise básica (MeONa/MeOH);
- Caracterizar qualitativamente o perfil de ácidos graxos presentes no óleo da borra de café, obtidos após extração com Soxhlet, através de cromatografia em fase gasosa com detector de ionização em chama (CG-DIC) e cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-EM);
- Liofilizar a água proveniente da lavagem das borras de café, avaliar o teor de fenólicos totais e o efeito antioxidante/ sequestrador de radicais livres (método DPPH);
- Realizar análise cromatográfica (CLAE-DAD) do material liofilizado;
- Desenvolver formulação simples para a máscara facial *peel off* a partir do óleo das borras de café e do sólido liofilizado, e avaliar a liberação de ativos “*in-vitro*”.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os solventes utilizados na extração foram P.A, enquanto para as análises cromatográficas utilizamos grau espectroscópico (VETEC, RJ). Os reagentes BF₃/MeOH e metóxido de sódio usados nas reações de transesterificação e os padrões de cafeína (1,3,7-metilxantina) e ácido clorogênico (ácido *trans* 5-*O*- cafeilquínico) foram adquiridos da SigmaAldrich. Para as reações de transesterificação foi usado vórtex (Warmnest VX-28).

Para a identificação dos grupos funcionais presentes nas amostras dos óleos da borra de café, dos ésteres metílicos e das máscaras com óleo e com o material liofilizado foi utilizado FTIR. Este foi realizado no equipamento FTIR-Vertex 70 Bruker, na faixa de comprimentos de onda do infravermelho médio (4000 a 400 cm⁻¹), no LabEVib/Central Analítica Multiusuário/IQ/UFRRJ.

4.1. Amostras de borra de café

As borras de café selecionadas para essa pesquisa foram obtidas de cafés das espécies *Coffea arabica* e *Coffea canephora*, provenientes dos Estados de Minas Gerais e São Paulo. Para o café arábica, duas amostras foram da marca Wild Coffee produzidas em altitudes que variaram de 650 m a 1200 m, e uma da marca Aviação; e apenas uma foi de café conilon, também da marca Wild Coffee (tabela 4). Os cafés arábica e conilon da marca Wild Coffe foram adquiridos diretamente com o produtor, enquanto o da marca Aviação foi comprado em comércio local, figura 23. O café da espécie conilon no processamento do grão sofreu fermentação anaeróbica, de acordo com informações do produtor. As borras de café foram obtidas através da passagem de água fervente (método de filtração), sendo posteriormente armazenadas na geladeira até o uso.

Tabela 4: Amostras de cafés selecionadas para a pesquisa

MARCA	ESTADO	ESPÉCIE	ALTITUDE DE CULTIVO	NOTAS SENSORIAIS	VARIEDADE
Wild Coffee	Minas Gerais	100% Arábica	650 m	Cacau, avelã e chocolate	Catuí vermelho e amarelo
Wild Coffee	Minas Gerais	100% Arábica	1200 m	Frutado, ameixa e melão	Catuí vermelho
Wild Coffee	Minas Gerais	Conilon		Frutas amarelas	
Aviação	São Paulo	100% Arábica		Frutado	



Figura 23: Embalagens das amostras de café utilizadas; a) Amostra da marca Wild Coffee, 100% arábica, 650 m de altitude; b) Amostra da marca Wild Coffee, 100% arábica, 1200 m de altitude; c) Amostra da marca Wild Coffee, 100% conilon; d) Amostra da marca Aviação Superior, 100% arábica.

4.2. Tratamento das Borrás de Café

Todas as borras armazenadas foram lavadas com aproximadamente 1,0 L de água quente, para a retirada de substâncias polares interferentes. Essa lavagem foi realizada à vácuo em funil de Buchner, e a água proveniente da lavagem das amostras foi congelada à -5°C, para posterior análise. Após lavagem, as borras foram submetidas à secagem em estufa com circulação de ar (DeLeo Equipamentos para laboratórios Tipo A 3AFD) por um período de 8 h

a 80°C. Após a secagem, o material foi pesado novamente, e acondicionado em recipientes plásticos e mantidos em temperatura ambiente (Figura 24).



(a) (b)
Figura 24: (a) Borra de café úmida, (b) borra de café seca

Na tabela 5 estão listadas as amostras utilizadas neste trabalho e as siglas atribuídas a cada uma, de acordo com o solvente utilizado.

Tabela 5: Amostras de cafés utilizadas.

Amostras	Siglas dos óleos brutos	
	Etanol	<i>n</i> -hexano
Arábica Wild Coffee 650 m	A1E	A1H
Arábica Wild Coffee 650 m lavado	A1EL	A1HL
Arábica Wild Coffee 1200 m	A2E	A2H
Arábica Wild Coffee 1200 m lavado	A2EL	A2HL
conilon	CE	CH
conilon lavado	CEL	CHL
Arábica Superior Aviação	A3E	A3H
Arábica Superior Aviação lavado	A3EL	A3HL

4.3. Teor de Umidade da Borra de Café

A remoção da umidade é importante para a conservação da borra de café previamente ao seu uso, também para facilitar o transporte e o armazenamento, além de possibilitar a extração de compostos hidrofóbicos de interesse, tais como os lipídios (ABDULLAH; KOC, 2013).

Todas as amostras após a passagem de água fervente foram pesadas, sendo em seguida espalhadas em recipientes apropriados e levadas a estufa para secagem à 80°C por 8 horas, e posterior pesagem da massa seca. Com as pesagens das borras úmidas e seca, foi calculado o teor de umidade de cada amostra, de acordo com a equação 1. U é o teor de umidade, m_{inicial} é a massa da borra úmida em gramas e m_{final} , a massa da borra após secagem, em gramas.

$$U(\%) = \left(\frac{m_{\text{final}}}{m_{\text{inicial}}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

4.4. Extração do Óleo da Borra de Café

A fração lipídica foi extraída da borra com extrator Soxhlet, utilizando dois solventes orgânicos, etanol (95% P.A) e *n*-hexano (P.A), para fins de comparação dos rendimentos e do perfil químico obtido para as duas espécies de café. Em extrator Soxhlet foram colocados no cartucho de papel de filtro contendo 10 gramas de borra de café. O extrator foi adaptado a um balão de 250 mL de fundo redondo, previamente tarado, contendo 200 mL do solvente (etanol ou *n*-hexano) e esferas de vidro para ebulição, e o sistema foi aquecido sob refluxo por 4 h em manta de aquecimento (figura 25). Após esse tempo, o solvente foi evaporado em evaporador rotatório e o balão pesado, até o peso se manter constante, para determinação do teor de lipídeos totais. Os óleos foram armazenados em frascos e deixados à temperatura ambiente até serem usados nas próximas etapas (Figura 26). Todas as extrações foram realizadas em triplicata e os resultados dos rendimentos expressos como média \pm desvio padrão.



Figura 25: Sistema de extração com Soxleht, com amostra de borra de café.

4.5. Cálculo do Rendimento dos Extratos Obtidos

A porcentagem dos óleos obtidos foi calculada segundo a equação 2.

$$\text{Lipídeos totais (\%)} = \frac{\text{massa do óleo presente no balão}}{\text{massa da borra de café inicial}} \times 100$$

Equação 2



(a)

(b)

Figura 26: (a) amostra do óleo da borra de café extraído com hexano, (b) amostra do óleo da borra de café extraído com etanol.

4.6. Determinação do índice de acidez do óleo.

O índice de acidez foi determinado pelo método proposto pelo Instituto Adolfo Lutz (1985 modificado), utilizando a titulometria. Em um erlenmeyer de 125 mL pesou-se 10 mg da amostra de óleo. Adicionou-se 25 mL de uma solução éter-etanol (2:1) e três gotas do indicador fenolftaleína. A titulação foi realizada com uma solução de hidróxido de potássio 0,01 M, até o surgimento da coloração rósea, que deveria persistir por 30 segundos. O índice de acidez foi determinado pela equação 3.

$$IA \text{ (mg de KOH / g de amostra)} = \frac{v \times M \times 0,561}{p} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

IA = Índice de Acidez da borra

v = Volume de KOH gasto na titulação

M = Molaridade exata do KOH

p = Massa de amostra submetida à análise

4.7. Obtenção dos Ésteres Metílicos dos Ácidos Graxos (FAME)

Para a determinação do teor e a identificação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos (FAME) presentes no óleo da borra (fração lipídica) foram realizados três métodos distintos de transesterificações (duas vias por catálise ácida e uma básica), e posteriormente foram analisados por cromatografia em fase gasosa. Cada método de transesterificação é descrito a seguir.

4.7.1. Catálise ácida – Método de Hartman e Lago (1973)

Inicialmente foi preparado o reagente de transesterificação pesando-se 2 g de NH_4Cl dissolvidos em 60 mL de metanol, onde foram adicionados 3 mL de H_2SO_4 concentrado, e a solução foi aquecida por 3 minutos.

Em um frasco de vidro foram pesados 100 mg de óleo e adicionados 1 mL de uma solução de NaOH 0,5 mol/L em metanol, que foi agitada e aquecida por 5 minutos em placa de aquecimento com agitação magnética. Após esse tempo, foram adicionados por meio de seringa 3 mL do reagente de transesterificação, e novamente foi aquecida por mais 3 minutos com

agitação. Após resfriar, a mistura foi transferida para um funil de separação, e particionada com 5 mL de diclorometano por 2 vezes, 10 mL de água destilada e 10 mL de NaHCO₃, sucessivamente. A fase orgânica (DCM) foi recolhida em frascos previamente pesados, e levadas a estufa com circulação de ar à 40°C para a evaporação do diclorometano. Após secagem, o produto da reação foi pesado e o perfil dos FAME avaliados por cromatografia em fase gasosa (CG-EM e CG-DIC). Todas as amostras foram submetidas a esse processo em triplicata.

4.7.2. Catálise básica – Método de Zhu e Colaboradores (2011)

Para a obtenção dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) foi necessário realizar uma reação de transesterificação em meio alcalino do óleo da borra de café. A transesterificação via catálise básica foi realizada de acordo com o método descrito por Zhu e colaboradores (2011) modificado.

Pesou-se em tubo com rosca 100 mg de óleo, adicionou-se 4 mL de metóxido de sódio (2,5 mol/L), e sonicou-se por 10 min em banho de ultrassom. Posteriormente, foram adicionados 0,2 mL de ácido acético glacial, 2 mL de hexano e 2,5 mL de solução saturada de cloreto de sódio, depois agitou-se por 5 minutos utilizando o equipamento vortex. Após separação das fases, coletou-se a fração hexânica para um frasco pesado, e adicionou-se mais 1 mL hexano (esse procedimento foi repetido 4 vezes). As frações hexânicas foram evaporadas em estufa com circulação de ar à 40°C pesadas para posteriormente serem analisadas por cromatografia em fase gasosa (CG-EM e CG-DIC). Todas as amostras foram submetidas a esse processo em triplicata.

4.7.3. Catálise ácida – Método de Akgun, e Colaboradores (2014)

Foi realizada a adaptação do método Akgun e colaboradores, em frascos de vidro com rosca foram pesados 100 mg de material lipídico e adicionou-se 5 mL de uma solução de hidróxido de sódio em metanol (0,5 N) e aqueceu a 100°C em banho-maria até que os glóbulos de gordura fossem dissolvidos na solução, essa etapa levou em média 10 minutos. Com a solução ainda quente foram adicionados cuidadosamente 5 mL de BF₃-metanol e a mistura foi aquecida à ebulição por mais 2 minutos em banho-maria. Após atingir a temperatura ambiente, foram adicionados 2 mL de heptano e retornou-se à agitação por mais 2 minutos. A solução foi

resfriada e transferida para funil de separação onde foram adicionados 10 mL de solução saturada de cloreto de sódio. A fase orgânica foi separada, recolhida, seca com sulfato de sódio anidro e filtrada em funil simples com algodão. O filtrado foi recolhido em frasco previamente pesado, e levado à estufa com circulação de ar para a evaporação do solvente. Após secagem, o produto da reação foi pesado e o perfil dos FAME avaliados através da cromatografia em fase gasosa (CG-EM e CG-DIC). Todas as amostras foram submetidas a esse processo em triplicata.

4.8. Análise do Perfil Lipídico da Borra de Café por Cromatografia em Fase Gasosa

Para a análise qualitativa dos compostos presentes no óleo extraído da borra de café foi utilizado o cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de espectrometria de massas com analisador do tipo quadrupolo da Shimadzu (Japão) modelo GCMS-QP 2010-Plus, conforme os parâmetros descritos na tabela 6. O equipamento CG-EM operou em modo *scan* com varredura de 35 a 500 u.m.a.

A composição química dos óleos essenciais foi realizada em um cromatógrafo a gás (Shimadzu, modelo GC-17A) acoplado ao espectrômetro de massa (QP2010 Plus -Shimadzu). A quantificação dos componentes do óleo foi avaliada por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC, HP 5890 - Series II, Agilent).

Todas as amostras foram devidamente pesadas (4 mg) e dissolvidas em diclorometano (grau espectroscópico).

Tabela 6: Condições de análise por CG-EM dos ácidos graxos da borra de café.

PARÂMETROS	CONDIÇÕES
Fluxo da coluna	1 mL/min
Temperatura do injetor	250°C
Modo de injeção	Split (1:30)
Temperatura do forno	100°C (5°C/min) a 290°C
Gás de Arraste	Hélio ultra puro
Volume injetado	1 µL
Coluna Capilar	VF-5ms (30m x 0,25mm d.i. x 0,25µm de filme)
Temperatura de interface	310°C
Temperatura da fonte de íons	250°C

O teor de ácidos graxos presentes no óleo foi quantificado em cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama (CG-DIC) da marca HP, modelo 5890-Série II nas mesmas

condições anteriores, estando o detector à 280 °C. Os dados gerados foram analisados utilizando o software CG-EMSolution (Shimadzu) versão 2.53 SU3. Para a comparação dos compostos analisados foram considerados apenas os picos que apresentaram uma similaridade $\geq 80\%$ com os compostos da biblioteca (NIST/2008).

Com intuito de auxiliar na identificação dos ácidos graxos presentes nas amostras de café, a ferramenta quimiométrica PCA foi empregada. A quimiometria é uma importante ferramenta para a análise e interpretação de um conjunto de dados volumoso e complexo, possibilitando a extração de informações químicas relevantes.

A Análise das Componentes Principais (ACP) foi utilizada como ferramenta de análise multivariada de dados, empregando-se o *software* The Unscrambler X 10.3 (Oslo, Noruega).

4.9. Liofilização da Água de Lavagem da Borra de Café

Congelou-se os fluidos da lavagem da borra a uma temperatura de -5°C , em tubos Falcon de 50 mL. Os tubos foram colocados nos frascos coletores do Liofilizador Vertical L101 (Forlab). O liofilizador operou à pressão reduzida e com a temperatura variando entre -25°C a -30°C , figura 27. As amostras liofilizadas obtidas estão na figura 27.



Figura 27: Amostras obtidas após o processo de liofilização da água do café. a) amostra arábica A1, b) amostra arábica A2, c) amostra arábica A3, d) amostra conilon C.

4.10. Análises das Substâncias do Material Liofilizado Por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE-DAD)

As análises realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE-DAD) utilizaram HPLC da Shimadzu (LC-20AT, modelo Prominenc) com detector de arranjo de fotodiodos (DAD), modelo SPD-M20A, nas seguintes condições: fluxo 1,0 mL/min, volume de injeção 20 μL , temperatura da coluna 40°C . Utilizou-se coluna modelo Betasil da Thermo C18 (250 mm

x 4,6 x, 3,5 µm de partícula). Toda a análise foi feita em modo gradiente utilizando como fase móvel metanol (bomba B) : água com 1 % de ácido racético (bomba A) (Tabela 7).

Tabela 7: Condição cromatográfica utilizada no desenvolvimento do método por CLAE-DAD.

TEMPO (MIN)	MeOH	Água: 1% AcOH
0-5	22	78
5-8	45	55
8-10	90	10
10-12	90	10
12-13	45	55
13-20	22	78

Neste trabalho, para auxiliar a identificação das substâncias presentes no material liofilizado da borra de café foram utilizados padrões comerciais de ácido clorogênico e de cafeína. O ácido clorogênico é um ácido fenólico, éster do ácido cafeico e do ácido (*L*)-quínicico, e a cafeína é um alcalóide farmacologicamente ativo pertencente ao grupo das metilxantinas, ambos presentes em café. A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) usando coluna de fase reversa (C18 – octadecil) é uma das técnicas mais utilizadas para separação e caracterização de metilxantinas e derivados de ácido clorogênico em alimentos e extratos de plantas (MARIA; MOREIRA, 2007).

A quantificação das substâncias foi realizada pela comparação dos tempos de retenção de padrões cromatográficos de ácido clorogênico e cafeína. Foi realizada padronização externa a partir de curvas analíticas dos mesmos padrões. Para a construção da curva analítica, foram preparadas soluções de concentrações diferentes de ácido clorogênico (0,63 – 60 µg/mL) e cafeína (2,5 – 130 µg/mL), preparadas por meio de diluições de alíquotas das soluções estoques dos padrões (1 mg/mL). A solução do extrato liofilizado da borra de café foi preparada pesando 4,0 mg de extrato e transferindo para balão volumétrico de 1,0 mL com água ultrapura.

A quantificação foi obtida por comparação da área do pico do componente na amostra com a área do pico referente ao padrão externo de cafeína e ácido 5-cafeoilquínicico, separadamente.

As soluções analisadas foram previamente filtradas por filtro PTFE de 0,45 µm. Os sistemas de detecção foram utilizados em diferentes comprimentos de onda para quantificação

dos diferentes componentes: 270 nm para cafeína e 325 nm para ácido clorogênico - detector de arranjo de fotodiodos (DAD).

4.11. Determinação de Fenóis Totais do Material Liofilizado da Borra de Café Por Espectrofotometria no UV/visível

O conteúdo fenólico total foi determinado pelo método de Folin-Ciocalteu. Foi preparada uma solução aquosa de Na_2CO_3 4% em água e uma solução aquosa com o reagente de Folin-Ciocalteu 10% em água. Foram preparadas as soluções para a análise em tubos de ensaio, com 2,5 mL da solução 10% do reagente de Folin, 2 mL da solução 4% de Na_2CO_3 e 50 μL das amostras liofilizadas. E no ensaio com amostra de referência adicionou no lugar das amostras 50 μL de água. Os tubos de ensaio foram colocados em banho-maria a 50°C por 5 minutos. Após, as soluções foram vertidas para uma cubeta, e realizou-se a leitura em 760 nm, no espectrofotômetro UV. O experimento foi realizado em triplicata. O conteúdo de fenólicos totais foi expresso em equivalentes de ácido gálico (GAE) com base em peso seco (mg GAE por 100 mg de amostra) utilizando uma curva de calibração obtida com padrões de ácido gálico.

4.12. Avaliação da Capacidade Antioxidante do Extrato Liofilizado da Borra de Café Pelo Ensaio com DPPH

Dentre os modelos experimentais *in vitro* que podem ser empregados na pesquisa de produtos antioxidantes pode-se relacionar o teste de redução do radical estável 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH), cuja técnica independe de qualquer atividade enzimática. O DPPH possui coloração púrpura e, na presença de substâncias antioxidantes, é reduzido ao composto difenil-picril-hidrazina com coloração amarela (SALGUEIRO; CASTRO, 2016). Primeiramente foi preparada uma solução com 1,16 mg de DPPH em 100 mL de metanol grau espectroscópico, esta solução foi armazenada. Foram preparadas soluções das amostras do liofilizado (A1, A2, A3 e C) na concentração de 4 mg/mL de metanol em água na proporção de 1:1. As soluções das amostras foram diluídas em metanol nas seguintes concentrações (0,04, 0,08, 0,12, 0,16, 0,20 e 0,24 mg/mL de metanol). Em seguida a placa de Elisa foi preparada com a diluição das soluções das amostras em metanol na proporção de 1:1, juntamente com 0,029 mL da solução de DPPH recém preparada. A placa de Elisa foi incubada a temperatura ambiente no escuro, e aguardou-se 30 minutos para realizar a leitura da absorbância no comprimento de onda de 520 nm, no leitor de Elisa (U-2900, HITACHI). A atividade

antioxidante foi expressa como valor EC_{50} , que representa a concentração (% v/v) da amostra na placa necessária para diminuir a concentração inicial de DPPH em 50%. A capacidade de reduzir o radical DPPH (% de atividade antioxidante) foi calculada a partir da regressão linear das curvas de % da atividade antioxidante (AA) obtidas para todas as concentrações de extrato. O %AA e EC_{50} para todos os extratos foram obtidos considerando o valor médio dos ensaios em triplicata.

4.13. Preparo da Máscara Facial *Peel –off*

Foi desenvolvida uma formulação para a máscara facial *peel off* com base nos excipientes mais usuais encontrados na literatura e da experiência prévia do grupo da Profa Renata Nutes Oliveira, co-orientadora deste trabalho.

4.13.1. Preparo da Solução de PVA

Para a formação da máscara, foi preparada uma solução aquosa 10% PVA em autoclave (Stermax), por 50 minutos a 120°C. Na solução de PVA foram adicionados 15 g de hidratante Lanette, 5 g de argila Bentonita, e esta foi agitada para a completa homogeneização. Após homogeneizada, foram adicionados os compostos bioativos na solução de PVA. Foram utilizados dois compostos bioativos provenientes da borra de café, os óleos extraídos das borras e o sólido liofilizado pulverizado em grau com pistilo proveniente da água de lavagem da borra de café foram preparadas soluções com cada uma das amostras de óleo da borra de café e com cada uma amostra de liofilizado. As soluções das máscaras foram preparadas na proporção de 10 mL de solução PVA para 100 mg de bioativo. As soluções foram armazenadas em geladeira até o preparo do filme.

4.13.2. Formação do Filme

Os filmes foram formados com 2 g de solução, espalhada com o auxílio de uma espátula de silicone, sobre uma placa de silicone, até alcançar de 1 mm de espessura. As amostras foram secas à temperatura ambiente e as películas formadas foram acondicionadas em embalagens fechadas, figura 28.

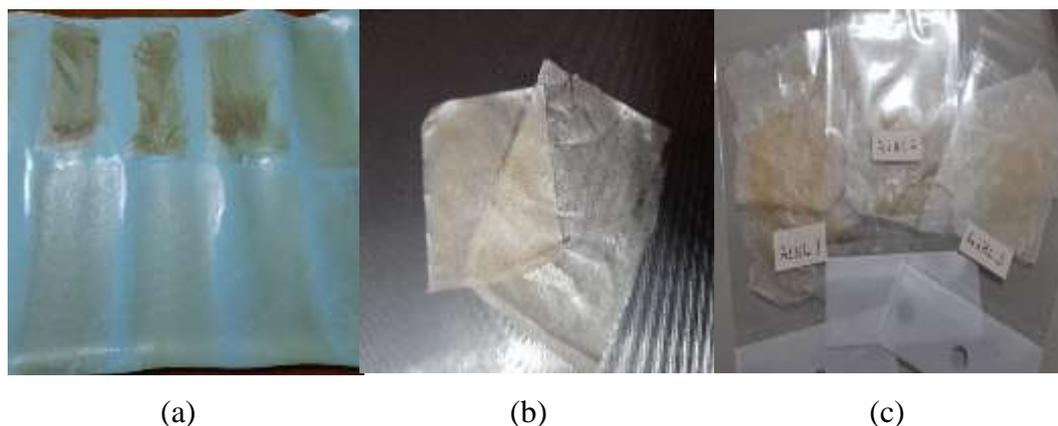


Figura 28: a) Formação do filme sobre a placa de silicone; b) Película seca; c) Película seca e armazenada.

4.14. Teste de Inchamento

As amostras usadas no teste de liberação foram pesadas a cada intervalo de medida e índice de inchamento (IC) foi calculado, equação 4.

O índice de inchamento foi calculado conforme a equação 4:

$$I_i = 100 \cdot \frac{(W_i - W_0)}{W_0} = \text{índice de inchamento (\%)} \quad \text{Equação 4}$$

Onde W_0 é a massa inicial da película e W_t é a massa da película no tempo t .

4.15. Teste de Liberação do Óleo Incorporado na Película

Para o teste de liberação a película seca foi imersa em uma placa de Petri contendo 10 mL de água destilada, e após 10 minutos coletou-se 2 mL da solução da placa de Petri, transferindo-a para uma cubeta. Esse procedimento foi realizado no período de 1 hora, sendo coletadas alíquotas de 10 em 10 minutos para análise. A análise foi realizada em um espectrofotômetro (Vis Spectrophotometer modelo IL-226-NM-BI, IonLab Equipamentos e Suprimentos para Laboratório®). A absorvância foi lida em dois comprimentos de onda, 210 nm e 232 nm, correspondente ao ácido palmítico e ácido linoleico, presentes em maior quantidade no óleo da borra de café, respectivamente. Através do teste de liberação é possível conhecer a concentração de óleo que foi liberado pela película durante o tempo de 1 hora.

4.16. Estudo de Cinética de Liberação das Substâncias do Material Liofilizado Incorporado na Película

O estudo de liberação *in vitro* das substâncias (cafeína e ácido clorogênico) presentes no material liofilizado, que foi incorporado à película, foi realizado segundo a metodologia de *shake flask* (ANVISA, 2010).

A película seca foi cortada em pequenos pedaços pesando aproximadamente 100 mg cada, e imersa em um erlenmeyer de 125 mL, contendo 50 mL de soro fisiológico (Sorimax – solução fisiológica 0,5%, pH 6,1). Os erlenmeyers foram colocados para agitar em Incubadora Shaker Refrigerada NT 714, em duas velocidades, 50 e 100 rpm por um período de 1 hora, na temperatura de 36°C. Foram coletados 2 mL de solução de 10 em 10 minutos até se completar 1 hora, e transferidos para vial de vidro e acondicionados em geladeira. O volume de 2 mL retirado da solução foi repostado na mesma proporção com o soro fisiológico. Os sobrenadantes foram filtrados em membrana 0,45 µm e analisados por CLAE-DFAD utilizando as mesmas condições cromatográficas descritas na tabela 7 da página 39.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Teor de Umidade da Borra de Café

Inicialmente, para realizar a extração do óleo e submetê-lo às análises de caracterização, foi necessário secar as borras de café em estufa por um período de 8 h a 80°C, que geralmente, apresentam alto teor de umidade.

Um material gomoso escuro foi observado por (AL-HAMAMREA, *et al.*, 2012) e (NOMFUNDO, *et al.*, 2018) que também observou o mesmo em seu trabalho para amostras secas a 40% em peso de amostras de umidade. Este material gomoso também foi observado no presente trabalho em amostras extraídas com o solvente etanol. Foi observado que esta massa gomosa aumenta com o aumento da quantidade de água presente na borra de café e isso é consistente com o trabalho relatado por outros pesquisadores (AL-HAMAMRE *et al.* 2012; WALTER, PONS; EAVES 1964). Neste trabalho não formou-se massa gomosa nem gel preto conforme ocorreu com NOMFUNDO e colaboradores (2018), pois diferentemente deste último o teor de umidade das borras de café utilizadas foi menor que 40%. As amostras extraídas com hexano, formaram um óleo de coloração amarelo claro. Para amostras contendo umidade acima de 40% (NOMFUNDO, *et al.*, 2018) obteve um gel preto.

O teor de água presente na borra de café seca está diretamente ligada ao rendimento da extração de óleo. A partir dos resultados apresentados por (NOMFUNDO, *et al.*, 2018), observou-se também que a extração de óleo aumentou com o aumento do teor de umidade. A água ao redor da borra de café úmida pode permitir um menor acesso para solventes não polares para a extração do óleo, ocasionando menores valores de extração, enquanto que para solventes polares, mais miscíveis em água, facilitam o contato com a borra úmida, portanto, os valores de extração são maiores (LIU, *et al.*, 2013). Os teores de umidade obtidos neste trabalho encontram-se na tabela 8, e foram inferiores a 40% de umidade em peso de massa de borra utilizada. O rendimento de óleo obtido da extração variou de acordo com a umidade da borra de café e com o solvente utilizado na extração. A amostra A3 (*blend* de café arábica 100%) apresentou maior teor de umidade e um maior rendimento de massa de óleo extraída, sendo maior com o solvente polar etanol. Em seguida a amostra 100% arábica A1, obteve o segundo melhor rendimento de óleo extraído, também sendo ligeiramente maior com o solvente polar etanol. Já a mostra 100% arábica A2, os melhores rendimentos foram com o solvente apolar hexano, contrariando os trabalhos (NOMFUNDO, *et a.l.*, 2018; LIU, *et al.*, 2013). E a amostra

conilon com menor teor de umidade, apresentou conseqüentemente o menor rendimento de óleo obtido, seguindo a parâmetro da polaridade do solvente, tendo maior rendimento com etanol.

Tabela 8: Teor de umidade das amostras (%).

Amostra	Teor de Umidade (%)
Café Superior Aviação 100% arábica	36,98
Café Superior Aviação 100% arábica Lavado	30,35
Wild Coffee conilon.	28,42
Wild Coffee conilon Lavado	25,87
Wild coffee arábica 650 m	33,29
Wild coffee arábica 650 m Lavado	30,14
Wild coffee arábica 1200 m	31,38
Wild coffee arábica 1200 m Lavado	27,21

5.2. Extração do Óleo da Borra de Café pelo Método com Soxhlet

Para a extração por solvente o método mais comumente utilizado é o método de Soxhlet, conhecido como extração sólido-líquido. A extração de óleo com solvente é um processo de transferência de constituintes solúveis (o óleo) de um material (a matriz vegetal graxa), para um solvente com o qual a matriz está em contato. Os processos que ocorrem são meramente físicos, pois o óleo transferido para o solvente é recuperado sem nenhuma reação química. O uso de extrator Soxhlet é um processo de extração contínua, quando usado para as frações lipídica, os solventes apolares são os que tem maiores afinidades e interações do tipo van der Waals. Os solventes apolares mais usuais para o processo de extração sólido-líquido nesse tipo de matriz são o hexano, heptano e éter de petróleo. O n-hexano embora o mais usual no processo de extração de óleo de matrizes oleaginosas por apresentar alta estabilidade, baixo ponto de ebulição (65°C) e a alta capacidade de dissolução do óleo, é também tóxico, relativamente caro e altamente inflamável. Porém, o uso de solventes alternativos que preconizam o conceito da “Química Verde e apresentam menores riscos à saúde tem sido proposto. Os solventes como o etanol (menos tóxico ao meio ambiente e ao homem, embora também inflamável, é menos perigoso que o hexano e tem menor custo, pois pode ser obtido a partir de diferentes fontes vegetais), etilenoglicol, acetona, mistura de clorofórmio e metanol podem ser usados (BATISTA, *et al.*, 2016).

Os óleos obtidos apresentaram colorações distintas de acordo com o solvente utilizado. Os óleos provenientes das extrações com *n*-hexano apresentam coloração amarelo claro, enquanto os óleos da extração com etanol apresentam uma coloração castanho escuro e consistência mais viscosa que os óleos obtidos com *n*-hexano (Figura 29).



Figura 29: Aspectos dos óleos provenientes da extração com *n*-hexano (amarelo claro), e com etanol (castanho escuro).

O solvente selecionado influencia diretamente em muitos fatores no processo de extração, dentre eles, o rendimento da extração. A variação do rendimento do óleo obtido para as extrações à quente com Soxhlett para os dois solventes foi analisada através do teste de TUKEY (Figuras 30 e 31). Neste teste foi possível comparar o rendimento de óleo obtido para as duas diferentes espécies de café analisadas (arábica e conilon). A borra de café da marca Aviação A3 (100% arábica) foi a que apresentou um maior rendimento nos dois solventes (*n*-hexano e etanol). Segundo informações no rótulo, esse café era um *blend* da espécie arábica cultivado em altitudes de 800 m no estado de São Paulo, em contraste com as outras amostras de café 100% arábica cultivadas em Minas Gerais em altitudes de 650 m e 1200 m. Assim, de acordo com a literatura o total de lipídeos presente nas amostras puras é menor do que nos *blends*, variando de 9,5 a 13,2% e 11,0 a 14,0% respectivamente no teor total de lipídeos extraído (JENKINS, *et al.*, 2014). As frações lipídicas podem variar no café de acordo com a espécie a qual este pertence, arábica ou robusta, e conseqüentemente, a borra de café também terá variação nessas frações de acordo com a espécie (OLIVEIRA, *et al.*, 2007).

No gráfico 30 podemos analisar o rendimento em relação aos solventes utilizados. Os melhores rendimentos foram obtidos utilizando etanol como solvente nas amostras A1, A3 e C, sendo uma exceção apenas a amostra A2, onde o rendimento foi mais eficiente com o *n*-hexano. Nas extrações realizadas em etanol, a amostra A3 lavada, apresentou um rendimento bem menor do que a não lavada. Já nas amostras A1 e A2 esse rendimento foi levemente menor na condição lavada, e na amostra C ocorreu o inverso, mostrando maior rendimento na amostra lavada. Em

n-hexano, a amostra A3 também foi a mais eficiente no rendimento de extração, mostrando rendimento quase 50% maior na amostra não lavada em relação a lavada. Ocorreu o contrário nas amostras A1, A2 e C, que em *n*-hexano seus rendimentos foram levemente superiores nas amostras lavadas.

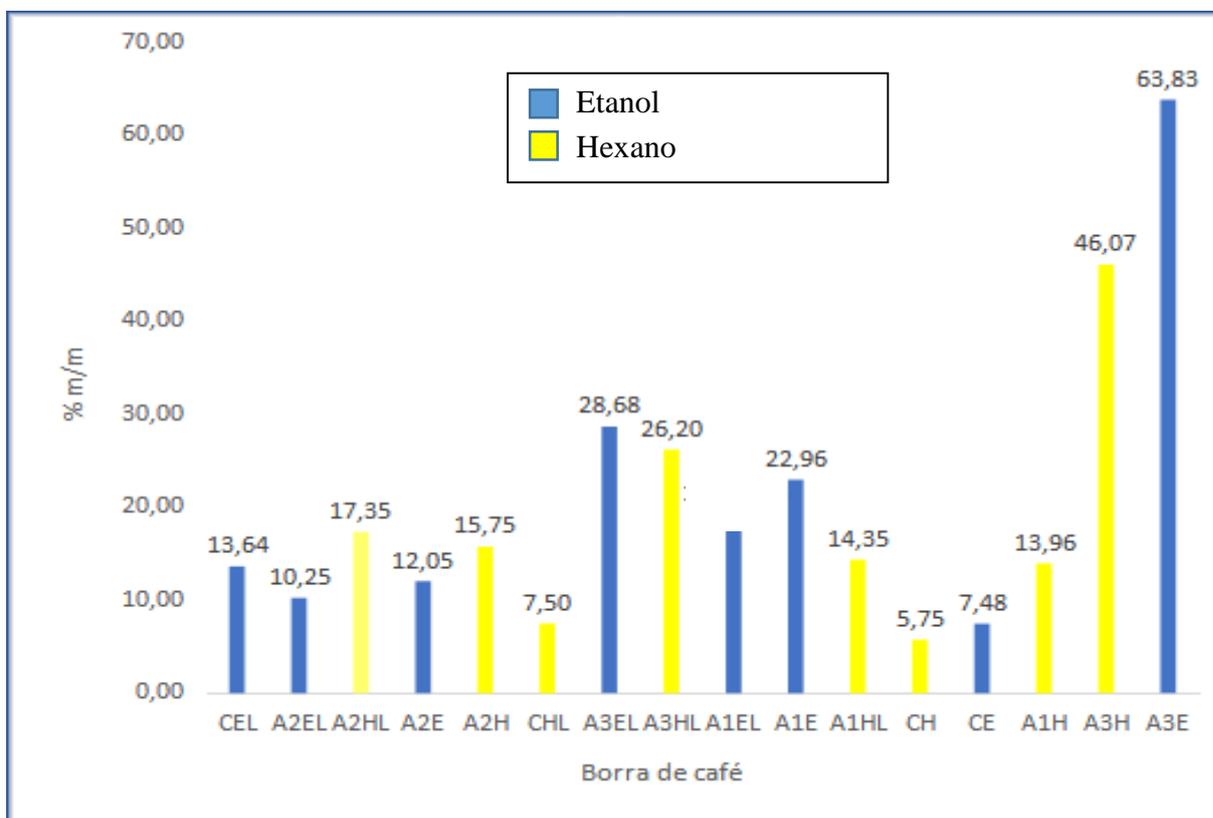


Figura 30: Porcentagem das massas do óleo extraídas das amostras de borra de café.

A grande variedade de rendimentos de óleos de 5,75% a 63,83% obtidos (Figura 29) podem ser atribuídos às diferentes amostras analisadas, à origem do café (cultivo, clima, época de colheita), o tipo de processamento ao qual o grão é submetido (processamento úmido ou seco), e o tipo de torra. (AL-HAMAMREA, *et al.*, 2012; JENKINS, *et al.*, 2014; OLIVEIRA, *et al.*, 2007). A lavagem feita nas borras com água quente não alterou significativamente o rendimento de óleo obtido da borra, pois os rendimentos do óleo de uma mesma amostra, lavada com água previamente e não lavada não tiveram grandes variações (A1H – 13,96% e A1HL – 14,35%). A borra da amostra A3, em etanol e *n*-hexano, obteve as maiores porcentagens de rendimentos de óleo na extração (A3H – 46,07% e A1E – 63,83%), superiores aos relatados na literatura. Sendo que a amostra A3 não lavada apresentou rendimento superior a amostra lavada.

No gráfico 31, podemos observar a variação das massas de óleo obtidas após a extração. No grupo 1 do gráfico está a amostra A3 sem lavagem, bem destacada das demais amostras

devido ao seu rendimento se apresentar superior. No grupo 2 estão as amostras A3 lavadas e A1 extraída com etanol lavada e sem lavar. No grupo 3 tem uma mistura de amostras não seguindo muito um padrão. Já no grupo 4 podemos ver que se encontram a maior parte das amostras conilon, com as menores porcentagens de extrações obtidas. Podemos afirmar que as amostras de café conilon apresentam um menor teor de lipídeos em sua composição do que as amostras de café arábica, o mesmo ocorrido no trabalho de Jenkins e colaboradores (2014), onde o café 100% Robusta obteve um teor de lipídios reduzido em relação ao 100% Arábica.

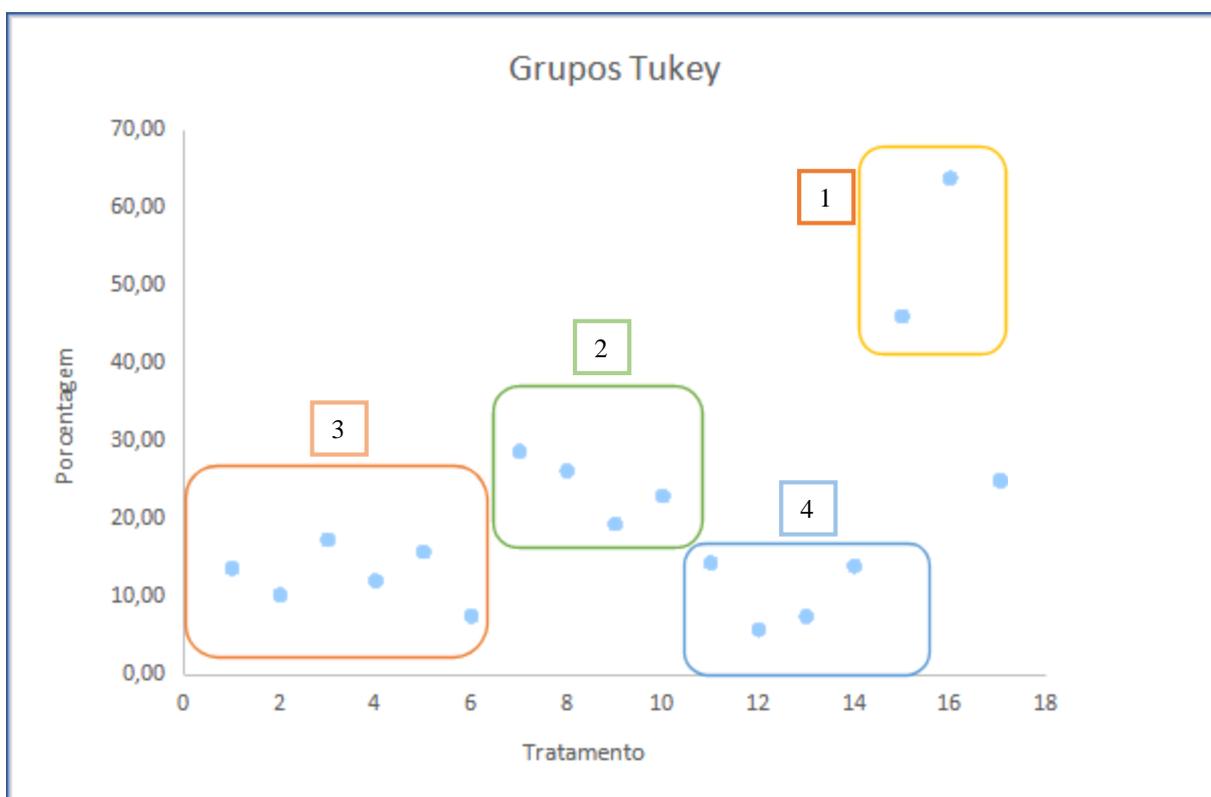


Figura 31: Variabilidade da porcentagem das massas de óleo extraídas.

O etanol é um solvente polar com temperatura de ebulição de 78 °C, e o hexano é um solvente apolar, com temperatura de ebulição de 68°C. Essas características podem influenciar nos rendimentos obtidos, pois há uma tendência no aumento do rendimento com o aumento da temperatura de ebulição e do índice de polaridade do solvente. Os altos rendimentos em altas temperaturas deve-se ao rompimento da estrutura celular da borra que torna os solutos mais disponíveis, aumentando assim a solubilidade destes compostos no solvente (EFTHYMIOPOULOSA, *et al.*, 2016). De acordo com os resultados, o aumento da polaridade do solvente na maioria das amostras resultou em rendimentos levemente superiores. O contrário

do encontrado por ALHAMAMREA e colaboradores (2012) que realizaram extrações com Soxhlet de óleo da borra de café com vários solventes, entre eles o etanol e o *n*-hexano, mas o *n*-hexano foi o solvente que resultou no maior rendimento de óleo (15,28% p / p).

Utilizando o teste Tukey (figura 30) foi possível constatar que a amostra A3 (lavada e não lavada), por ser um *blend* de café arábica, apresentou um rendimento bem superior a demais amostras. A amostra A2 apresentou rendimentos de extração de óleo bem uniformes (grupo 2), sendo levemente superiores à amostra A1 quando sob extração com o solvente *n*-hexano, e inferiores quando sob extração com o etanol. Os menores rendimentos de óleo obtidos na extração foram com a amostra C (lavada e não lavada). As condições de tempo e temperatura empregadas nas extrações realizadas em cada amostra foram idênticas, portanto, essa alta variação obtida no rendimento da extração de 5,75 a 63,83 %, segundo Dias e colaboradores (2012) pode estar associada a diversos fatores como, condições climáticas locais, época da colheita, espécie de café utilizada (robusta e/ou arábica), e o método de secagem do grão que alteram a composição química de cada amostra. Como as amostras selecionadas para o presente trabalho apresentam alguns fatores distintos, pode-se inferir que alguns destes fatores podem influenciar quantitativamente no rendimento do óleo extraído da borra de café.

Os teores de óleos constatados nesse estudo foram próximos aos obtidos por alguns trabalhos citados na tabela 9, para a extração com *n*-hexano, em diferentes proporções de borra, solvente e tempo de extração.

Tabela 9: Óleo de extração Soxhlet, rendimentos em porcentagem relatado em outros estudos quando é usado *n*-hexano como solvente, com tempo de extração e proporção solvente /borra.

Pesquisas	Óleo obtido com <i>n</i> -hexano		
	(%)	Tempo de extração (h)	Proporção borra/solvente
Alhamamrea <i>et al</i> (2012)	11,2 – 15,28	0,25-0,5	1:4,2
Abdulla (2013)	13	8	1:15
Couto <i>et al</i> (2009)	18,3	-	-
Ahangari; Sargolzaei (2013)	16,7	6	1:15
Caetano <i>et al</i> (2014)	16	2,5-9,5	1:20

Para as extrações realizadas com etanol os resultados obtidos também foram próximos aos obtidos em alguns trabalhos, alhamamrea e colaboradores (2012), em sua pesquisa obteve um rendimento de 11,10 % de óleo na extração com etanol por 20 minutos, Caetano e colaboradores (2014) obteve um teor de lipídeo de 16%, e Efthymiopoulou e colaboradores (2018), apresentou um teor de 20,90% de lipídeos obtido.

A variação no valor do rendimento alcançado pode estar associada à variedade do café que originou a borra, às condições de preparo e ao pré-tratamento das matérias-primas. Os lipídios tendem a permanecer na borra de café após o preparo da bebida, mas a quantidade pode variar de acordo com o método empregado, como água quente ou vapor (RATNAYAKE, *et al.*, 1993). Podendo variar também de acordo com a proporção de solvente/borra utilizada na extração, e o tempo e a temperatura da extração (EFTHYMIOPOULOSA, *et al.*, 2016).

5.3. Determinação do Índice de Acidez do Óleo

Os dados da tabela 10 apresentam o índice de acidez do óleo obtido de cada borra determinado como parâmetro físico-químico.

Tabela 10: Índice de Acidez médio (n=3) do material lipídico extraído das borras de café, de acordo com os solventes utilizados.

Borra de café	Solventes	Índice de acidez (mg KOH/g óleo)
A1	Etanol	4,04±0,03
	Hexano	4,12±0,04
A1L	Etanol	11,74±0,06
	Hexano	11,24±0,10
A2	Etanol	7,97±0,04
	Hexano	7,25±0,09
A2L	Etanol	8,37±0,04
	Hexano	8,35±0,12
A3	Etanol	11,35±0,10
	Hexano	7,63±0,07
A3L	Etanol	6,06±0,05
	Hexano	5,94±0,05
C	Etanol	7,32±0,09
	Hexano	6,93±0,05
CL	Etanol	8,32±0,16
	Hexano	11,96±0,03

Os óleos sofrem decomposição de glicérides quando expostos à luz e aquecimento, ocorrendo a formação de ácidos graxos livres, a partir da sua rancificação. A saponificação dos ácidos graxos livres dificulta a transesterificação, mas para a produção de ésteres metílicos formam-se emulsões atrapalhando o processo de separação dos compostos.

De acordo com os resultados apresentados na tabela 10, a amostra A1 foi a que apresentou menor índice de acidez, tanto em etanol quanto em hexano. A amostra C lavada apresentou maior índice de acidez (11,96) usando hexano como solvente, sendo que na extração da mesma com etanol o índice reduziu para 8,32.

No trabalho de Caetano e colaboradores (2014) para a extração de lipídeos com hexano em Soxhlet foi obtido índice de acidez de 1,85 mg de KOH/g de óleo. Já um índice de acidez menor (1,37 mg de KOH/g de óleo) foi obtido por Zanella e Donaduzzi (2015), utilizando etanol como solvente. Para o trabalho realizado com Li e colaboradores (2014), o índice de acidez de 44,78 mg de KOH/g de óleo foi obtido na extração com hexano. No trabalho de Matos e colaboradores (2010), para as extrações com hexano e etanol, os índices de acidez obtidos foram de 16,59 mg de KOH/g de óleo e 11,17 mg de KOH/g de óleo, respectivamente. E em Haile (2014), o índice de acidez foi de 9,85 mg de KOH/g de óleo para a extração com hexano.

Assim, analisando os resultados obtidos, constatou-se que os índices de acidez verificados no presente trabalho, estão na faixa de alguns apresentados acima.

Uma maior acidez do óleo pode ser explicada pela natureza da amostra, mas também pelo processo de torrefação do café, responsável pela oxidação dos óleos (CAETANO, *et al.*, 2014). De fato, a alta acidez é considerada um indicador de alto teor de ácidos graxos livres, o que pode dificultar o uso desse óleo no processo de transesterificação alcalina (CAETANO, *et al.*, 2014). Para a realização de uma catálise básica, o óleo deve apresentar uma acidez máxima de 1,0 a 2,0 mg de KOH por grama de óleo. O índice de acidez é um importante parâmetro para a escolha da via de transesterificação ideal, ácida ou básica, que deve ser usada (SANTOS; FRAGA, 2014).

Desta forma, para fins comparativos neste trabalho o estudo da transesterificação do óleo extraído da borra do café foi realizado empregando duas catálises ácidas (H_2SO_4 e BF_3) e uma catálise básica (MeOH).

5.4. Obtenção dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (FAME)

O pó residual do preparo do café, na maioria das vezes, é descartado de forma indevida e se torna um passivo indesejável. Estudos mostram que da borra de café pode-se retirar óleo, que ao ser misturado com álcool, na presença de um catalisador (ácido ou base), pode ser usada para obtenção do biodiesel (éster de ácido graxo) e de glicerina. A obtenção dos ésteres metílicos neste trabalho foi realizada por transesterificação ácida e básica.

As massas obtidas após a transesterificação do óleo da borra de café constam no anexo A do presente trabalho. Através dessas massas foi possível observar que as amostras 100 % Arábica lavada A1 extraídas com hexano e etanol e Conilon lavada extraída com hexano, apresentaram a menor porcentagem de massa obtida. Esse fato pode ser atribuído ao alto índice de acidez dessas amostras, o que indica um alto teor de ácidos graxos livres, dificultando assim a conversão destes em ésteres, principalmente nas transesterificações alcalinas.

5.5. Composição Química dos Ácidos Graxos da Fração Lipídica da Borra de Café

Para se dar alguma aplicação ao óleo extraído a partir da borra de café, inicialmente é importante conhecer a sua composição química. A CG-EM é uma técnica importante de análise e identificação química devido à sua capacidade analítica que integra a cromatografia gasosa de alta resolução com a capacidade de identificação estrutural do espectrômetro de massas.

No entanto, para realizar a análise por cromatográfica em fase gasosa dos componentes do óleo extraído da borra é necessário submetê-lo a uma reação de derivatização, que faz com que os ácidos graxos tenham sua volatilidade e/ou estabilidade térmica aumentada e polaridade diminuída (BONATO, 2006). Os derivados dos ácidos graxos mais comuns para a análise por cromatografia gasosa são os ésteres metílicos e várias reações podem ser empregadas para sua síntese, sendo uma das mais comuns a que inclui o uso de MeOH/H₂SO₄, Trifluoreto de Boro em Metanol (BF₃/MeOH) e Metóxido de sódio/MeOH (SHANTHA; NAPOLITANO, 1992).

A partir da análise cromatográfica (CG-EM e CG-DIC) realizada nos óleos derivatizados, foi possível observar uma variação tanto no teor lipídico, quanto no perfil químico dos extratos, de acordo com a amostra analisada, com o solvente utilizado, bem como com o método de catálise empregado.

Os percentuais dos ácidos graxos (AG) foram obtidos através das áreas dos picos estimadas, com isso foi possível obter o teor relativo de cada AG presente na fração lipídica das

amostras. Os AGs foram identificados por comparação dos espectros de massa obtidos de cada amostra em triplicata, com a base de dados da biblioteca NIST 08.

O óleo de café é composto principalmente por triacilglicerídeos e pequenas quantidades de diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos e ácidos graxos livres (AGLs), com a porção glicérica representando 80-95% (EFTHYMIPOULOS, *et al.*, 2018). Os ácidos graxos dominantes no óleo de borra de café são o ácido saturado palmítico (C16:0) e os ácidos insaturados oleico (C18:1) e linoleico (C18:2) (Figuras 32 e 33).

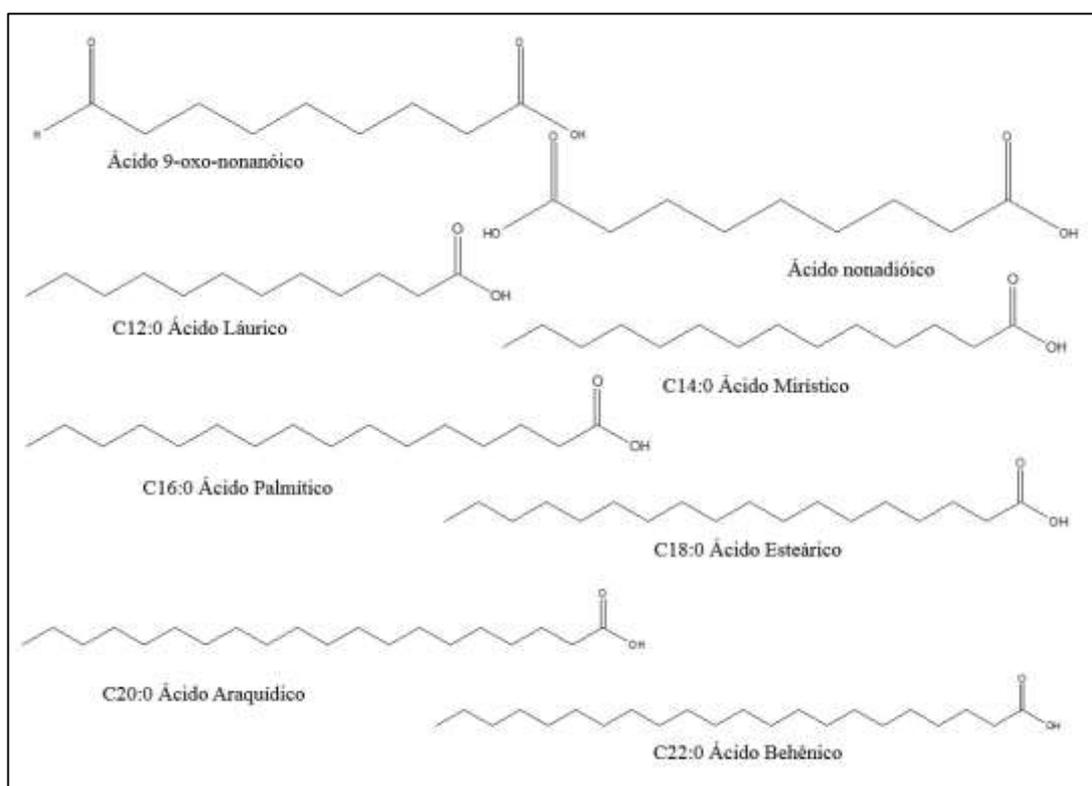


Figura 32: Principais ácidos graxos saturados presentes na borra de café.

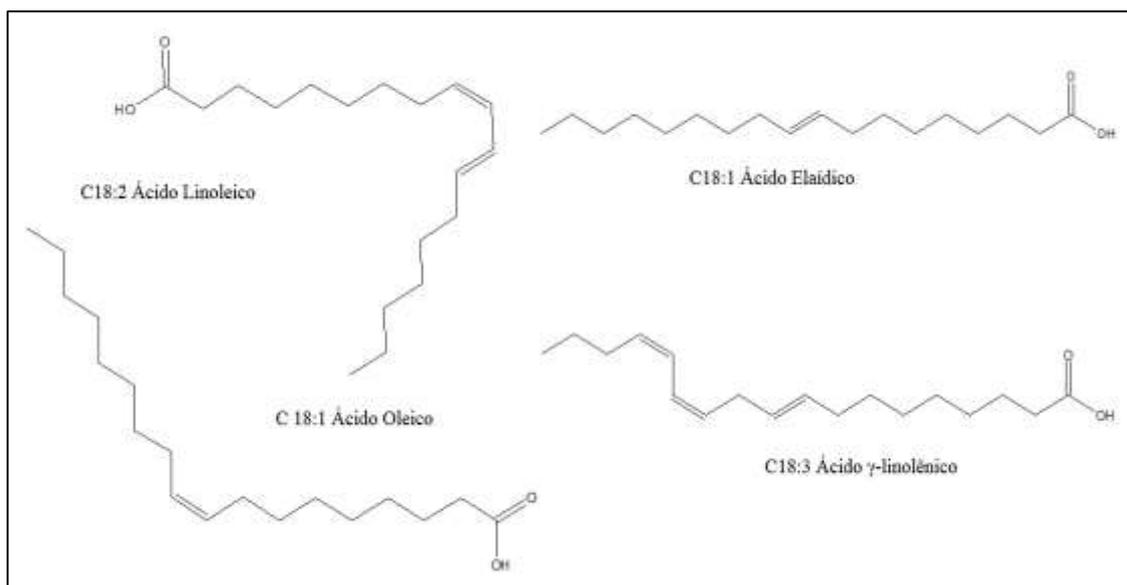


Figura 33: Principais ácidos graxos insaturados presentes na borra do café.

Nas tabelas 11 e 12 são apresentados os ácidos graxos presentes nas amostras de óleo transesterificado das borra de café A1, A2, A3 e C, pelo método Hartman e Lago, catálise ácida. O ácido palmítico (C16:0) apresentou uma maior quantificação seguido pelos ácidos linoleico (C18:2), Oleico (C18:1), esteárico (C18:0), araquídico (C20:0) e heneicosanóico (C22:0). A maior porcentagem de área (52,59%) obtidas para o ácido palmítico foi com a amostra extraída com hexano (A1H) (tabela 11), e para o ácido linoleico o teor (36,01%) foi com a amostra de óleo da borra de café arábica transesterificada extraída com etanol (A1E). O óleo transesterificado com maior teor de ácido oleico neste método de catálise ácida de Hartman e Lago, foi o arábica 100% (650 m de altitude) lavado previamente com água e extraído com hexano (A1HL), com uma quantificação de 14,79%. Já a maior quantificação para o ácido esteárico (16,85%) neste mesmo método foi da amostra de óleo 100% arábica Aviação extraído com hexano sem lavagem.

Tabela 11: Composição de AG, expressa em porcentagem de área, das amostras A1 e A2, em etanol e hexano, com o método de Método de Hartman e Lago (catálise ácida).

AG	Transesterificação Ácida – H ₂ SO ₄							
	A1E	A1H	A1EL	A1HL	A2E	A2H	A2EL	A2HL
1. Valérico (C5:0)	-	-	-	-	-	-	-	-
2. Caprílico (C8:0)	-	-	-	-	-	-	0,14	0,37
3. 9-oxo-nonanóico (C9:0)	-	1,51	-	0,36	0,22	-	-	0,97
4. Nonanodioico (C10:0)	-	-	-	-	0,25	-	-	3,45
5. Capróico (C11:0)	-	-	-	-	-	-	-	-
6. Láurico (C12:0)	-	-	-	-	-	-	-	-
7. Mirísico (C14:0)	-	-	0,10	-	0,22	-	-	-
8. Palmítico(C16:0)	35,12	52,59	26,73	35,87	34,12	33,14	34,75	45,81
9. Palmitoléico (C16:1)	-	-	-	-	-	-	-	-
10. Margárico (C17:0)	-	-	-	-	-	-	-	-
11. Esteárico (C18:0)	11,73	13,41	12,74	15,89	10,42	11,41	10,45	14,7
12. Oleico (C18:1)	14,53	9,24	12,95	14,79	10,91	14,37	10,92	10,67
13. Elaídico(C18:1)	-	-	1,2	1,22	0,72	-	-	-
14. Vacênico (C18: 1)	-	-	-	-	-	-	-	-
15. Linoleico (C18:2)	36,01	9,3	27,31	7,65	29,90	36,17	32,45	7,83
16. Araquídico (C20:0)	-	-	6,94	8,01	4,52	-	-	-
17. α- linolênico (C20:3(11,14,17))	-	-	-	-	1,46	-	-	-
18. γ-linolênico (C20:3(8, 11, 14))	-	3,95	0,36	-	0,47	-	-	-
19. Araquidônico (C20:4)	-	-	-	-	-	-	-	-
20. Behênico (C22:0)	-	1,35	2,37	2,73	1,27	-	1,46	1,84
21. Heneicosanóico (C22:0)	4,83	5,42	0,24	0,32	0,14	4,49	4,92	6,28
22. Eurúico (C22:1)	-	0,53	0,75	-	0,51	-	0,76	0,65
23. Tricosanóico (C23:0)	-	-	0,29	-	-	-	-	-
24. Lignocérico (C24:0)	1,16	1	0,79	1	0,46	1,18	0,49	0,54
25. Cerótico (C26:0)	-	-	-	-	-	-	-	-
26. Melíssico (C30:0)	-	0,42	-	0,5	-	-	-	-

*(-) Não identificado

O desvio padrão para qualquer pico foi menor que 1% para essas análises

Tabela 12: Composição de AG, expressa em porcentagem de área, das amostras A3 e C, em etanol e hexano, com o método de Método de Hartman e Lago (catálise ácida).

Transesterificação Ácida – H₂SO₄

AG	A3E	A3H	A3EL	A3HL	CE	CH	CEL	CHL
1. Valérico (C5:0)	0,13	-	-	-	-	-	-	-
2. Caprílico (C8:0)	-	-	-	-	-	9,28	-	-
3. 9-oxo-nonanóico (C9:0)	-	-	-	-	-	0,85	-	-
4. Nonanodioico (C10:0)	-	-	-	-	-	-	-	-
5. Capróico (C11:0)	-	-	-	-	-	-	-	-
6. Láurico (C12:0)	-	0,15	-	-	-	-	-	-
7. Mirísico (C14:0)	-	0,26	0,13	0,14	0,17	-	0,23	0,07
8. Palmítico (C16:0)	45,81	35,68	36,87	30,42	29,45	43,78	22,84	25,52
9. Palmitoléico (C16:1)	-	-	-	-	-	-	-	-
10. Margárico (C17:0)	-	-	-	-	-	-	-	-
11. Esteárico (C18:0)	9,24	16,85	11,99	12,29	7,19	17,9	12,23	12,41
12. Oleico (C18:1)	10,67	12,84	13,55	13,46	7,68	2,87	12,65	14,6
13. Eláídico (C18:1)	0,55	0,69	1,02	1,17	-	-	-	0,67
14. Vacênico (C18:1)	-	-	-	-	-	-	-	-
15. Linoleico (C18:2)	38,18	16,38	33,87	33,12	27,37	-	28,27	31,64
16. Araquídico (C20:0)	0,29	5,53	5,33	5,79	0,51	-	8,03	6,98
17. α -linolênico (C20:3 11,14,17))	-	0,88	-	-	-	-	-	-
18. γ -linolênico (C20:3-8, 11, 14))	-	1,07	-	-	-	-	-	-
19. Araquidônico (C20:4)	-	-	-	-	-	-	-	-
20. Behênico (C22:0)	0,72	2,7	1,46	1,7	1,1	2,95	3,36	2,54
21. Heneicosanóico (C22:0)	3,14	3,29	0,21	0,25	3,39	9,1	2,07	0,38
22. Eurúico (C22:1)	-	-	-	-	-	-	-	-
23. Tricosanóico (C23:0)	-	0,39	-	-	-	-	0,59	-
24. Lignocérico (C24:0)	-	0,78	0,55	0,6	-	0,84	0,85	0,75
25. Cerótico (C26:0)	-	-	-	-	-	-	-	-
26. Melíssico (C30:0)	-	-	-	-	-	-	0,19	0,23

*(-) Não identificado

O desvio padrão para qualquer pico foi menor que 1% para essas análises

Os resultados das transesterificação pelo de método de Zhu e colaboradores, catálise básica, estão representados nas tabelas 13 e 14. Neste método obteve-se uma menor quantificação de ácido linoléico em comparação aos demais métodos de transesterificações utilizados, em especial nas amostras de óleo 100% arábica da marca Wild Coffee (650 e 1200m de altitude), lavadas previamente extraídas com etanol, onde este ácido não foi detectado.

O ácido palmítico, assim como no método de transesterificação de Hartman e Lago, também obteve uma maior quantificação para a amostra de óleo 100% arábica (650m de altitude) extraída com o solvente hexano sem lavagem (A1H), com 40,89%.

Tabela 13: Comparação da composição de AG, expressa em porcentagem de área, das amostras A1 e A2, em etanol e hexano, com o método de Zhu e colaboradores (catálise básica).

Transesterificação Básica – CH ₃ NaO								
AG	A1E	A1H	A1EL	A1HL	A2E	A2H	A2EL	A2HL
1. Valérico (C5:0)	-	-	-	-	-	-	-	-
2. Caprílico (C8:0)	-	-	-	-	-	-	-	-
3. 9-oxo-nonanóico (C9:0)	-	1,23	-	1,20	-	2,41	1,18	-
4. Nonanodioico (C10:0)	-	-	-	-	-	1,21	-	-
5. Capróico (C11:0)	-	-	-	-	-	-	-	-
6. Láurico (C12:0)	-	-	-	-	-	-	-	-
7. Mirísico (C14:0)	0,15	-	0,17	-	0,21	-	-	0,2
8. Palmítico (C16:0)	29,18	40,89	30,1	31,9	11,58	27	34,27	32,66
9. Palmitoléico (C16:1)	-	-	-	-	-	-	-	-
10. Margárico (C17:0)	-	-	-	-	0,39	-	-	-
11. Esteárico (C18:0)	11,79	17,56	11,58	16,64	12,79	14,48	17,52	11,43
12. Oleico (C18:1)	13,5	15,01	12,51	17,69	14,09	14,61	11,28	13,5
13. Elaídico (C18:1)	-	0,85	-	1,13	-	-	1,16	-
14. Vacênico (C18: 1)	-	-	-	-	2,13	-	-	-
15. Linoleico (C18:2)	34,03	5,33	-	10,52	25	13,22	-	10,98
16. Araquídico (C20:0)	6,89	8,69	6,77	8,24	7,52	8,02	6,51	8,36
17. α - linolênico (C20:3 (11,14,17))	-	-	-	-	-	-	-	-
18. γ -linolênico (C20:3(8, 11, 14))	-	-	-	-	-	-	-	-
19. Araquidônico (C20:4)	-	-	-	-	-	-	-	-
20. Behênico (C22:0)	2,21	3,15	2,19	2,42	2,75	2,79	2,25	2,12
21. Heneicosanóico (C22:0)	1,67	0,52	3,00	0,51	0,27	-	2,56	0,33
22. Eurúico (C22:1)	-	-	-	-	-	0,97	0,3	0,47
23. Tricosanóico (C23:0)	0,13	0,83	0,15	-	0,4	-	0,15	-
24. Lignocérico (C24:0)	0,91	1,43	0,87	-	1,18	1,17	0,87	-
25. Cerótico (C26:0)	-	-	-	-	-	-	-	-
26. Melíssico (C30:0)	0,12	1,02	0,12	1,00	-	-	0,81	1,44

*(-) Não identificado

O desvio padrão para qualquer pico foi menor que 1% para essas análises

Tabela 14: Comparação da composição de AG, expressa em porcentagem de área, das amostras A3 e C, em etanol e hexano, com o método de Zhu e colaboradores (catálise básica).

AG	Transesterificação Básica – CH ₃ NaO							
	A3E	A3H	A3EL	A3HL	CE	CH	CEL	CHL
1. Valérico (C5:0)	-	-	-	-	-	-	-	-
2. Caprílico (C8:0)	0,10	-	-	-	-	-	-	-
3. 9-oxo-nonanóico (C9:0)	-	0,34	-	0,75	-	-	-	-
4. Nonanodioico (C10:0)	-	-	-	-	-	-	-	-
5. Capróico (C11:0)	-	-	-	-	-	-	-	-
6. Láurico (C12:0)	-	-	-	-	-	-	-	-
7. Mirísico (C14:0)	0,18	-	0,20	0,26	0,13	0,13	0,22	-
8. Palmítico (C16:0)	27,42	28,02	26,89	23,36	25,76	25,69	24,65	24,64
9. Palmitoléico (C16:1)	-	-	-	-	0,89	0,89	-	-
10. Margárico (C17:0)	-	-	-	0,30	-	-	-	-
11. Esteárico (C18:0)	12,58	12,46	14,08	12,77	12,32	12,28	12,62	12,6
12. Oleico (C18:1)	12,89	13,13	14,63	12,24	14,37	14,39	13,89	15,21
13. Elaídico (C18:1)	1,35	1,07	-	-	-	-	-	-
14. Vacênico (C18: 1)	-	-	-	-	-	-	-	-
15. Linoleico (c18:2)	31,48	28,16	27,97	21,51	32,7	31,7	27,49	26,02
16. Araquídico (C20:0)	6,67	6,4	7,65	7,76	7,18	7,14	8,14	7,37
17. α - linolênico (C20:3 (11,14,17))	-	-	-	-	-	-	-	-
18. γ -linolênico (C20:3(8, 11, 14))	-	-	-	-	-	-	-	-
19. Araquidônico (C20:4)	-	-	-	-	-	-	-	-
20. Behênico (C22:0)	2,17	2,02	2,35	2,55	2,49	2,41	3,51	3,55
21. Heneicosanóico (C22:0)	0,27	0,61	0,29	0,32	0,74	0,79	1,44	0,62
22. Eurúico (C22:1)	-	-	-	0,99	-	-	-	-
23. Tricosanóico (C23:0)	-	-	-	0,38	-	-	0,61	-
24. Lignocérico (C24:0)	0,71	0,49	0,84	0,96	-	-	0,65	1,27
25. Cerótico (C26:0)	-	-	-	-	-	-	-	-
26. Melíssico (C30:0)	-	-	-	-	-	-	0,20	0,40

*(-) Não identificado

O desvio padrão para qualquer pico foi menor que 1% para essas análises

Nas tabelas 15 e 16, estão as quantificações dos AGs encontradas pelo método de transesterificação ácida de Akgun e colaboradores, a amostra com maior porcentagem de ácido palmítico, também foi o óleo da borra de café arábica extraída com hexano sem lavagem (A1H), 39,43%, assim como nos outros dois métodos anteriores. Nos óleos transesterificados das amostras arábica Wild Coffee (A1 e A2), tivemos uma diminuição da porcentagem de ácido

linoleico detectado quando comparado aos óleos A3 (100% arábica) e C (100% conilon), tendo uma única exceção o óleo da amostra de café conilon extraída com hexano sem lavagem (CH), onde foi detectado uma porcentagem de 0,93 para este ácido.

Tabela 15: Composição de AG, expressa em porcentagem de área, das amostras A1 e A2, em etanol e hexano, com o método de Akgun e colaboradores (catálise ácida).

Transesterificação Ácida – BF ₃								
AG	A1E	A1H	A1EL	A1HL	A2E	A2H	A2EL	A2HL
1. Valérico (C5:0)	0,70	-	-	-	-	-	-	-
2. Caprílico (C8:0)	-	-	-	-	-	-	-	-
3. 9-oxo-nonanóico (C9:0)	2,16	3,30	0,13	0,43	-	0,75	0,12	0,10
4. Nonanodioico (C10:0)	-	-	-	-	-	2,01	-	-
5. Capróico (C11:0)	-	0,52	-	-	-	-	-	-
6. Láurico (C12:0)	-	-	-	-	-	-	-	-
7. Mirísico (C14:0)	-	-	0,1	0,11	-	0,26	0,11	0,11
8. Palmítico (C16:0)	18,3	39,43	30,57	38,42	33,49	27,58	30,99	30,55
9. Palmitoléico (C16:1)	-	-	-	-	-	-	-	-
10. Margárico (C17:0)	-	-	-	-	-	0,57	-	-
11. Esteárico (C18:0)	5,49	17,66	13,38	16,84	12,06	14,07	14,02	13,75
12. Oleico (C18:1)	7,13	15,82	12,45	15,45	14,46	12,68	12,2	11,96
13. Elaídico (C18:1)	-	1,03	0,87	0,95	-	-	0,8	0,66
14. Vacênico (C18: 1)	-	-	-	-	-	2,04	-	-
15. Linoleico (C18:2)	19,37	7,7	23,32	8,43	34,55	22,9	22,2	24,81
16. Araquídico (C20:0)	-	7,88	7,2	8,73	-	9,13	7,56	7,03
17. α- linolênico (C20:3 (11,14,17))	-	-	-	-	-	-	-	-
18. γ-linolênico (C20:3(8, 11, 14))	-	1,3	-	-	-	-	-	-
19. Araquidônico (C20:4)	-	-	-	-	-	-	-	-
20. Behênico (C22:0)	1,44	2,44	2,42	2,79	-	3,53	2,84	2,06
21. Heneicosanóico (C22:0)	2,18	-	0,23	0,32	4,99	0,46	0,29	0,21
22. Eurúico (C22:1)	-	-	-	-	-	2,56	-	-
23. Tricosanóico (C23:0)	-	-	0,28	-	-	0,5	0,24	0,29
24. Lignocérico (C24:0)	0,6	0,57	0,82	1,07	1,17	1,45	0,85	0,72
25. Cerótico (C26:0)	-	-	-	-	-	0,19	-	-
26. Melísico (C30:0)	-	0,67	-	0,54	-	0,23	0,49	0,38

*(-) Não identificado

O desvio padrão para qualquer pico foi menor que 1% para essas análises

Foi possível detectar através desse método de transesterificação o ácido graxo Araquidônico nos óleos oriundos da amostra A3, extraídas com etanol e hexano sem lavagem. E o ácido cerótico detectado na amostra de óleo da borra de café 100% arábica extraída com hexano sem lavagem (A2H).

Tabela 16: Composição de AG, expressa em porcentagem de área, das amostras A3 e C, em etanol e hexano, com o método de Akgun e colaboradores (catálise ácida).

Transesterificação Ácida – BF ₃								
AG	A3E	A3H	A3EL	A3HL	CE	CH	CEL	CHL
1. Valérico (C5:0)	0,07	0,06	-	-	-	-	-	-
2. Caprílico (C8:0)	-	-	-	-	0,3	-	-	-
3. 9-oxo-nonanóico (C9:0)	0,22	0,21	0,11	0,15	0,85	0,66	-	-
4. Nonanodioico (C10:0)	-	-	-	-	-	2,73	-	-
5. Capróico (C11:0)	0,14	0,27	-	-	-	-	-	-
6. Láurico (C12:0)	-	-	-	-	-	-	-	-
7. Mirísico (C14:0)	0,12	0,12	0,15	0,24	0,18	0,25	0,36	0,08
8. Palmítico (C16:0)	32,9	32,44	28,5	23,72	24,12	37,43	22,49	25,51
9. Palmitoléico (C16:1)	-	-	-	-	-	-	-	-
10. Margárico (C17:0)	-	-	-	0,38	-	-	-	-
11. Esteárico (C18:0)	11,77	11,74	11,81	13,63	13,24	21,02	8,71	12,45
12. Oleico (C18:1)	12,62	12,61	12,78	12,68	13,19	1,07	10,46	14,59
13. Elaídico (C18:1)	0,51	0,43	1,25	-	1,24	-	0,76	0,69
14. Vacênico (C18: 1)	-	-	-	-	-	-	-	-
15. Linoleico (C18:2)	33,95	33,92	29,56	25,38	28,09	0,93	27,43	31,98
16. Araquídico (C20:0)	-	-	-	8,54	8,74	13,5	6,28	6,72
17. α - linolênico (C20:3 (11,14,17))	-	-	-	-	-	-	-	-
18. γ -linolênico (C20:3 (8, 11, 14))	-	-	-	0,57	-	-	-	-
19. Araquidônico (C20:4)	0,55	0,3	-	-	-	-	-	-
20. Behênico (C22:0)	1,29	1,29	1,05	3,17	4,1	5,95	3,25	2,43
21. Heneicosanóico (C22:0)	5,14	5,13	5,61	0,41	0,6	1,27	1,78	0,36
22. Eurúico (C22:1)	0,88	0,89	-	1,68	-	-	-	-
23. Tricosanóico (C23:0)	-	-	-	0,44	0,61	-	0,57	-
24. Lignocérico (C24:0)	0,4	0,38	0,45	1,14	1,31	1,99	0,64	0,79
25. Cerótico (C26:0)	-	-	-	-	-	-	-	-
26. Melíssico (C30:0)	-	-	-	0,12	0,13	-	-	0,21

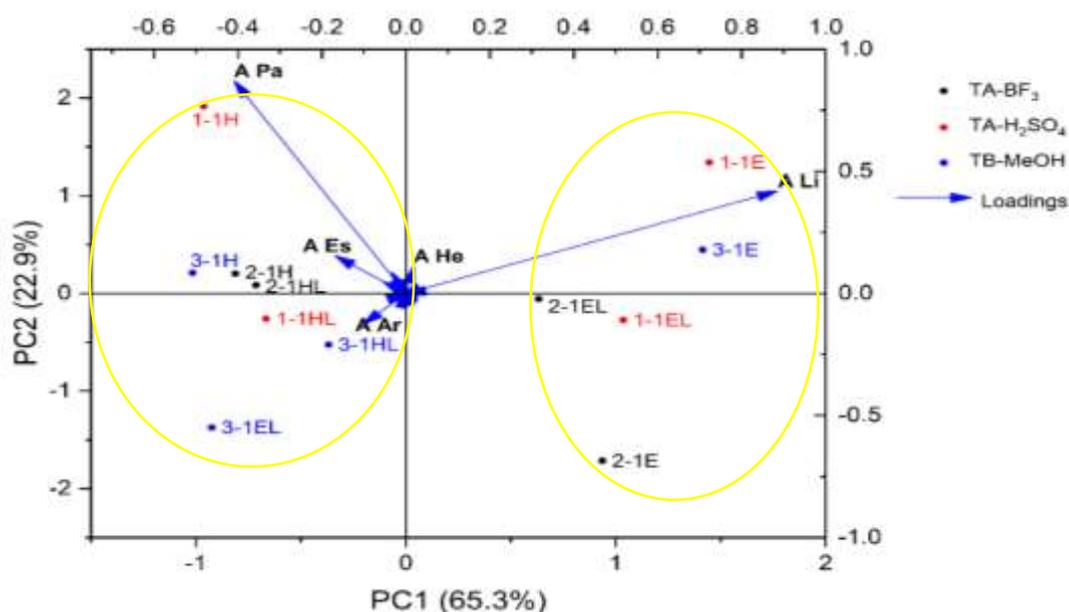
*(-) Não identificado

O desvio padrão para qualquer pico foi menor que 1% para essas análises

A redução do ácido linoleico, maior no método de catálise básica, é atribuída por muitos autores pelo favorecimento da reação de saponificação não convertendo totalmente os AGs em ésteres metílicos, especialmente em meio básico (GUTNIKOV, 1995). O excesso de aquecimento durante o processo de extração, também pode influenciar nessa redução do ácido linoleico, pois temperaturas mais elevadas podem alterar a quantidade dos ácidos obtidos, assim como podem diminuir os AG insaturados, aumentando os AG saturados (ZHANG; LI; ZHANG, 2013; SULIEMAN, *et al.*, 2006).

A matriz de PCA foi construída utilizando as 8 amostras de borra de café (100% arábica - A1, A2, A3 e 100% conilon - C) extraídas com etanol e hexano e os três métodos de transesterificações utilizados.

Analisando os três métodos de transesterificação para amostra A1 (Figura 34), observa-se um agrupamento das amostras transesterificadas de óleo extraídas com o solvente etanol independentemente da lavagem, onde o ácido linoleico (A Li) tem uma grande contribuição nesse agrupamento. E as amostras transesterificadas de óleo extraídas com hexano, independente da lavagem ou não, também se agruparam, com grande influência do ácido palmítico e em menor proporção do ácido esteárico. Apenas a amostra de óleo extraída com etanol, lavada (A1EL) não se agrupou com as demais amostras extraídas com etanol. Podemos portanto concluir que nem a lavagem e o método de transesterificação não interferiram no perfil lipídico das amostras de óleo A1.



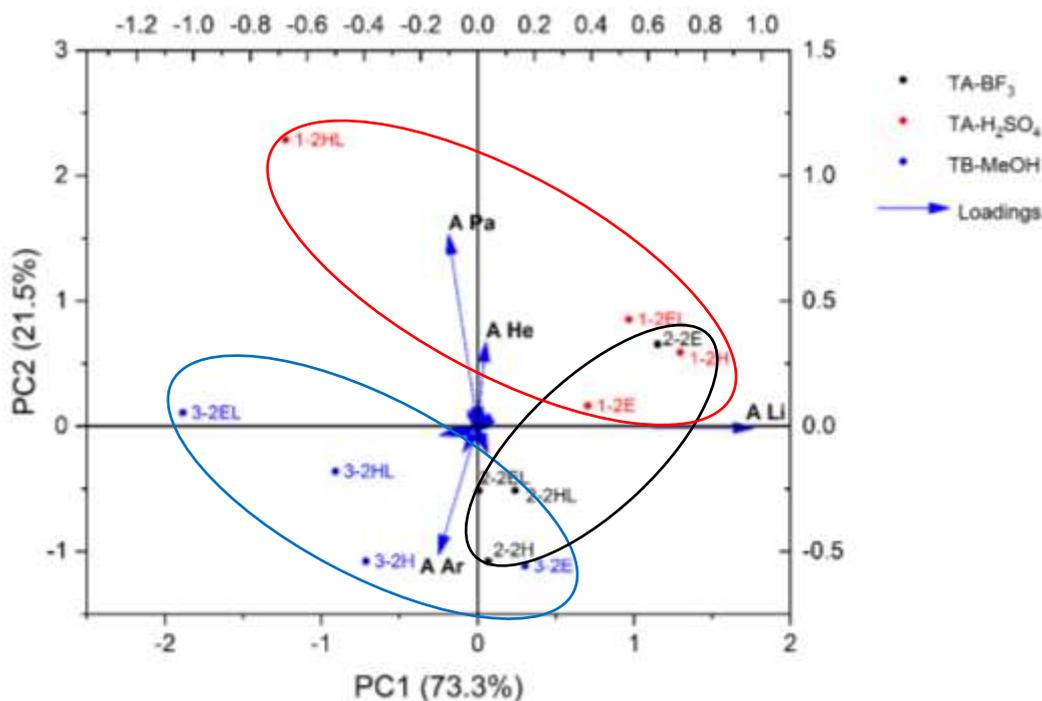
A Pa – ácido palmítico; A Li – ácido linoléico; A Es – ácido esteárico; A Ar - ácido araquídico; A He – ácido heneicosanóico.

Figura 34: Análise de PCA utilizando os três métodos de transesterificações para a amostra de café A1.

Para a amostra A2 analisando os três métodos de transesterificação (Figura 35), observa-se que o uso de diferentes métodos de derivatização não resultou diferenças significativas no teor e/ou perfil químico dessa amostra.

Para a amostra A2 os ácidos que apresentaram menores teores foram o palmítico (C16:0) e linoleico (C18:2), seguidos pelos ácidos araquídico (C20:0) e heneicosanóico (C22:0). Os melhores teores para os ácidos palmítico (45,81%), linoleico (36,17%) e heneicosanóico (6,28%) foram obtidos através do método de Hartman e Lago. Para o ácido araquídico o melhor teor (8,56%) foi obtido através do método usando catálise básica (metóxido como catalisador), tabela 11.

Os métodos de transesterificações para a borra A2 formaram *scores* mais próximos de acordo com a catálise. O método de catálise ácida utilizando H₂SO₄, aglomerou três das quatro amostras ao lado direito superior, confirmando assim o melhor rendimento para os ácidos palmítico e heneicosanóico. A outra catálise ácida utilizando BF₃, obteve um melhor influência do ácido linoléico, e a catálise básica apresentou uma maior influência do ácido araquídico.



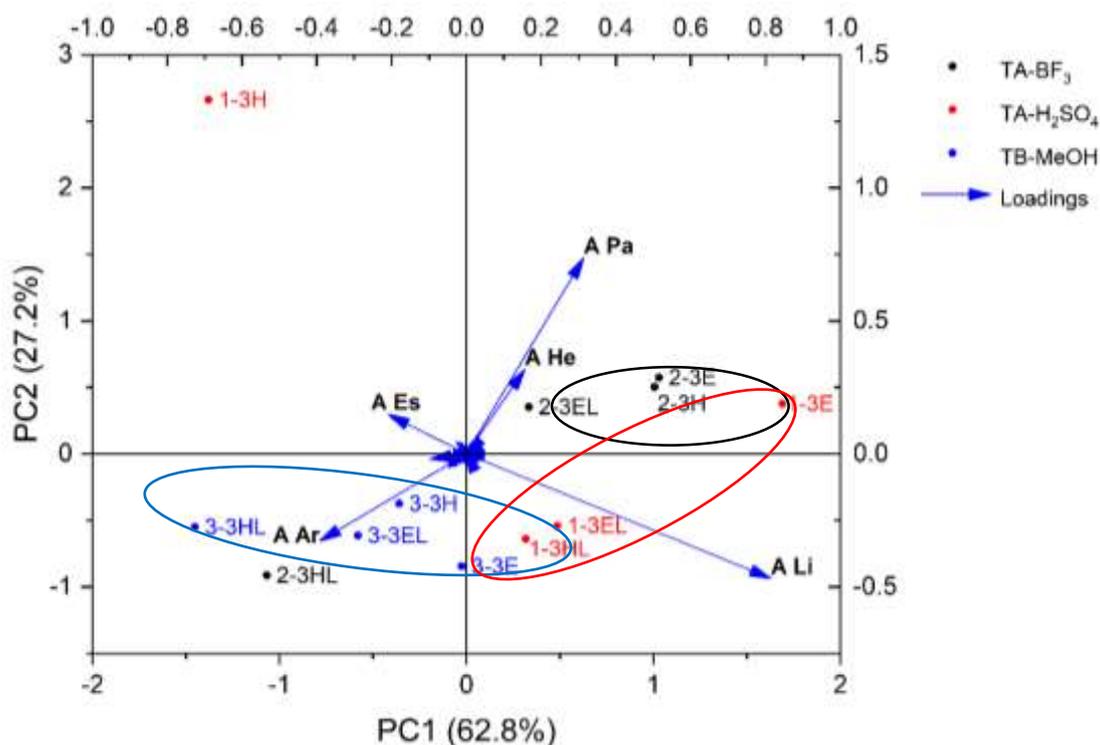
A Pa – ácido palmítico; A Li – ácido linoléico; A Ar - ácido araquídico; A He – ácido heneicosanóico.

Figura 35: Análise utilizando os três métodos de transesterificações para a amostra de café A2.

Para a amostra A3 pode-se observar na Figura 36 que os ácidos com maiores teores foram o palmítico (C16:0) e o linoleico (C18:2), seguidos pelos ácidos araquídico (C20:0), heneicosanóico (C22:0) e esteárico (C18:0). Os melhores teores para os ácidos palmítico (36,87%), linoleico (38,18%) e esteárico (16,85%) foram obtidos através do método de Hartman e Lago. Para os ácidos araquídico (8,54%) e heneicosanóico (5,61%) os melhores teores foram obtidos com o método de catálise ácida com o BF_3 .

Analisando os três métodos de transesterificação para amostra A3 (Figura 36), observa-se que o uso de diferentes métodos de derivatização não resultou em diferenças significativas no teor e/ou perfil químico dessa amostra.

Os métodos de transesterificações utilizados para a amostra A3 apresentadas na figura 36, mostram que os scores obtidos ficaram mais aglomerados de acordo com o tipo de catálise aplicada. É possível observar que a catálise ácida com H_2SO_4 , foi a que obteve as melhores porcentagens dos principais ácidos graxos presentes na borra de café. Sendo a catálise básica com metóxido de sódio, a que apresentou as menores porcentagens obtidas, e a catálise ácida com BF_3 , foi a que apresentou resultados intermediários, porém com uma maior identificação de diferentes ácidos graxos.

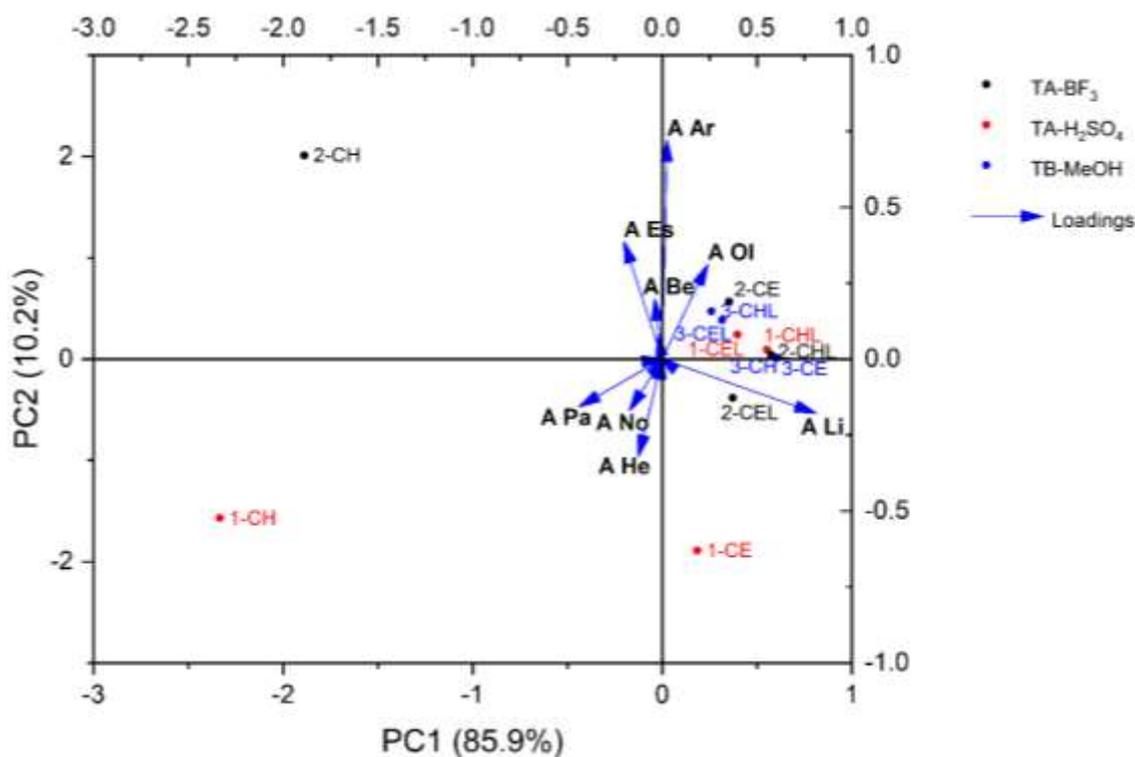


A Pa – ácido palmítico; A Li – ácido linoléico; A Es – ácido esteárico; A Ol – ácido oleico; A Ar - ácido araquídico; A He – ácido heneicosanóico.

Figura 36: Análise utilizando os três métodos de transesterificações para a amostra de café A3.

Para a amostra C (café conilon) pode-se observar na figura 37 que os ácidos com maiores teores foram o palmítico (C16:0) com 43,78%, linoleico (C18:2) com 32,70%, esteárico (C18:0) com 21,02%, oleico (C18:1) com 15,21%, araquídico (C20:0) com 13,50% e heneicosanóico (C22:0) com 9,10%. Sendo predominante a amostra de conilon extraído com hexano a que obteve uma maior porcentagem de todos os AG citados, na transesterificação básica usando metóxido de sódio.

Analisando os três métodos de transesterificação para amostra C (Figura 37), observa-se que os pontos dos três métodos de catálise ficaram muito próximos, com exceção de algumas amostras sem lavagem. Sendo também a catálise ácida com o catalisador BF_3 , a que obteve uma maior variedade de AG encontrados. Porém a catálise ácida com o catalisador H_2SO_4 , obteve as maiores porcentagens de área.



A Pa – ácido palmítico; A Li – ácido linoléico; A Es – ácido esteárico; A OI – ácido oleico; A Ar - ácido araquídico; A He – ácido heneicosanóico; A Be – ácido behênico; A No - ácido

Figura 37: Análise utilizando os três métodos de transesterificações para a amostra de café C.

Todos os ésteres metílicos identificados nos óleos, Palmitato de metila, Linoleato de metila, Oleato de metila, Estereato de metila, Eicosanoato de metila, Docosanoato de metila, heneicosanoato de metila corroboram com os encontrados em estudos de Turatti (2001), Rocha e colaboradores (2014), Zanella; Donaduzzi (2015), Vega e colaboradores (2020) e demonstram o potencial de reaproveitamento do óleo da borra de café.

Ao avaliar os cromatogramas, embora os tempos de retenção dos compostos sejam muito próximos foi possível identifica-los em virtude da boa resolução entre os picos (Figura 38). Para todas as amostras, os cromatogramas mostraram que os picos majoritários são representativos dos ésteres palmitato de metila e linoleato de metila. Resultados similares foram encontrados por ácido linolênico (40-46%), ácido palmítico (32-51%), ácido oleico (0-9%) e ácido esteárico (7-8%) (KONDAMUDI; MOHAPATRA; MISRA, 2008; OLIVEIRA, *et al.*, 2007; OLIVEIRA, *et al.*, 2006). Todos os óleos de café tinham um perfil de ácidos graxos muito semelhante, independentemente das condições de cultivo, tipo de grão ou método de fermentação.

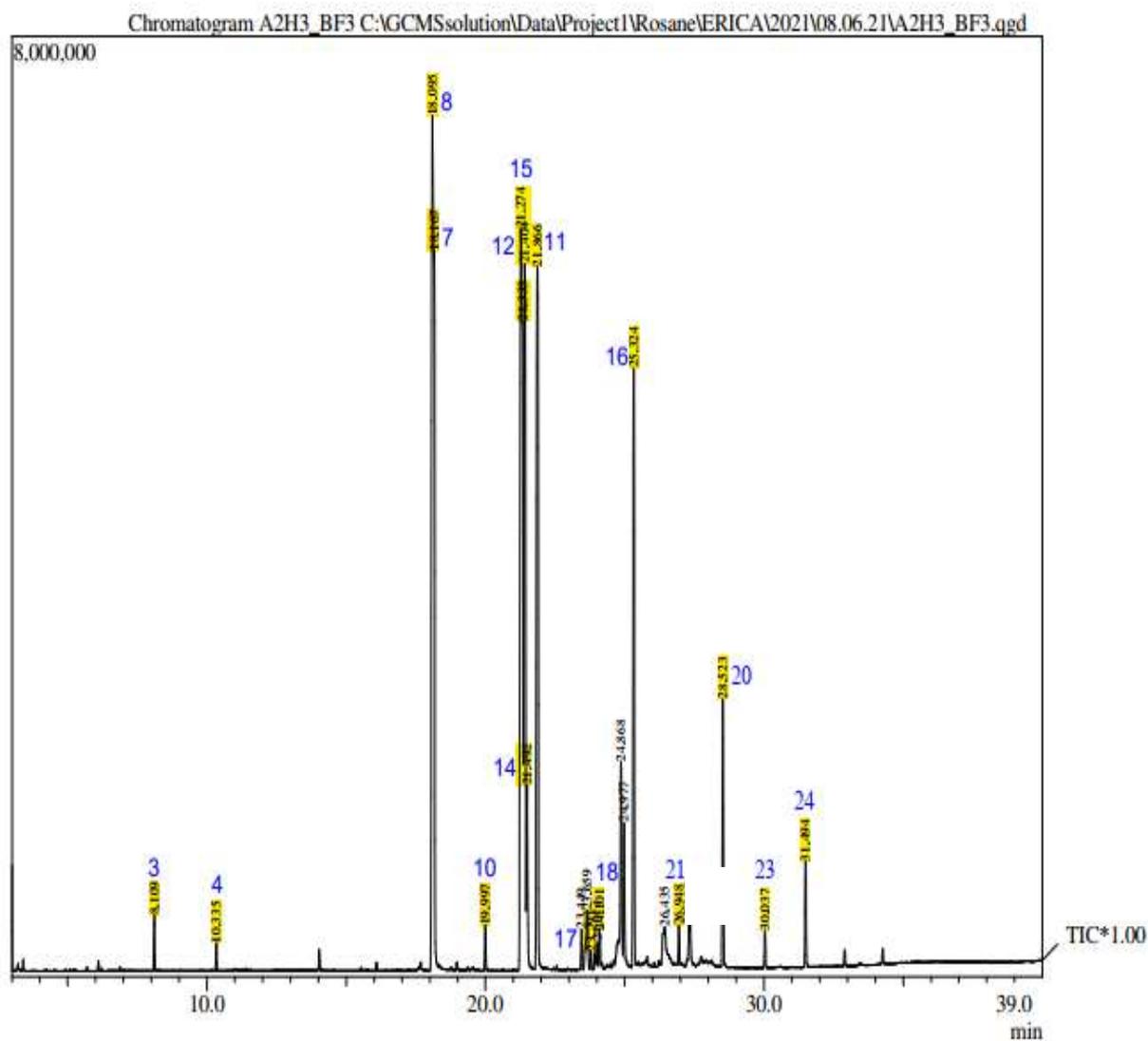


Figura 38: Cromatograma obtido por GC de ésteres metílicos de ácidos graxos de óleo de borra de café (amostra A2H) preparado através da reação de transesterificação com BF_3 . Numeração de acordo com as tabelas 11 a 16.

Os principais AG saturados encontrados nas amostras de óleo de café foram o palmítico, esteárico, araquídico e heneicosanóico, e os insaturados foram linoleico e oleico. Enquanto o ácido láurico foi encontrado apenas na amostra A3H, sendo este de difícil detecção, a qual depende das condições de extração, processamento e origem (VEGA, *et al.*, 2015).

Não foram verificadas variações quantitativas significativas entre os métodos de catálise analisados. Qualitativamente, podemos dizer que o método de catálise ácida (Akgun e colaboradores), obteve melhores resultados em comparação aos outros métodos usados (Figura

38). No método Akgun e colaboradores foram identificados uma variedade maior de ácido, como os ácidos araquidônico (C20:4) e cerótico (C26:0), os quais não foram identificados nos métodos de catálise ácida de Hartman e Lago nem no método de Zhu e colaboradores de catálise básica. Assim como o ácido palmitoléico (C 16:1) foi encontrado apenas na amostra de conilon usando o método de Zhu e colaboradores, de catálise básica. Também foram identificados em menor porcentagem os seguintes ácidos graxos: ácido valérico (C5:0), caprilíco (C8:0), 9-oxononanoico (C9:0), nonanodioico (azelaico) (C10:0), capríco (C10:0), laúrico (C12:0), mirísico (C14:0), margárico (C17:0), elaídico (C18:1), vacênico (C18:1), α -linolênico (C20:3(11,14,17)), γ -linolênico (C20:3(8, 11, 14)), behênico (C22:0), eurúico (C22:1), tricosanoico (C23:0), lignocérico (C24:0) e Melísico (C30:0).

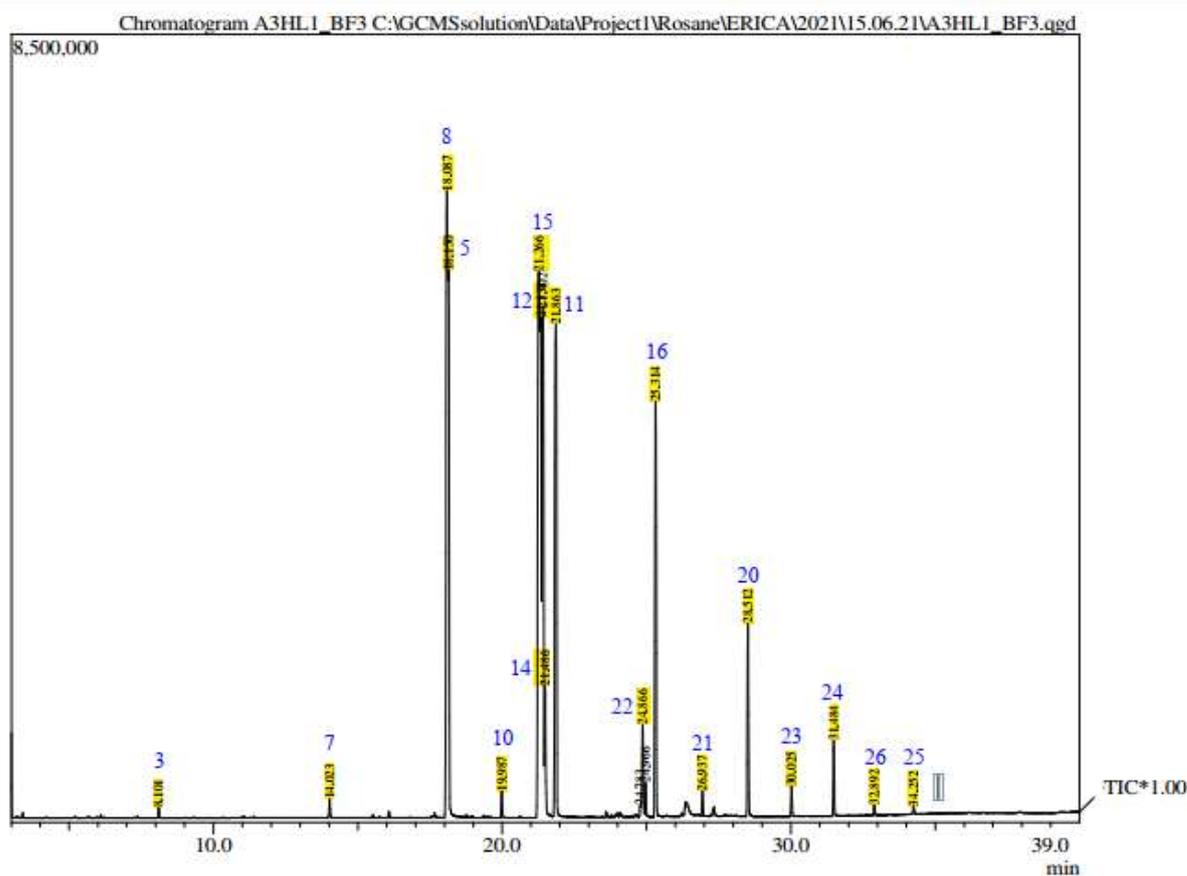


Figura 39: Cromatograma obtido por GC de ésteres metílicos de ácidos graxos de óleo de borra de café (amostra A3HL) preparado através da reação de transesterificação com BF_3 . Numeração de acordo com as tabelas de 11 a 16.

As amostras que apresentaram maiores teores em ácidos graxos foram a A1 (café 100 % arábica cultivado a 650 m de altitude) com variações de ácido palmítico (18,30-52,59%) e linoleico (0-36,01%) e a amostra A3 (*blend* de cafés 100% arábica, cultivado a 800 m de

altitude) com variações de ácido palmítico (23,36-36,87%) e ácido linoleico (16,38-38,18%). Um fato que chamou atenção foi a porcentagem relativamente baixa obtida para o ácido linoleico, estando abaixo do esperado principalmente, para as amostras A1 e A2 (Catálise ácida com H_2SO_4 – 7,65% para o A1HL, 7,83 para o A2HL, Catálise ácida com BF_3 – 8,43 para A1HL, 7,70% para A1H e na catálise básica com MeOH – 5,33% para o A1H). Além da amostra conilon que apresentou a menor porcentagem do ácido linoleico obtido, 0,93% na extração com hexano sem lavagem. Outros estudos relatam que o ácido linoleico é predominante em relação aos demais (AKGÜN, *et al.*, 2014; AL-HAMAMREA, *et al.*, 2012; SPEER; KÖLLING, 1993).

Essa diminuição na porcentagem de ácido linoleico pode ser explicada pelo excessivo aquecimento das amostras durante a extração do óleo por extrator Soxhlet. O tratamento térmico das gorduras induz modificações dos ácidos graxos com duas ou três ligações duplas (que apresentam baixa estabilidade térmica). Neste trabalho, os ácidos graxos insaturados diminuíram, talvez devido à sua oxidação no processo de torra do grão.

O ácido linoleico, nas amostras arábicas (A1 e A2) e na amostra conilon (C), não foi identificado na transesterificação ácida pelo método de Zhu e colaboradores, para as amostras A1EL e A2EL, e também no método Hartman e Lago, para a amostra CH. Na amostra conilon (CH – transesterificação ácida com H_2SO_4), o ácido linoleico não foi identificado, houve também uma diminuição do ácido oleico (2,87%), e um aumento no ácido esteárico (17,90%) e no ácido heneicosanóico (9,10%). Nas amostras de arábica (A1EL e A2EL), o ácido linoleico também não foi identificado, porém as alterações nos ácidos esteárico, oleico e heneicosanóico não foram significativas. Evidenciando ainda mais as mudanças na identificação e quantificação dos ácidos graxos saturados e insaturados presentes nas amostras, sendo provavelmente ocasionadas pelo processo de torrefação realizado no grão de café conilon.

5.6. Análise de FTIR para as Amostras dos Óleos Brutos, Ésteres de Ácidos Graxos e das Máscaras com Óleo

Os óleos extraídos com etanol e *n*-hexano, os óleos transesterificados e as máscaras com o material liofilizado (água da borra de café das quatro amostras) foram analisadas por FTIR. A posição e os tipos de absorção das bandas no espectro infravermelho de cada amostra analisada foram basicamente os mesmos, indicando que os principais componentes presentes em cada amostra por diferentes métodos de extração e tratamentos se mantiveram presentes.

Através das análises dos espectros no IV dos óleos, foi possível observar bandas fortes em 2980–2800 cm^{-1} atribuídos ao estiramento C-H das cadeias metil e metileno dos óleos (Figuras 40). A banda localizada a 1740 - 1750 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento C=O do grupo carbonila de ésteres presente nos lipídeos e nos ésteres metílicos. A sobreposição das bandas em 1460-1370 cm^{-1} correspondeu à combinação de deformação dos grupos metil e metileno.

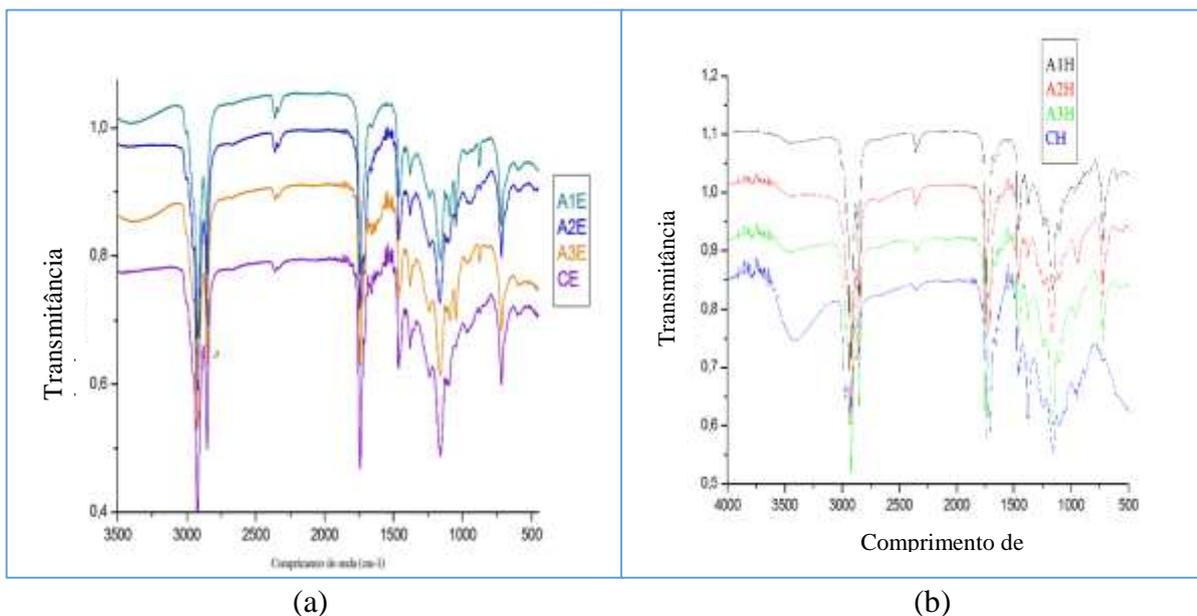


Figura 40: Sobreposição dos espectros no infravermelho para os óleos extraídos da borra (sem lavagem) com (a) etanol e (b) hexano.

É possível notar bandas de baixa intensidade próximas a região de 1100 cm^{-1} (Figura 41), sendo referentes ao estiramento C-O de ésteres - $\nu(\text{C-O éster})$ - ao estiramento assimétrico alifático $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ - $\nu_{\text{as}}(\text{CCC})$ e à deformação angular assimétrica de C-H olefínico fora do plano - $\tau(\text{C-H olefínico})$, estas aparecem muito próximas em duas bandas geminadas.

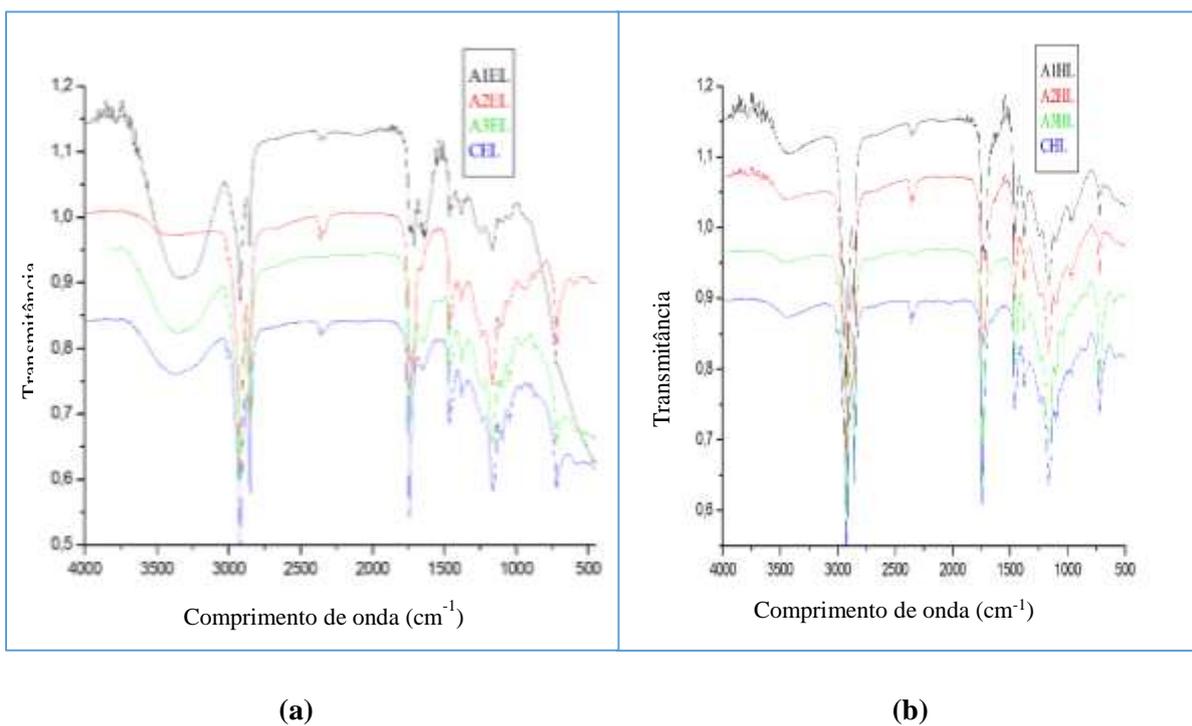


Figura 41: Sobreposição dos espectros no infravermelho para óleos extraídos da borra (lavada) com (a) etanol e hexano (b).

Em alguns espectros é possível notar bandas de baixíssima intensidade próximas a região de 1000 cm^{-1} (Figura 40), sendo referentes ao estiramento C-O de ésteres - $\nu(\text{C-O éster})$ - ao estiramento assimétrico alifático $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ - $\nu_{\text{as}}(\text{CCC})$ e à deformação angular assimétrica de C-H olefínico fora do plano - $\tau(\text{C-H olefínico})$, estas aparecem muito próximas em duas bandas geminadas.

Os espectros no IV das máscaras com o bioativo liofilizado apresentaram as mesmas bandas em todas as amostras, variando apenas na intensidade. A banda larga e intensa em torno de 3250 cm^{-1} , caracteriza estiramento de O-H, assim como o estiramento C-O em $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$, indicando a presença de álcoois no material. As amostras também apresentaram bandas entre $2750\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ referentes ao estiramento C-H de sistema alifático (Figuras 42).

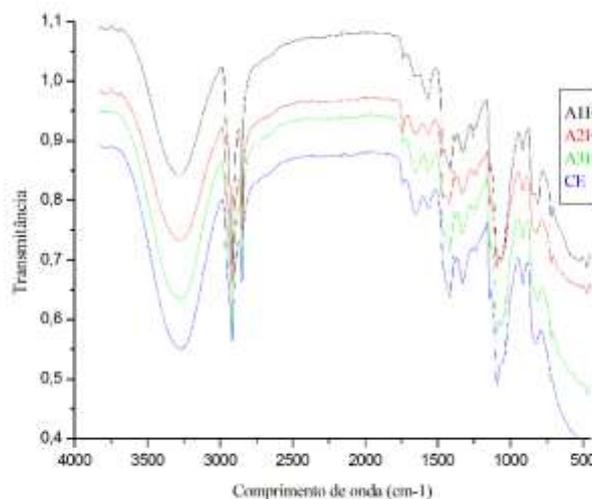


Figura 42: Sobreposição dos espectros de infravermelho máscaras incorporadas com material liofilizado.

Os óleos transesterificados (ésteres de ácidos graxos) apresentaram bandas semelhantes para todas as amostras (Figura 43), variando apenas a intensidade de acordo com o tipo de catálise a qual foi submetida. A banda com frequência próxima a 2700 cm^{-1} são referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos para a ligação C-H de grupos metílicos ($\nu_s\text{C-H}$ e $\nu_{as}\text{C-H}$). Como as amostras da borra de café apresentam ésteres saturados e insaturados, essa banda varia a sua intensidade de acordo com a quantidade desses ésteres presentes na mesma.

Os óleos esterificados apresentam também, uma banda próxima a 1740 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação C=O de ésteres ($\nu\text{C=O}$), e outra banda próxima a 1650 cm^{-1} , característica da ligação dupla C=C ($\nu\text{C=C}$). Em alguns espectros observa-se uma banda centrada na região ($1500\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$), sendo uma junção dos dois estiramentos $\nu(\text{C=C})$ e $\nu(\text{C=O})$. Isso também indica uma maior quantidade de ésteres insaturados frente aos saturados (Figura 43). A banda próxima a 1400 cm^{-1} é referente a deformação angular assimétrica no plano C=C-H - $\delta_{as}(\text{C-H olefínico})$. Apresentando também uma banda intensa próxima a 750 cm^{-1} , indicando o modo vibracional de deformação angular simétrica de C=C-H olefínico fora do plano - $\omega(\text{C-H olefínico})$.

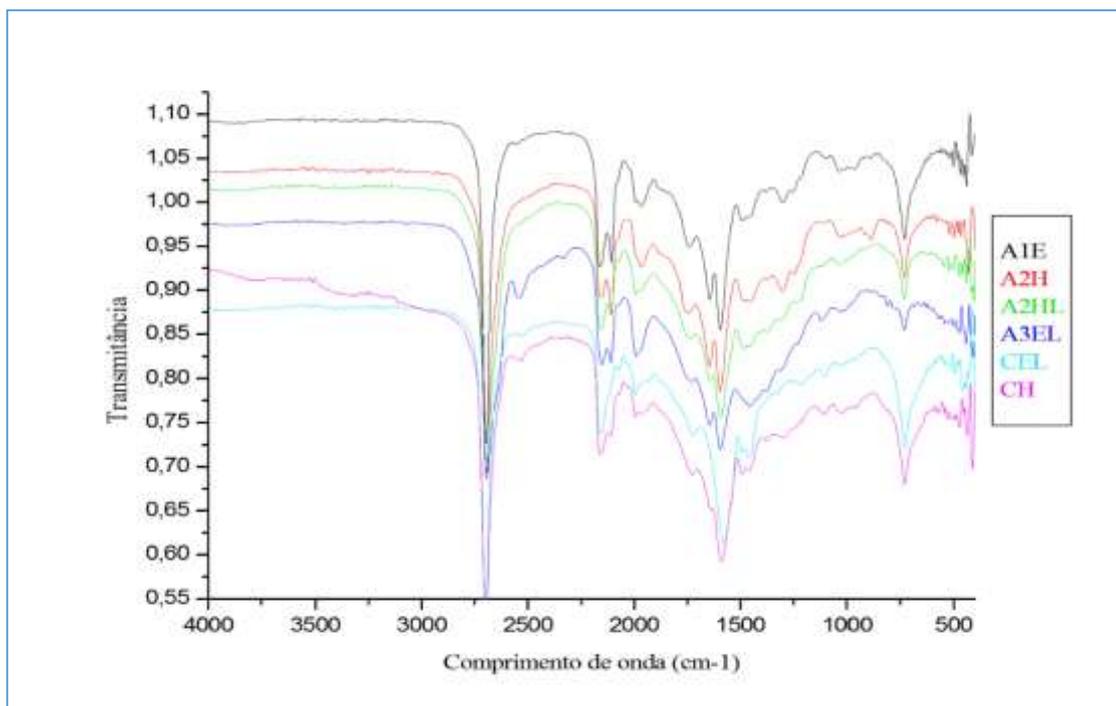


Figura 43: Sobreposição dos espectros no infravermelho de alguns óleos transesterificados.

5.7 Análises das Substâncias do Material Liofilizado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE-DAD)

No desenvolvimento do método analítico para análise por CLAE-DAD foi possível avaliar a presença do ácido clorogênico e da cafeína como os principais componentes e quantificá-los. As substâncias foram identificadas por comparação dos seus t_R e da curva no ultravioleta com padrões autênticos comerciais.

As análises por CLAE-DAD do material liofilizado da borra de café foram realizadas em coluna de fase reversa (C-18) e fase móvel acidificada com ácido acético com objetivo de aumentar a resolução e restringir a ionização do ácido clorogênico que possui grupo carboxila e hidroxila na sua estrutura. Cada padrão foi analisado, individualmente por CLAE-DAD para terem seus tempos de retenção e as suas curvas no UV determinadas, sendo posteriormente utilizadas para identificar as substâncias desconhecidas presentes nos diferentes materiais liofilizados. Todas as substâncias utilizadas apresentaram elevado grau de pureza cromatográfica (~98%).

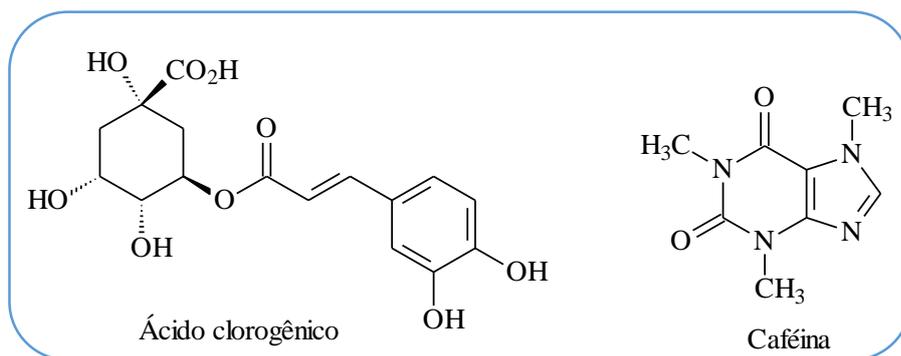


Figura 44: Estruturas químicas do ácido clorogênico e da cafeína.

Com base na avaliação do perfil químico obtido nos cromatogramas do extrato liofilizado, foi investigado a presença do ácido clorogênico e da cafeína nesse extrato. Nas Figuras 45 e 46, podem ser observados os cromatogramas dos padrões (ácido clorogênico e cafeína). O perfil cromatográfico dos extratos mostrou a presença de vários picos, porém dois deles estão relacionados ao ácido clorogênico (t_r : 4,3 min) e a cafeína (t_r : 6,5 min) (Figura 45).

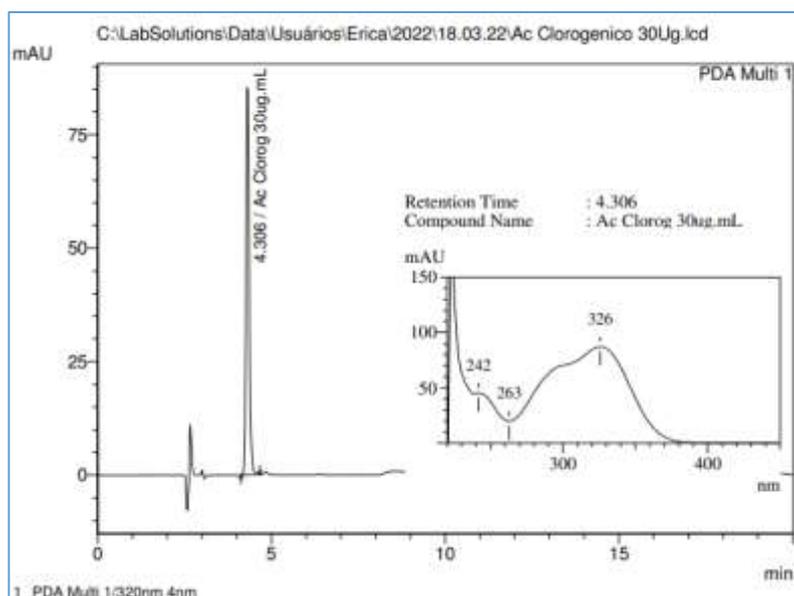


Figura 45: Cromatograma de padrão de ácido clorogênico por CLAE-DAD em fase reversa.

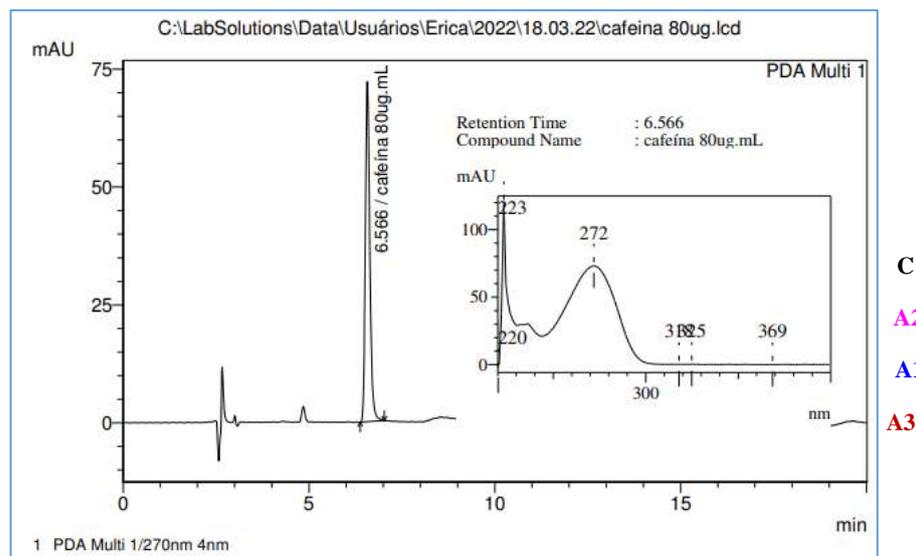


Figura 46: Cromatograma do padrão de cafeína por CLAE-DAD em fase reversa.

Na figura 47 estão apresentados os cromatogramas das quatro amostras do material liofilizado da borra de café.

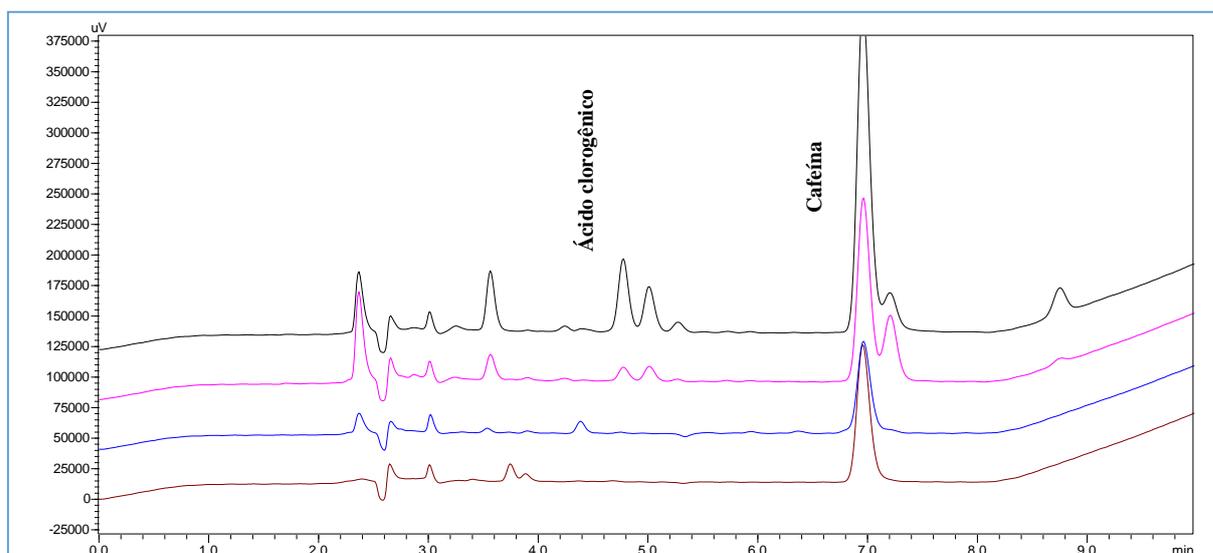


Figura 47: Cromatograma das amostras liofilizadas da borra de café por CLAE-DAD em fase reversa.

De acordo com os cromatogramas apresentados nas figuras acima, o extrato liofilizado da borra de café apresentou picos de retenção majoritários em torno de 4,8 min e 7 min (detector DAD) próximos aos observados para os marcadores ativos avaliados ácido clorogênico e cafeína, respectivamente.

Após comprovação da linearidade do método ($r \geq 0,99$), este foi empregado na determinação do teor dessas substâncias nos quatro extratos (tabela 17).

Tabela 17: Análise da curva de calibração dos padrões de ácido clorogênico e cafeína marcadores ativos do extrato liofilizado de borra de café.

Marcador	Equação da reta	R ²
Ácido clorogênico	Y= 17977.73631 x - 3460.23576	0,99954
Cafeína	Y= 7398.52321 x - 6394.17725	0,99845

A concentração de ácido clorogênico e cafeína (em µg/mL) para cada amostra está apresentada na tabela 18.

Tabela 18: Concentração de ácido clorogênico e cafeína presentes na borra de café liofilizada.

Borra de Café Liofilizada	Ácido clorogênico (µg/mL)	Cafeína (µg/mL)
A1	0,46 ± 0.0020	130,52 ± 0.0669
A2	3,45 ± 0.0118	92,70 ± 0.0956
A3	0	168,12 ± 0.0096
C	22,87 ± 0.0236	303,77 ± 0.0010

A partir desses resultados, observou-se que as condições cromatográficas obtidas permitiram uma boa separação dos constituintes químicos sem interferências dos demais componentes do extrato liofilizado. Além disso o método analítico aplicado, possibilitou a identificação de duas substâncias, um ácido fenólico (ácido clorogênico) e outra uma metilxantina (cafeína), na composição do extrato liofilizado. A amostra C (conilon lavado) foi a que apresentou o maior teor de ácido clorogênico (22,87 µg/mL), que pode ter sido o responsável, pelo menos em parte, seja atuando isoladamente ou em sinergismo com outras substâncias, pela atividade antioxidante apresentada por esse extrato (3,45 µg/mL), bem como por ser a amostra que apresentou maior teor de fenólicos totais (7,79 mg GAE/100 mg de extrato. Esta amostra também apresentou maior teor de cafeína (303,77 µg/mL) quando comprado aos liofilizados de café arábica.

Contudo, estudos adicionais ainda são necessários para que se conheça a natureza química dos demais picos, contribuindo, assim, para uma melhor descrição do perfil químico do liofilizado da borra de café, ferramenta bastante útil no controle de qualidade de materiais de origem vegetal.

Os resultados obtidos nesse trabalho, corroboram com as pesquisas realizadas para análises de compostos bioativos (cafeína, trigonelina, ácido clorogênico, etc) em grãos de café por CLAE. Entretanto, para fins de comparação, não há relatos descritos na literatura para análises de tais compostos bioativos em água de lavagem da borra de café, como as que foram realizadas neste trabalho.

5.8 Determinação do Teor de Fenólicos Totais e Capacidade Antioxidante (DPPH)

Os resultados do teor de fenólicos totais e da capacidade antioxidante pelo método de DPPH obtidos para as quatro amostras de borra de café liofilizadas estão mostrados na tabela 18.

O teor de fenóis totais realizados para as quatro amostras originárias da água de lavagem das borras de café variou de $6,00 \pm 0,65$ a $7,79 \pm 0,58$ mg GAE/100 mg de amostra. Esses valores obtidos foram superiores aos encontrados por Fernandes et al (2003), que obtiveram uma variação entre 4,31 a 6,18 % para cafés verdes e torrados da espécie *Coffea arabica* L. da região sul de Minas Gerais e foram próximos aos valores (7,54%) encontrados por Vilela (2002) em cafés cereja descascados, porém nenhum deles estudaram a água de lavagem de borra.

A amostra de borra de conilon (C) foi a que demonstrou maior teor de fenólicos totais e capacidade antioxidante. Este fato foi corroborado pela quantificação por CLAE-DAD onde esta amostra apresentou o maior teor de ácido clorogênico ($22,87 \mu\text{g/mL}$).

Tabela 18: Fenólicos totais (mg GAE/100 mg de extrato) e capacidade antioxidante ($\text{CE}_{50} \mu\text{g/mL}$) das amostras liofilizadas.

Amostras	Fenólicos totais (mg GAE/100mg de extrato)	CE_{50} ($\mu\text{g/mL}$)
A1	$7,16 \pm 0,65$	$5,80 \pm 1,12$
A2	$6,47 \pm 0,51$	$6,92 \pm 1,08$
A3	$6,00 \pm 0,47$	$11,14 \pm 1,14$
C	$7,79 \pm 0,58$	$3,45 \pm 0,9$

O ensaio antioxidante usando o método de radicais livres DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil-hidrato) é baseado na transferência de elétrons que produz uma solução violeta em solução alcóolica. A solução alcóolica se torna incolor quando esse radical livre, estável à temperatura ambiente, é reduzido na presença de uma molécula antioxidante, diminuindo assim a absorvância. O DPPH apresenta grande estabilidade como radical e baixa reatividade, para que ocorra a sua redução, é necessário agente redutor forte. O uso do ensaio DPPH fornece uma maneira fácil e rápida de avaliar antioxidantes por espectrofotometria (HUANG; OU; PRIOR, 2005). Apesar de ser um método fácil e simples de realizar existe alguns inconvenientes que limitam a sua aplicação, como por exemplo, o tipo de solvente utilizado para dissolver o radical DPPH•, que tem maior solubilidade em meios orgânicos como etanol e metanol (ARNAO, 2000). Em meios alcoólicos, a doação de um átomo de hidrogênio do próprio álcool (etanol ou metanol), que aumenta a solubilidade e a taxa constante de transferência de hidrogênio para o radical DPPH•, fica mais fácil. Esse método DPPH também tem como inconveniente a influência da luz e do pH do solvente utilizado para dissolver o radical DPPH, portanto todo o processo deve ser realizado no escuro (GÜLÇİN, 2012).

O ensaio com DPPH geralmente é quantificado em termos de porcentagem de inibição do radical livre formado por antioxidantes, e a CE_{50} , concentração de antioxidante necessária para reduzir ou diminuir a concentração inicial do DPPH• em 50%. Na tabela 18, a capacidade antioxidante das amostras liofilizadas está expressa pelo parâmetro CE_{50} .

O menor valor da concentração da amostra necessária para reduzir em 50% o radical DPPH foi referente a amostra C. Sendo esta amostra mais eficiente, pois quanto menor o valor de CE_{50} maior é a capacidade antioxidante dos compostos presentes no extrato. A amostra C é a única das estudadas neste trabalho, que pertence a espécie Conilon. Segundo Balzano e colaboradores, 2020, a espécie 100% robusta foi o que apresentou maior atividade antioxidante em seu trabalho, 1,5µg/mL.

Entre as espécies Arábica, o que apresentou melhor atividade antioxidante foi o A1 (Arábica 100% - Wild Coffe), cultivado em 650 m de altitude, seguido pelo A2 (Arábica 100% - Wild Coffe), cultivado em 1200 m de altitude, ambos da mesma região de Minas Gerais. A amostra que apresentou menor atividade antioxidante, foi o A3 (Arábica 100% - Aviação), da região de São Paulo.

Alguns fatores podem afetar a atividade antioxidante, um deles é processo de torrefação ao qual o café é submetido. De acordo com Nebesny e Budryn (2003), o processo de torra resulta no declínio da capacidade antioxidante inicial. Assim como a eficácia antioxidante está

relacionada diretamente com a concentração de polifenóis. Os resultados obtidos no presente trabalho, são inéditos para água de lavagem da borra de café, e também demonstraram uma boa correlação para a maior concentração de fenólicos totais e a maior a atividade antioxidante da amostra (Tabela 18).

5.9 Preparo das Máscaras *Peel Off*

As máscaras *peel off* precisam apresentar aderência à superfície da pele, e principalmente, um toque agradável para a aceitação do consumidor (MARTINE; CHIVOT; PEYREFITTE, 1995). As máscaras preparadas neste trabalho, nas quais foram incorporadas o óleo de borra de café e o material liofilizado, apresentaram toque agradável, facilidade de espalhamento e remoção da pele, se mostrando ideal para utilização (figura 48).

Um outra característica desejável das máscaras faciais *peel off* é que devem formar filmes no intervalo de 10 a 30 minutos, após a sua aplicação (MARTINE; CHIVOT; PEYREFITTE, 1995); um intervalo de tempo prolongado inviabiliza o seu uso cosmético (WILKINSON; MOORE, 1982).

A avaliação do teor de expansão presente em uma superfície de contato é denominada espalhabilidade. Uma boa espalhabilidade tem como característica facilitar a aplicação e garantir a distribuição uniforme da formulação, pois é essencial para que ocorra melhor penetração do princípio ativo, devido a área de contato exposta, apresentando melhor eficácia do produto. Para avaliar esta espalhabilidade um teste simples foi realizado aplicando a máscara na superfície da mão. A máscara facial apresentou boa espalhabilidade apresentando distribuição regular na pele. As máscaras *peel off* preparadas aqui e aplicadas na pele tiveram tempo de secagem no intervalo de 10 a 20 minutos, podendo assim, ser ideal para a sua utilização cosmética (figura 48).



Figura 48: Teste de aplicação da máscara *peel off*. (a) máscara úmida recém aplicada; (b) máscara seca após 20 minutos; (c) retirada da máscara *peel off*. Fonte: a autora.

Com relação à coloração apresentada pelas películas (máscaras) preparadas, a cor mais intensa foi obtida para as máscaras incorporadas com o óleo extraído com etanol, que se apresentavam mais escuros após a extração. Para as máscaras incorporadas com o material liofilizado, a coloração variou de marrom a preto (figura 48). A coloração não parece ser um fator restritivo para escolha pelo consumidor, já que no mercado existem máscaras de diferentes colorações e com boa aceitação. A textura e o odor também influenciam na aceitação das máscaras pelos consumidores, a textura deve ser agradável ao toque, sem agredir ou irritar a pele, e o odor agradável. A película formada neste trabalho apresentou uma textura levemente áspera, mas ao toque na pele foi agradável, e não causou irritação ou agressão. Apresentou um odor levemente característico de café sendo agradável quando aplicada na pele.

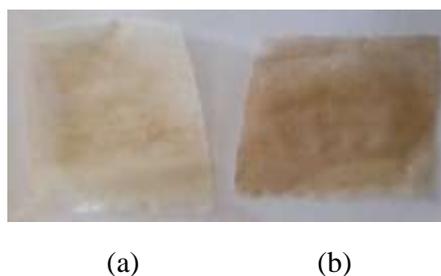


Figura 49: Película da máscara seca incorporada com óleo. (a) Extraído com hexano, (b) extraído com etanol.

5.10. Teste de Inchamento da Película Incorporada com Óleo e o Material Liofilizado de Borra de Café

A capacidade de adsorção dos polímeros como os das máscaras faciais está diretamente ligada à sua habilidade de absorção e retenção de grandes quantidades de água, que pode absorver de 20 % até valores superiores a 100 % de água em relação a sua massa seca. Essa difusão se dá quando a água entra em contato com a película seca e esta penetra nos espaços vazios do hidrogel, hidratando os grupos polares mais hidrofílicos que interagem fracamente com as moléculas de água, fazendo com que os compostos bioativos presentes na máscara sejam liberados para o meio. Essas redes tridimensionais poliméricas tradicionalmente favorecem o encapsulamento e liberação dos compostos bioativos (VARNIER; ARTIFON; PAULINO, 2017).

O grau de inchamento (GI) das amostras de óleo incorporadas à película está representado pela Tabela 20 e Figura 50.

A amostra 100% arábica extraída com hexano sem lavar (A2H) apresentou o maior grau de inchamento, semelhante à amostra conilon também extraída com hexano sem lavar (CH). O PVA é um polímero hidrofílico que contém muitos grupos OH hidrofílicos. Estes grupos podem formar ligações de hidrogênio com moléculas livres de água, facilitando a penetração de água nos espaços vazios entre os cristalitos de PVA. Quando os filmes de PVA são colocados em contato com a água, estas moléculas permeiam rapidamente pela rede polimérica, uma vez que há mais espaço para que as moléculas menores se alojem. No entanto, com o passar do tempo, a taxa de inchamento dos filmes é reduzida até que o momento em que o equilíbrio é alcançado (GONZALEZ; ALVAREZ, 2011).

Tabela 20: Tabela de tempo (minutos) e porcentagem das massas das películas incorporadas com o óleo da borra de café no Teste de Inchamento.

Amostras	Tempo					
	10(min)	20(min)	30(min)	40(min)	50(min)	60(min)
	Porcentagem					
A1E	341,76	348,65	359	369,28	371,59	376,98
A1H	266,68	272,11	276,3	301,29	320,52	337,83
A1EL	390,78	403,56	415,91	421,67	430,89	439,26
A1HL	355,77	354,79	379,64	383,26	387,47	400,00
A2E	430,72	431,69	447,23	461,98	470,93	476,20
A2H	324,42	370,87	393,65	408,51	416,77	435,90
A2EL	263,88	299,67	326,57	339,44	357,02	374,62
A2HL	327,54	345,78	363,72	383,65	387,48	395,27
A3E	377,81	385,97	415,79	437,06	456,26	470,87
A3H	307,43	352,01	362,9	389,98	418,26	415,36
A3EL	349,65	385,26	404,63	428,37	461,52	484,95
A3HL	335,08	367,13	379,11	382,59	396,34	409,04
CE	358,41	376,24	390,39	435,66	455,8	450,49
CH	354,22	386,27	396,78	418,2	441,3	465,79
CEL	232,97	238,85	248,46	255,91	262,31	271,71
CHL	213,15	232,52	243,18	247,84	257,35	278,07

Observando a figura 50 as amostras de borra que foram previamente lavadas com água apresentaram um menor GI frente as amostras não lavadas. Com exceção das amostras 100% arábica (A1, A2 e A3) sem lavar que foram extraídas com o solvente *n*-hexano, que apresentaram um grau de inchamento menor quando comparadas as amostras lavadas extraídas com o mesmo solvente.

O GI está relacionado com a capacidade da película em absorver água, e consequentemente, liberar os compostos bioativos (óleo) para a pele, auxiliando assim, sua hidratação e umectação. O valor adequado para manter a pele hidratada com a aplicação da máscara facial *peel-off*, seria em torno de 300% (OLIVEIRA *et al.*, 2014). As amostras de óleo extraídas tanto com *n*-hexano como com etanol, oriundas da borra de café conilon lavado previamente, não atingiram o valor de GI apropriado para a hidratação da pele (> 300%). O resultado demonstrou que o grau de inchamento acompanhou o perfil de liberação dos compostos bioativos presentes na película, pois quanto mais a água é absorvida pela película, maior é a liberação das substâncias do seu interior.

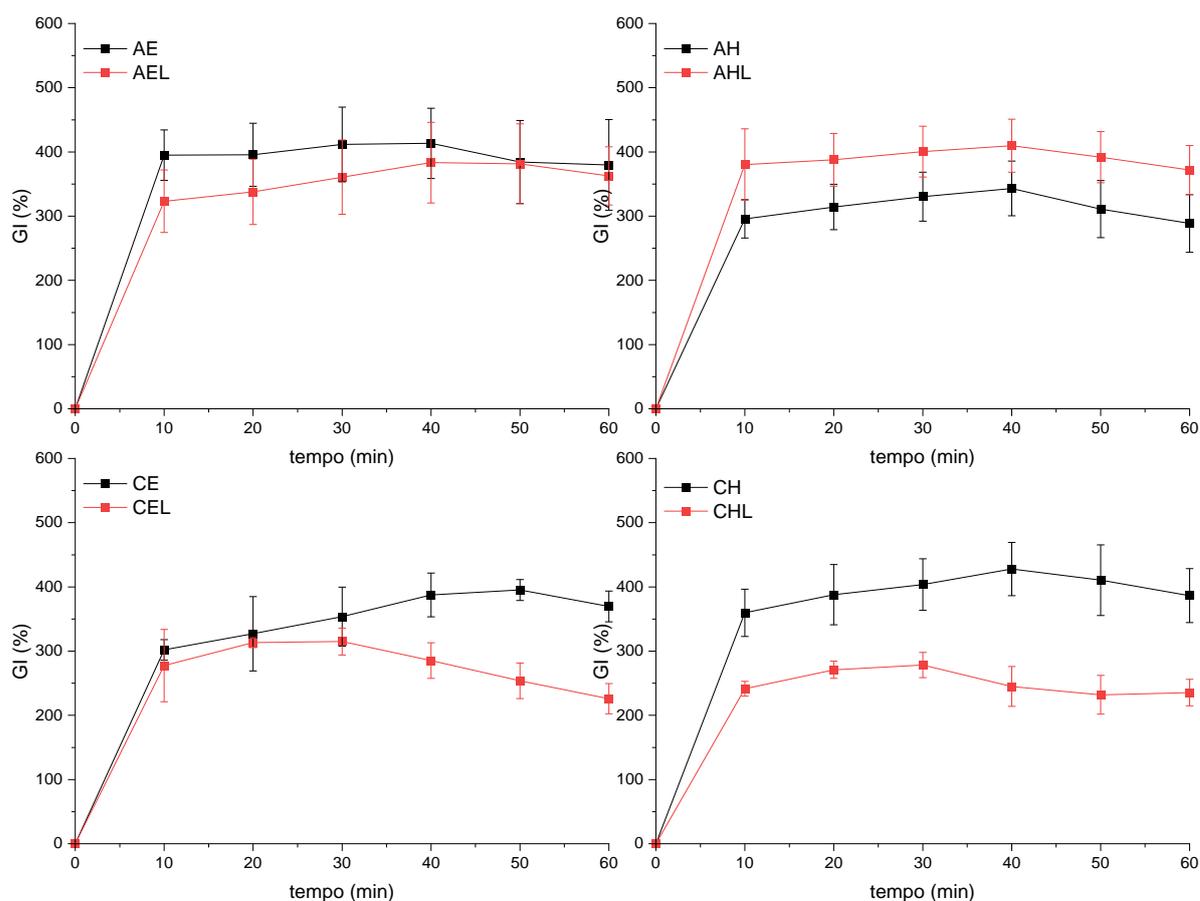


Figura 50: Grau de inchamento das películas com óleo da borra de café, amostras sem lavar (linha preta); amostras lavadas (linha vermelha).

A avaliação da fração gel (FG) indica de forma indireta o grau de reticulação de um polímero, o quanto a película ficou intacta após o teste de inchamento. Na figura 51 as películas incorporadas com óleo extraído com etanol e *n*-hexano da borra de café Conilon, sem lavar, apresentaram maior fração gel e menor perda de massa. Porém, há diminuição da fração gel com a incorporação dos óleos das borras de Conilon lavado com os dois solventes de extração, e da borra de café Arábica não lavado extraída com *n*-hexano. Valores menores de fração gel indicam que os géis (película) são menos rígidos e com alta capacidade de absorção de água. É possível que a adição do óleo da borra de café modifique o arranjo que ocorre no PVA devido ao afastamento das cadeias, diminuindo o entrelaçamento e aumentando a movimentação das mesmas, facilitando a perda de massa (OLIVEIRA, *et al*, 2017).

A incorporação do óleo na película, pode agir como um plastificante, o que diminui a fração gel da amostra de PVA-óleo ocasionando uma maior perda de massa e, facilitando a liberação (MILLER; KOENIG, 2003).

A partir da observação visual, as películas permaneceram com a superfície e sua integridade preservadas, e a presença de turbidez e coloração na solução indicaram a possível presença dos compostos bioativos em suspensão.

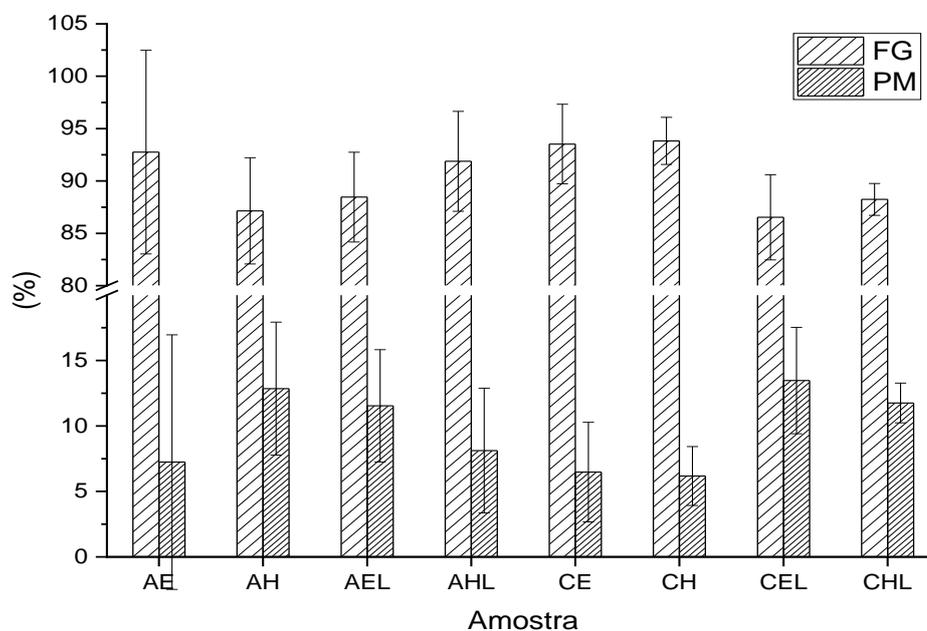


Figura 51: Fração gel (FG) e perda de massa (PM) das películas incorporadas com óleo da borra de café.

O grau de inchamento (GI) das amostras do material liofilizado incorporados à película está representado pela Tabela 21 e Figura 52.

Tabela 21: Tabela de tempo (minutos) e porcentagem das massas das películas incorporados com o material liofilizado no Teste de Inchamento.

Amostras	10(min)	20(min)	30(min)	40(min)	50(min)	60(min)
	Porcentagem					
A1	293,90	299,35	300,88	301,92	305,29	302,40
A2	246,39	281,00	284,83	295,72	298,23	291,01
A3	290,13	323,12	329,08	338,26	341,66	320,40
C	300,16	305,20	317,11	318,95	323,15	314,59

A amostra arábica A3 do material liofilizado apresentou o maior grau de inchamento. O valor de GI apropriado para a hidratação da pele (> 300%), foi atingido pelas películas incorporadas com amostras de material liofilizado 100% arábica Aviação, seguida da amostra 100% conilon, e por último a amostra 100% arábica Wild Coffee, 650 m de altitude, sendo a película incorporada com o material liofilizado 100% arábica 1200 m de altitude Wild Coffee não atingiu o grau de inchamento apropriado.

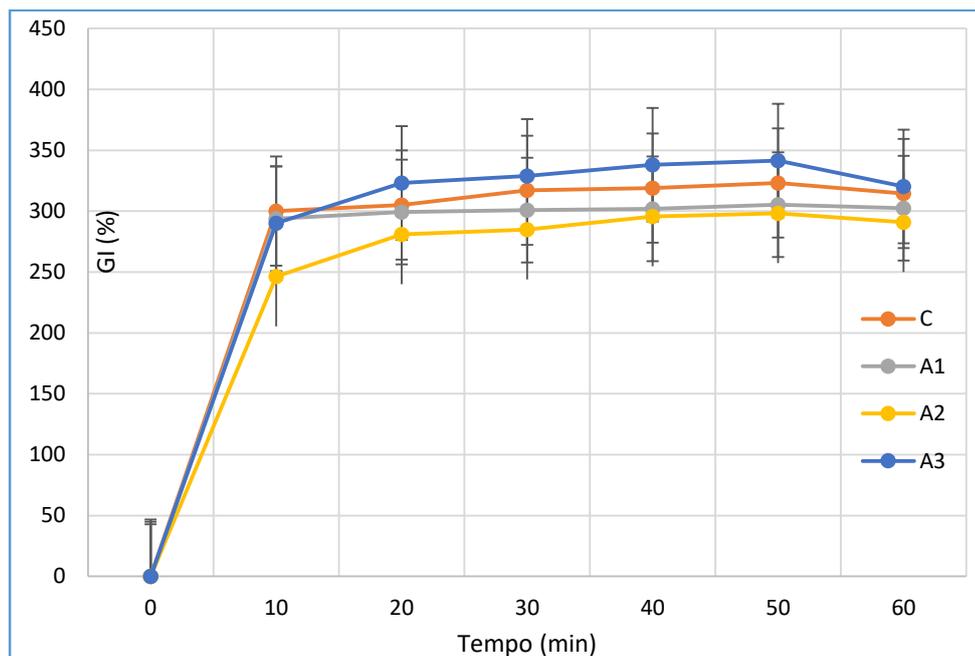


Figura 52: Grau de inchamento das películas com liofilizado da água da borra de café das amostras A1, A2, A3 e C.

A avaliação da fração gel (FG) e a perda de massa (PM) das películas incorporadas com o material liofilizado estão representados na figura 53. Não há variações significativas entre os tipos de borra de café utilizados na fração gel nem na perda de massa. Os menores valores de fração gel foram das películas das amostras de borra de café arábica (A1 e A3) indicando que suas películas absorvem mais água sendo menos rígidas.

Ao final do teste foi possível verificar que as películas mantiveram sua superfície e integridade preservadas, e a sua suspensão final apresentou turbidez e coloração indicando a possível presença de compostos bioativos na mesma.

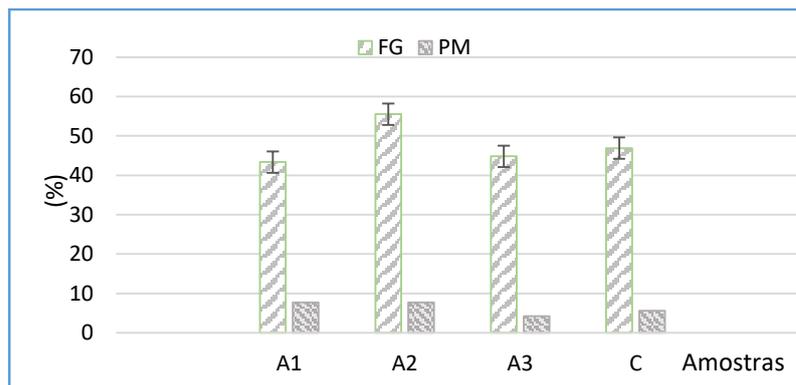


Figura 53: Fração gel (FG) e perda de massa (PM) das películas incorporadas com o material liofilizado da borra de café.

5.11. Teste de Liberação do Óleo Incorporado na Película Por UV

A liberação de compostos bioativos em sistemas poliméricos tem sido intensamente estudados devido às facilidades que estes apresentam como, maior controle da liberação do princípio ativo, redução de doses tóxicas e subterapêuticas, monitoramento dos níveis de fármaco no sitio de aplicação, obtenção de altas concentrações de bioativo no local a ser tratado, direcionamento do princípio ativo a alvos específicos (AZEVEDO, 2005; BRUSCHI *et al.*, 2006). O teste de liberação é uma ferramenta importante para a verificação da adsorção dérmica de substâncias na pele humana.

Para realizar o teste de liberação do óleo incorporado à película, foi construída uma curva de calibração da máscara sem o óleo incorporado (somente PVA+argila+Lanette+H₂O) nos comprimentos de onda 210 e 232 nm, figura 54. Estes comprimentos de onda foram escolhidos pois correspondem aos comprimentos de onda dos principais ácidos graxos presentes no óleo da borra de café, ácido palmítico e ácido linoleico, respectivamente.

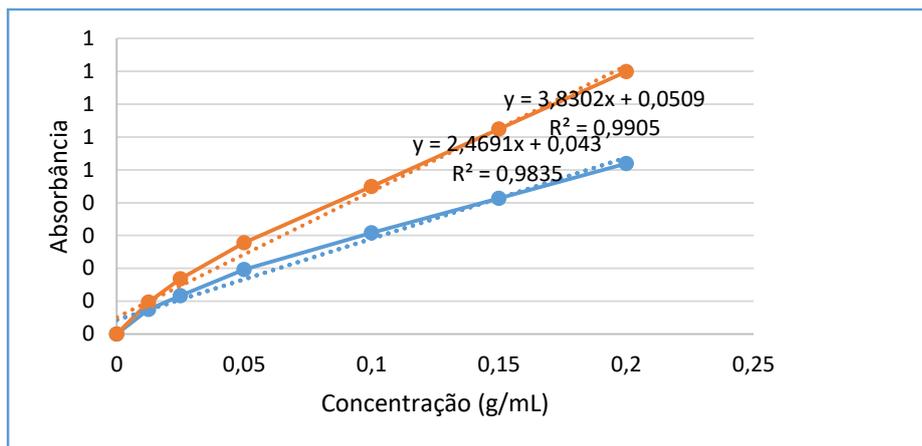


Figura 54: Curva de calibração por concentração a 210 e 232 nm.

Para obter a concentração de óleo liberada da película após o contato com a água foram analisados os seguintes parâmetros: quatro amostras de borra de café (arábica ou conilon), o tipo de solvente (etanol ou *n*-hexano) utilizado na extração do óleo e a lavagem ou não da borra antes da extração do óleo.

No teste de liberação foram feitas análises estatísticas usando o método ANOVA (análise de variância) onde foram utilizados os seguintes parâmetros: Tipo de borra de café (arábica e conilon); tipo de solvente utilizado na extração do óleo (etanol e hexano) e a lavagem prévia da borra antes da extração do óleo (lavado ou não lavado). Para diferenciar esses parâmetros são usados níveis (*p*) para verificar se há diferenças significativas entre os parâmetros escolhidos, para este trabalho o nível de confiança foi de 95%, onde os valores de “*p*” devem estar abaixo de 5% para fazerem parte do nível de confiança, se extrapolarem essa porcentagem não se enquadram no nível de confiança, ou seja não serão parâmetros confiáveis. Foi possível verificar através da figura 55, que o tipo de café interfere significativamente na liberação das substâncias presentes no óleo ($p = 3,76 \times 10^{-11}$). A 232 nm o café Arábica apresentou maior liberação frente ao Conilon. O tipo de solvente usado também influenciou significativamente a liberação ($p = 2,03 \times 10^{-4}$), onde a extração com etanol permitiu maior liberação. A borra de café ter sido lavada previamente antes da extração diminuiu significativamente a liberação das substâncias ($p = 6,62 \times 10^{-10}$). A junção dos parâmetros café arábica não-lavado extraído com etanol foi a condição de maior liberação ($p = 0,04971$).

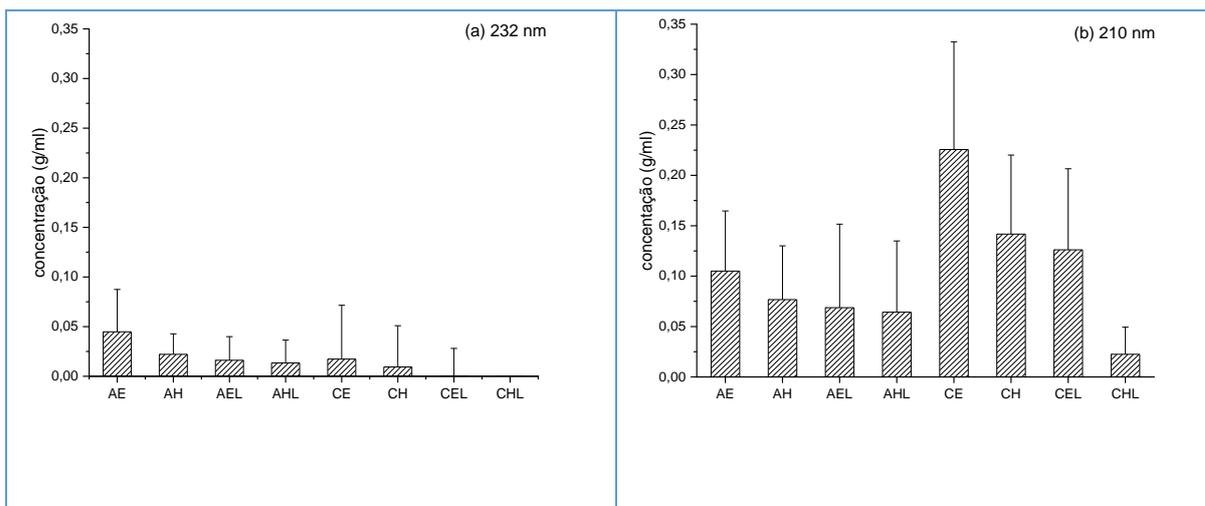


Figura 55: Análise ANOVA, nível de confiança de 95%, cujos parâmetros foram: tipo de café (Arábica e Conilon), tipo de solvente (etanol e hexano), e lavagem (sim e não). (a) 232 nm, (b) 210 nm.

Em 210 nm o tipo de café, o tipo de solvente e a lavagem da borra também interferiram significativamente na liberação das substâncias ativas da óleo. Máscaras contendo o óleo da borra de café Conilon liberaram mais que arábica ($p = 4,61 \times 10^{-8}$), amostras contendo óleo da borra de café extraído com etanol também liberaram significativamente mais que aquelas com extração por hexano ($p = 2,60 \times 10^{-9}$), e borras lavadas previamente com água liberaram menos substâncias bioativas. A combinação entre tipo de café e tipo de solvente foram significativas ($p = 2,22 \times 10^{-5}$), assim como a combinação de tipos de café com borra lavada ou não ($p = 3,35 \times 10^{-6}$). Amostras contendo óleo de borra de café conilon não lavada com extração por etanol liberaram mais ácido graxo.

Embora para o estudo de liberação tenha sido incorporado óleo bruto à película, foi possível verificar através dos três diferentes métodos de transesterificação dos óleos uma maior porcentagem do ácido palmítico obtido em relação aos demais ácidos graxos, para a maioria das amostras usadas. Este resultado foi corroborado no teste de liberação realizado à 210 nm (ácido palmítico) que demonstrou maior liberação do óleo incorporado, enquanto no comprimento de onda de 232 nm (ácido linoleico) a liberação foi bem inferior.

Como o óleo extraído da borra de café é rico em compostos bioativos, bem como apresentam ácidos graxos, a destacar ácido palmítico e linoleico, este material pode ser considerado promissor para ser incorporado em máscaras faciais do tipo *peel off*. Os ácidos graxos, principalmente o ácido linoleico, tem sido usado na prevenção dos efeitos nocivos da radiação ultravioleta (UV) na pele devido à sua propriedade antioxidante, anti-inflamatório, além de ser emoliente e hidratante, melhorando a saúde da pele (RODRIGUES, *et al.* 2017).

5.12. Teste de Liberação do Material Liofilizado, Contendo Cafeína e Ácido Clorogênico, Incorporado na Película

A liberação de um composto ativo de uma rede polimérica ocorre em duas etapas. Primeiro a difusão da água, que penetra na matriz, ocasionando seu inchamento, se difundindo da solução externa para a matriz PVA. Depois a difusão da água ocorre a relaxação da matriz polimérica, ampliando assim suas malhas, permitindo a difusão do composto ativo através da matriz para a solução externa (BUONOCORE *et al.*, 2003).

Para essa cinética de liberação das amostras exige-se a retenção do fármaco na pele, com pequeno ou inexistente fluxo através dela (SHAH; ELKINS; SKELLY, 1992). As amostras analisadas no presente trabalho obtiveram um excelente fluxo de retenção do composto bioativo na solução de cloreto de sódio 0,5%, indicando ser possível a sua aplicação em cosméticos, devido à sua liberação na pele, colaborando para tratamentos da mesma de acordo com as substâncias presentes. Os ácidos clorogênicos possuem propriedades que proporcionam proteção contra radicais livres reduzindo o risco de doenças degenerativas e envelhecimento da pele que estão associadas ao estresse oxidativo (PANUSA, *et al*, 2013). Assim como a cafeína, principal metilxantina recuperada da borra do café, pode ser usada em cosméticos para tratamento da celulite, sendo hidrofílico penetra facilmente na barreira cutânea alcançando a derme onde a lipólise ocorre (HERMANN, *et al*, 2019).

A liberação de compostos bioativos presentes em cosméticos e fármacos ocorre em duas fases, a primeira é chamada de liberação em rajada, seguida da liberação sustentada. A liberação em rajada é assim chamada devido ao efeito de explosão que é caracterizado pela adsorção e fixação dos bioativos na superfície da rede polimérica. A liberação sustentada é caracterizada por uma estabilidade na liberação com o tempo (JANETH, *et al*, 2017).

Na aplicação do material liofilizado originário da água de lavagem das diferentes borras de café à película (máscara facial do tipo *peel off*), o perfil de liberação da cafeína e do ácido clorogênico contido neste liofilizado foi realizado com agitação em duas rotações 50 e 100 rpm. A liberação sustentada permanece estabilizada no tempo de 10 min até 60 min, exceto para as amostras A1 e A3 nas quais não houve liberação.

Na liberação de ácido clorogênico em 50 rpm nas amostras A1 e A3 também não houve liberação (Tabela 22). A amostra A2 tem a sua fase de rajada durante os primeiros 10 minutos, havendo uma oscilação na segunda fase da liberação, não permanecendo estável. A amostra

Conilon teve a sua liberação em rajada até os 30 minutos, e dos 30 aos 60 minutos a liberação foi estável.

Para a cafeína foi observado liberação em todas as amostras. Em 50 rpm a fase de difusão da água ocorre até os 10 minutos, ficando estável até os 60 minutos, com exceção da amostra A2 que tem uma pequena oscilação em 50 minutos.

Alguns fatores podem influenciar na cinética de liberação de compostos bioativos como o tamanho da partícula incorporada à rede polimérica (SAKULKU *et al.*, 2009 e YUAN, *et al.*, 2008), assim como a espessura do filme formado (MASTROMATTEO, *et al.*, 2009). No presente trabalho as películas foram formadas com espessura constante e mesma matriz de polímero, não sendo uma variável significativa para afetar as concentrações de liberação das amostras. Quanto ao tamanho das partículas do material liofilizado, embora aparentemente diferentes (figura 27, página 38), todas foram devidamente maceradas em gral com pistilo na tentativa de mantê-las o mais homogêneas possível.

Somente as amostras A2 e C mostraram liberação para o ácido clorogênico a partir do tempo zero, dobrando sua porcentagem de liberação a partir de 10 minutos. Esse aumento de liberação a partir dos 10 minutos pode ser atribuído à mudança na estrutura da película, que deixa de ser quebradiça devido à difusão da água para o interior da sua matriz polimérica (FERNÁNDEZ-PAN, *et al.*, 2015). A absorção da água aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas e promove a difusão dos compostos bioativos para o meio externo (BENBETTAÏEB *et al.*, 2016).

Tabela 22: Parâmetros cinéticos de liberação do Ácido Clorogênico, em 50 rpm e 100 rpm, para as amostras liofilizadas das borras de café Arábica (A1, A2 e A3) e Conilon (C).

TEMPO			0	10	20	30	40	50	60
A1	50rpm	Conc. ($\mu\text{g/ml}$)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		Fluxo (\sqrt{t})	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		% área	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	100rpm	Conc. ($\mu\text{g/ml}$)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		Fluxo(\sqrt{t})	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		% área	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
A2	50rpm	Conc. ($\mu\text{g/ml}$)	0,34	0,76	0,78	0,75	0,75	0,49	0,68
		Fluxo (\sqrt{t})	19,35	28,92	29,56	29,29	29,56	24,62	28,80
		% área	50,25	112,23	117,30	115,13	117,32	81,49	111,35
	100rpm	Conc. ($\mu\text{g/ml}$)	0,40	0,74	0,76	0,75	0,71	0,70	0,68
		Fluxo(\sqrt{t})	7,63	10,42	10,68	10,72	10,56	10,56	10,53
		% área	58,31	108,67	114,20	114,98	111,54	111,69	110,93
A3	50rpm	Conc. ($\mu\text{g/ml}$)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		Fluxo(\sqrt{t})	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		% área	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	100rpm	Conc. ($\mu\text{g/ml}$)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		Fluxo(\sqrt{t})	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		% área	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C	50rpm	Conc. ($\mu\text{g/ml}$)	0,82	1,57	2,05	1,17	1,13	0,98	0,95
		Fluxo(\sqrt{t})	4,25	5,90	6,77	5,24	5,21	4,94	4,92
		% área	18,10	34,81	45,95	27,54	27,20	24,45	24,27
	100rpm	Conc. ($\mu\text{g/ml}$)	0,55	1,01	0,99	0,95	0,96	0,88	0,88
		Fluxo(\sqrt{t})	3,47	4,73	4,72	4,68	4,76	4,61	4,65
		% área	12,09	22,40	22,33	21,93	22,71	21,30	21,70

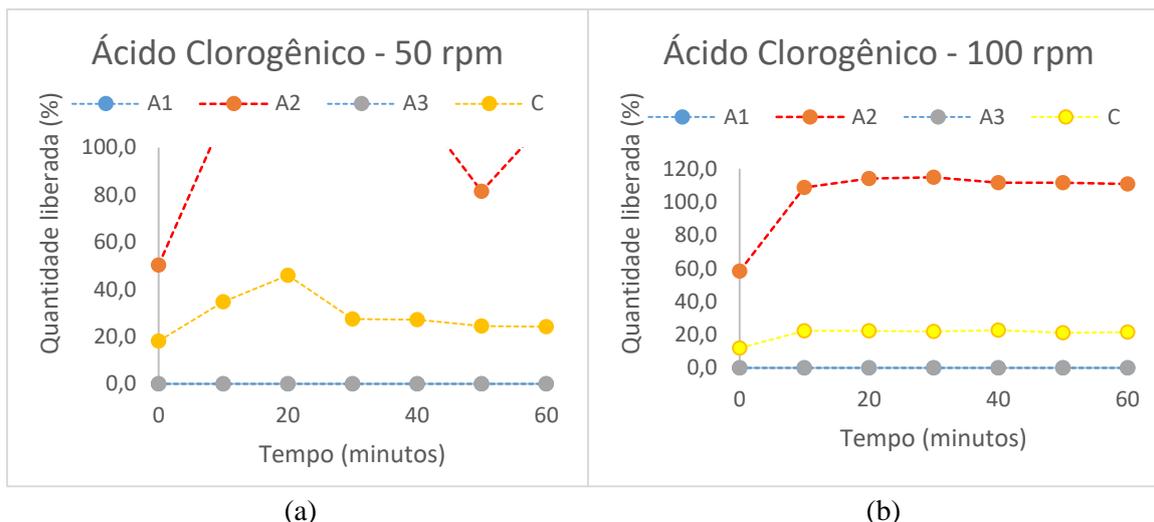


Figura 56: Curva de cinética de liberação do Ácido Clorogênico das amostras liofilizadas das borras de café Arábicas (A1, A2 e A3) e Conilon (C). (a) 50 rpm. (b) 100 rpm.

A película incorporada com a amostra A2 foi a que apresentou a maior taxa de liberação para o ácido clorogênico (50 rpm – 115%, 100 rpm – 114,98%) seguido da película incorporada com o material liofilizado Conilon, 50 rpm – 34,81% e 100 rpm – 22,40%. Nas amostras das películas incorporadas com o material liofilizado das borras de café 100% arábica A1 e A3, não houve liberação de ácido clorogênico em 50 rpm, nem em 100 rpm para as duas amostras (Figura 56).

No intervalo de tempo de 0 a 10 minutos, a liberação praticamente é dobrada, se mantendo praticamente estável nos minutos seguintes, para as duas rotações utilizadas.

Tabela 23: Parâmetros cinéticos de liberação da Cafeína, em 50 rpm e 100 rpm, para as amostras liofilizadas das borras de café Arábica (A1, A2 e A3) e Conilon (C).

TEMPO			0	10	20	30	40	50	60
A1	50rpm	Conc. ($\mu\text{g/ml}$)	1,83	8,61	9,16	8,99	8,41	8,57	7,78
		Fluxo(\sqrt{t})	2,65	5,76	5,99	6,00	5,87	5,97	5,77
		% área	7,04	33,14	35,91	35,98	34,44	35,68	33,31
	100rpm	Conc. ($\mu\text{g/ml}$)	1,83	9,84	9,57	9,49	9,27	8,72	8,57
		Fluxo(\sqrt{t})	2,65	6,15	6,12	6,16	6,15	6,04	6,04
		% área	7,02	37,86	37,56	38,02	37,89	36,50	36,57
A2	50rpm	Conc. ($\mu\text{g/ml}$)	1,66	11,21	14,22	13,96	13,59	10,54	12,10
		Fluxo(\sqrt{t})	3,00	7,78	8,83	8,84	8,81	7,29	8,50
		% área	9,00	60,65	78,11	78,22	77,77	62,77	72,32
	100rpm	Conc. ($\mu\text{g/ml}$)	1,93	10,36	11,19	10,88	10,43	9,85	9,72
		Fluxo(\sqrt{t})	3,23	7,49	7,85	7,82	7,74	7,61	7,63
		% área	10,46	56,10	61,69	61,27	60,00	57,99	58,35
A3	50rpm	Conc. ($\mu\text{g/ml}$)	1,09	8,36	11,04	11,02	10,94	10,61	10,07
		Fluxo(\sqrt{t})	1,80	4,99	5,78	5,83	5,86	5,83	5,75
		% área	3,26	24,94	33,41	34,01	34,43	34,09	33,11
	100rpm	Conc. ($\mu\text{g/ml}$)	1,19	11,05	11,75	11,48	11,13	10,79	10,35
		Fluxo(\sqrt{t})	1,88	5,74	5,97	5,96	5,93	5,90	5,84
		% área	3,55	32,96	35,67	35,57	35,24	34,87	34,21
C	50rpm	Conc. ($\mu\text{g/ml}$)	7,84	35,04	35,86	38,18	35,63	31,64	18,54
		Fluxo(\sqrt{t})	1,98	4,19	4,28	4,45	4,35	4,16	3,33
		% área	3,92	17,60	18,36	19,88	18,99	17,35	11,12
	100rpm	Conc. ($\mu\text{g/ml}$)	2,30	22,78	23,58	22,71	21,84	20,78	20,13
		Fluxo(\sqrt{t})	1,94	6,12	6,29	6,24	6,18	6,10	6,07
		% área	3,79	37,57	39,65	38,99	38,30	37,29	36,89

Na tabela 23 estão os dados da liberação da cafeína onde a amostra A2 também foi a que apresentou a maior taxa de (50 rpm – 78,22, 100 rpm – 61,99), seguida da película incorporada com a amostra conillon liberando 19,88% em 50 rpm e 39,65% em 100 rpm.

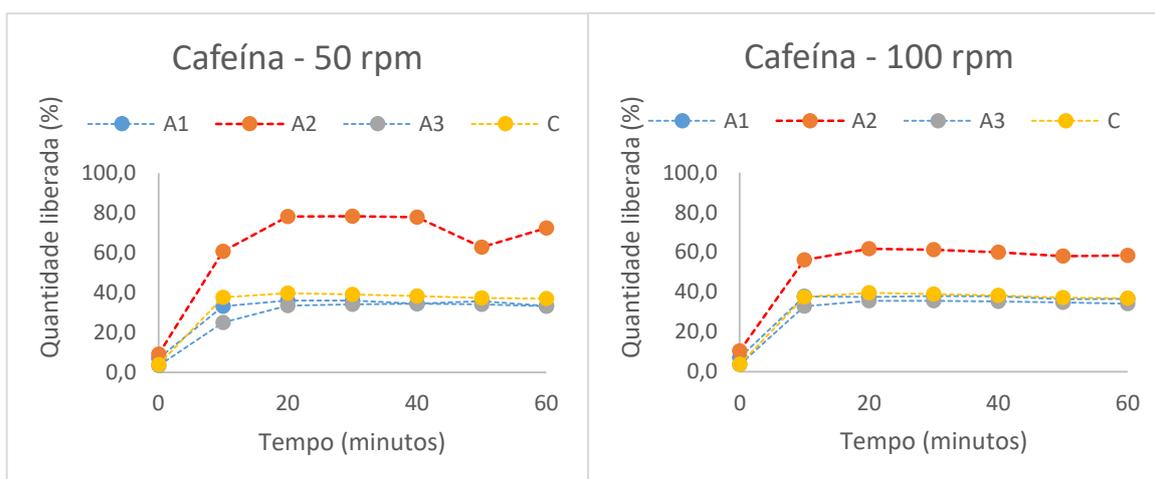


Figura 57: Curva de cinética de liberação da Cafeína das amostras liofilizadas das borras de café Arabicas (A1, A2 e A3) e Conilon (C). (a) 50 rpm. (b) 100 rpm.

Na liberação de cafeína no intervalo de tempo de 0 a 10 minutos, a porcentagem de ativo liberada foi superior a 75%, em todas as amostras, sendo maior ainda essa liberação na rotação de 100 rpm (Figura 57).

As figuras 56 e 57 confirmam que a cinética de liberação da máscara “*peel-off*” em todas as amostras analisadas seguiu a cinética de *pseudo* primeira ordem, já que o composto bioativo é dependente do tempo, sua concentração aumenta com o tempo.

6. CONCLUSÕES

O teor de umidade obtido das amostras pode ser um fator interferente na extração do óleo da borra de café de acordo com o tipo de solvente utilizado.

O óleo da borra de café foi extraído com extrator Soxhlet e após transesterificação gerou 12% de material que consiste, principalmente, dos ácidos palmítico e linoleico, que apresentam potencial de aplicação para a produção de biodiesel. Não houve diferenças significativas no perfil lipídico das amostras, independente do solvente utilizado ser etanol ou *n*-hexano, bem como a espécie originária da borra de café avaliada (*Coffea arabica* e *Coffea canephora*). Apesar do uso de ambos os solventes apresentarem bons rendimentos na formação do óleo, o etanol é considerado uma alternativa mais viável, devido à sua baixa toxicidade e baixo custo, além de ser um solvente obtido pela fermentação de açúcares de origem vegetal (química verde), enquanto o hexano é derivado do petróleo.

Com os resultados obtidos até o momento, foi possível verificar que os três métodos de transesterificações (dois com catálise ácida e uma básica) aplicados ao óleo da borra de café foram eficientes para a formação dos ácidos graxos, porém em termos de custo, toxicidade e maior tempo reacional, o BF₃/MeOH seria o menos indicado.

O uso do óleo obtido da borra de café, bem como dos compostos bioativos (cafeína e ácido clorogênico) oriundos da água de lavagem da borra foram aplicados à máscara tipo “*peel off*”. A aplicação desses materiais à película e o estudo da liberação demonstraram ser considerados potenciais materiais para uso em cosméticos; principalmente pelo potencial antioxidante do ácido clorogênico, e pela presença de ácidos graxos importantes, como ácido linoleico, que auxiliam na proteção de radiação UV na pele.

Cabe destacar que este é o primeiro relato sobre o uso do óleo de borra de café e de compostos bioativos de lavagem da borra, rico em cafeína e ácido clorogênico, aplicados à uma máscara facial. Os resultados obtidos até o momento com a borra de café, seja arábica ou conilon, mostram que tanto o óleo, quanto a cafeína e ácido clorogênico obtidos da água de lavagem, possuem potencial para aplicação em produtos cosméticos, podendo ser utilizados como ativos em máscaras faciais. Entretanto, estudos adicionais serão necessários, incluindo avaliações biológicas *in vitro* e *in vivo*, desenvolvimento de formulações de máscaras faciais, além de análises químicas complementares.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdullah, M.; Koc, A. Oil removal from waste coffee grounds using two-phase solvent extraction enhanced with ultrasonication. *Renewable Energy*. v. 50, p. 965-980, 2013.

Ackman, R. G. Remarks on official methods employing boron trifluoride in the preparation of methyl esters of the fatty acids of fish oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. v. 75, n. 4, p. 541-545, 1998.

ABIC – Associação Brasileira da Indústria de Café. Indicadores de Desempenho da Cafeicultura Brasileira. Disponível em <<http://www.abics.com.br/historico.htm>>. Acesso em: 28 de abril de 2022.

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

Akgün, N., Bulut, H., Cortesi, A., Zordi, N., Kikic, I., Moneghini, M., Procida, G., Solinas, D. Supercritical Fluid Extraction of Fatty Acids From Spent Coffee Grounds. *European Meeting on Supercritical Fluids*. v. 14, p. 218-223, 2014.

Al-Hamamre, Z.; Foerster, S., Hartmann, F., Kröger, M., Kaltschmit, M. Oil extracted from spent coffee grounds as a renewable source for fatty acid methyl ester manufacturing. *Fuel*, v. 96, n. 1, p. 70-76, 2012.

Alves, R. C.; Rodrigues, F.; Nunes, M. A.; Vinha, A. F.; Oliveira, M. B. P. P. State of the art in coffee processing by-products. *Handbook of Coffee Processing By-Products*. 1. ed. Cambridge: Academic Press. p. 1-26, 2017.

Alves Rita C., Casa Susana; Oliveira Beatriz. Health benefits of coffee: myth or reality? *Química Nova*. v.32, n. 8, p. 2169-2180, 2009.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução-RDC nº 31, de 11 de agosto de 2010 - Dispõe sobre a realização dos Estudos de Equivalência Farmacêutica e de Perfil de Dissolução Comparativo. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 12 de agosto de 2010.

AOCS - Sociedade Americana De Químicos De Óleo. *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*. Champaign, 1996.

Arnao, M. B. Some methodological problems in the determination of antioxidant activity using chromogen radicals: a practical case. *Trends in Food Science & Technology*, v. 11, n. 11, p. 419-421, 2000.

Azevedo M. M. M. *Sistemas poliméricos de liberação controlada utilizando micro e nanopartículas encapsulando violaceína: caracterização, atividade biológica, consequências e perspectivas*. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2005.

Baby, A. R.; Zague, V.; Maciel, C. P. M.; Kaneko, T. M.; Consiglieri, V. O.; Velasco, M. R. V. Development of cosmetic mask formulations. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*. v.40, n. 1, p. 159-161, 2004.

Balzano, M., Loizzo, M. R., Tundis, R., Lucci, P., Nunez, O., Fiorini, D., Giardinieri, A., Frega, N. G., Pacetti, D. Spent espresso coffee grounds as a source of anti-proliferative and antioxidant compounds. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. v. 59, p. 102-254, 2020.

Bannon, C. D.; Breen, G. J.; Craske, J. D.; Hai, N. T.; Harper, N. L.; O'rourke, K. L. Analysis of fatty acid methyl esters with high accuracy and reliability. III. Literature review of and investigations into the development of rapid procedures for the methoxide catalysed methanol of fats and oils. *Journal of Chromatography*. v. 247, n. 1, p. 71-89, 1982.

Batista G. L. A. S., Souza, E. S., Almeida, M. M., Albuquerque, C.J., Araujo, M. B. V. E Araújo, H. Wfreitas, S. P., Monteiro, P. L. E Lago, R. C. A. Extração do óleo da borra do café: alternativa para redução dos impactos ambientais. *ENBEQ*. Poço de Fortaleza, CE, 2016.

Belitz, H.-D., Grosch, W., Schieberle, P. *Food Chemistry*: 4. ed. Berlin: Editora Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GMBH & CO. 1113, 2009.

Benbettaieb, N.; Chambin, O.; Assifaoui, A.; Al-Assaf, S.; Karbowiak, T.; Debeaufort, F. Release of coumarin incorporated in films irradiated with chitosan and gelatin. *Food Hydrocolloids*. v. 56, p. 266-276, 2016.

Bickers, D.R., Athar, M. Oxidative Stress in the Pathogenesis of Skin Disease. *The society for investigative dermatology*. v. 3, n. 6, p. 146-148, 2006.

Blinová, L., Sirotiak, M., Bartošová, A., Soldán, M. Review: Utilization of waste from coffee production. *Faculty of Materials Science and Technology*. v. 25, n. 40, p. 91-100, 2017.

Boisgard, A-S, Lamrayah, M., Dzikowski, M., Salmon, D., Kirilov, P., Primard, C., Pirot, F., Fromy, B., Verrier, B. Innovative drug vehicle for local treatment of inflammatory skin diseases: Ex vivo and in vivo screening of five topical formulations containing poly (lactic acid) (PLA) nanoparticles. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics: Official Journal of Arbeitsgemeinschaft fur Pharmazeutische Verfahrenstechnik e.V.* v. 116, p. 51-60, 2017.

Bonato, P.S. Cromatografia gasosa. *Fundamentos de cromatografia*. Campinas: Editora da Unicamp, p. 203-270, 2006.

- Brondz, I. Development of fatty acid analysis by high-performance liquid chromatography, gas chromatography, and related techniques. *Analytica Chimica Acta*. v. 465, n. 1, p. 1-37, 2002.
- Bruschi, M. L.; Panzeri, H.; Freitas, O.; Lara, E. H. G.; Gremião, M. P. D. Sistemas de liberação de fármaco intrabolsa periodontal. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*. v. 2, p- 29-47, 2006.
- Budryn G., Nebesny E., Zyzelewicz D., Oracz J., Miskiewicz K., Rosicka-Kaczmarek J. Influence of roasting conditions on fatty acids and oxidative changes in Robusta coffee oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*. v. 14, n. 9, p. 1052–61, 2012.
- Buonocore, Gg, Del Nobile, Ma, Panizza, A., Bove, S., Battaglia, G., Nicolais, L. Modeling of lysozyme release kinetics from antimicrobial films intended for food packaging applications. *Journal of Food Science*. v. 68, n. 4, p. 1365-1370, 2003.
- Caetano, N. S.; Silva, V. F. M.; Melo, A. C.; Martins, A. A.; Mata, T. M. Spent coffee powder for biodiesel production and other applications. *Clean Techn Environ Policy*. v. 16, n. 7, p. 1423–1430, 2014.
- Campos-Vega, R., Loarca-Pina, G., Vergara, H., & Oomah, B. D. Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. *Trends in Food Science & Technology*. v. 45, p. 24–36, 2015.
- Carrapiso Ai, García C. Development in lipid analysis: some new extraction techniques and in situ transesterification. *Lipids*. v. 35,, n. 11, p. 1167-1177, 2000.
- Carrasco-Cabrera, C. P.; Bell, T. L.; Kertesz, M. A. Caffeine metabolism during cultivation of oyster mushroom (*Pleurotus ostreatus*) with spent coffee grounds. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 103, n. 14, p. 5831–5841, 2019.
- CECAFÉ, Conselho Brasileiro De Exportadores De Café. Disponível em <<https://www.cecafe.com.br/en/about-coffee/exportation/>> Acesso em: janeiro de 2022.
- Charllete, E. Cosmética para farmacêuticos: ciência e tecnologia. *Zaragoza: Acribia*, v. 6, p- 86-88, 1996.
- Coby J. C., Wei-Chien T., Oliver L., Andreas B., Jason P. H. Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes. *Chemical Reviews*. v. 118, n. 2, p. 747-800, 2018.
- Clifford, M. N. The measurement of feruloylquinic acids and caffeoylquinic acids in coffee beans. *Development of the technique and its preliminary application to green coffee beans Process Biochem*. v. 27, p. 73-84, 1975.
- CONAB - Companhia Nacional De Abastecimento. 2020.

Disponível em

<http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1253&ordem=produto&Pagina_objcmsconteudos=5#A_objcmsconteudos>. Acesso em: 16 setembro 2020.

Cordeiro, C. S.; Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel), *Química Nova*. vol. 34, n.3, p. 477-486, 2011.

Couto, R.M., Fernandes, J., Da Silva, M.D.R.G., Simões, P. C.: Supercritical fluid extraction of lipids from spent coffee grounds. *J. Supercrit. Fluids*. v. 51, n. 2, p. 159–166, 2009.

Crisafulli, P., Navarini, L., Silizio, F. Pallavicini. A. Ultrastructural Characterization of Oil Bodies in Different *Coffea* Species. *Tropical Plant Biol.* v. 7, p. 1–12, 2014.

Denaverre, M. G. Face masks. *The chemistry and manufacture of cosmetics*. 2 ed. Orlando: Continental Press, v. 3, p. 421-441, 1975.

Dias, E.C., Borem, F.M., Pereira, R., Guerreiro, M.C. Amino acid profiles in unripe arabica coffee fruits processed wet and dry. *European Food Research and Technology*. v. 234, n. 1, p. 25-32, 2012.

Draelos, Z. D. Cosméticos em dermatologia. Rio de Janeiro: *Revinte*. p. 224-226, 1999.

Durán, C. A. A., Tsukui, A., Santos, F. K. F., Martinez, S. T., Bizzo, H. R., Rezende, C. M. Café: Aspectos Gerais e seu Aproveitamento para além da Bebida. *Revista Virtual Química*. v. 9, n. 1, p. 107-134, 2017.

Efthymiopoulos, I., Hellier, P., Ladommatos, N. Kay, A., Mills-Lampthey, B. Effect of Solvent Extraction Parameters on the Recovery of Oil From Spent Coffee Grounds for Biofuel Production. *Waste Biomass Valor* **10**, 253–264, 2019.

Efthymiopoulos, I., Hellier, P., Ladommatos, N. Kay, A., Mills-Lampthey, B. Integrated strategies for water removal and lipid extraction from coffee industry residues. *Sustainable Energy Technologies and Assessment*. v. 29, p. 26-35, 2016.

EMBRAPA CAFÉ, 2020. Disponível em <<https://www.embrapa.br/cafe/>>. Acesso em: 28 outubro 2020.

Esquivel, P., Jiménez, V. M. Functional properties of coffee and coffee by-products. *Food Research International*. v.46, p. 488–495, 2012.

EUROMONITOR INTERNATIONAL LTD. Tendências do Mercado de Cafés. *Encafé*, 2017.

Fazenda, J. M. R. Tintas e vernizes: ciência e tecnologia. 2 ed. São Paulo: ABRAFATI, v.1, p-665, 1993.

Fernández-Pan, I., Maté, J.I., Gardrat, C., Coma, V. Efeito do peso molecular da quitosana na atividade antimicrobiana e na taxa de liberação de filmes enriquecidos com carvacrol. *Food Hydrocolloids*. v. 51, p. 60-68, 2015.

Fernandes, S. M., Pereira, R. G. F. A., Pinto, N. A. V. D., Nery, F. C. Constituintes químicos e teor de extrato aquosode cafés arábica (*Coffea arabica* L.) e conilon (*Coffeacaneophora* Pierre) torrados. *Ciência Agrotecnologia*. v. 27, n.5 , p. 1076-1081, 2003.

Fluhr J. W., Kao J., Jain M., Ahn S. K., Feingold K. R., Elias P. M. Geração de ácidos graxos livres de fosfolipídios regula a acidificação e integridade do estrato córneo. *Journal of Investigative Dermatology*. v. 117, p. 44-51, 2001.

Gamoudi, S. Srasra, E. Green synthesis and characterization of colored Tunisian clays: Cosmetic applications. *Applied Clay Science*. v. 165, p. 17-21, 2018.

Gonzalez, J., Alvarez, V., The effect of the annealing on the poly (vinyl alcohol) obtained by freezing-thawing. *Thermochimica Acta*. v. 521, p. 184-190, 2011.

Gülçin, İlhami. Atividade antioxidante de constituintes de alimentos: uma visão geral. *Arquivos de toxicologia*. v. 86, n. 3, p. 345-391, 2012.

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

Haile, M.: Valorização integrada de borra de café usada para bio combustíveis. *Biocombustível Res. J*. v. 2, p. 65-69, 2014.

Han-Seong Kim, Kyeong-Jung Kim, Min-Woo Lee, Si-Yeon Lee, Yeon-Hum Yun, Wang-Geun Shim, Soon-Do Yoon. Preparation and release properties of arbutin imprinted inulin/polyvinyl alcohol biomaterials. *International Journal of Biological Macromolecules*. p. 763-770, 2020.

Hartman. L.; Lago, R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Lab. Prac.* v. 22, p. 475-476, 1973.

Hermann, K. A. C.; Magnago, R. F., Bianchet, R. T.; Moecke, E. H. S.; Cubas, A. L. V. Avaliação do Uso da Borra de Café para Utilização em Produtos Cosméticos. *Revista Virtual Química*. v. 11, n. 6, p. 1810-182, 2019.

Hostettmann, H.K.; Queiroz, E.F.; Vieira, P.C. **Princípios ativos de plantas superiores** 2.ed. São Carlos: UFSCar, 2003. 234p.

Hu G. I., Wang X. Zhang L., Qiu M. H. The sources and mechanisms of bioactive ingredients in coffee. *Food Funct.* v. 10, n. 6, p. 3113-3126, 2019.

Huang Dj, Ou Bx, Prior Rl. The chemistry behind antioxidant capacity assays. *J Agric Food Chemistri*. v. 53, p. 1841-1856, 2005.

ICO - International Coffee Organization. (2018). Trade Statistic Tables.

Disponível em: < http://www.ico.org/trade_statistics.asp?section=Statistics>. Acesso em: outubro 2020.

Janeth, C.; Rivas, M.; Tarhini, M.; Badri, W.; Miladi, K.; Greige-Gerges, H.; Agha, Q.; Arturo, S.; Rodríguez, G.; Álvarez, R. Processo de nanoprecipitação: Do encapsulamento à entrega do fármaco. *Int. J. Farmácia*. v. 532, p. 66-81, 2017.

Janissen, B., & Huynh, T. Chemical composition and value-adding applications of coffee industry by-products: A review. *Resource Conservation and Recycling*. v. 128, p. 110–117, 2018.

Jenkins, R.W., Stageman, N.E., Fortune, C.M., Chuck, C.J. Effect of the type of bean, processing, and geographical location on the biodiesel produced from waste coffee grounds. *Energy Fuels*. v. 28, p. 1166–1174, 2014.

Jensen, W. B. A origem do extrator Soxhlet. *J. Chem. Educ.* v. 84, p. 1913, 2007.

Julia-Rodríguez, M. J. Current encapsulation strategies for bioactive oils: From alimentary to pharmaceutical perspectives. *Food Research International*. p. 41-59, 2016.

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

Knothe, G. Structure indices in FA Chemistry. How relevant is the iodine value? *Journal of the American Oil Chemists' Society*. v. 79, n. 9, p. 847–854, 2002.

Kondamudi, N.; Mohapatra, Sk; Misra, M. Grãos de café usados como uma fonte versátil de energia verde. *J. Agric. Química Alimentar*. v. 56, n. 24, p. 11757-11760, 2008.

Lago, R. C. A. Lipídios em grãos de café. *Digital Library of Journals*. v. 19, n. 2, p. 319-340, 2001.

Leite, N. S., Lima, A. P., Araújo-Neto, V., Estevam, C. S., Pantaleão, S. M., Camargo, E. A., Thomazzi, S. M. Avaliação das atividades cicatrizante, anti-inflamatória tópica e antioxidante do extrato etanólico da *Sideroxylon obtusifolium* (quixabeira). *Revista Brasileira de Plantas Medicinai*s. p. 164-170, 2015.

Li, X., Strezov, V., Kan, T.: Análise do potencial de recuperação de energia de produtos de pirólise de borra de café. *J. Anal. Aplic. Pirólise*. v. 110, p. 79-87, 2014.

Liu, C. Z., Zheng, S., Xu, L., Wang F., Guo, C. Extraction of algal oil from the wet biomass of *Botryococcus braunii* by 1,2-dimethoxyethane. *Applied energy*. v. 102, p. 971–974, 2013.

Lóden, M., Andersson, A-C., Lindberg, M. Improvement in skin barrier function in patients with atopic dermatitis after treatment with a moisturizing cream (Canoderm). *British Journal of Dermatology*. p. 264-267, 1999.

Lopez-Galindo, A., Viseras, C., Cerezo, P. Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetics products. *Applied Clay Science*. v. 36, p. 51-63, 2007.

Lotte C., Rougier A., Wilson D. R., Maibach H. I. Relação in vivo entre perda transepidérmica de água e penetração percutânea de alguns compostos orgânicos no homem: efeito do sítio anatômico. *Arch Dermato Res*. v. 279, p. 351-356, 1987.

Luque, C. M. D., García-Ayuso, L. E. Soxhlet extraction of solid materials: An outdated technique with a promising innovative future. *Analytical Chimica Acta*. v. 369, p. 1-10, 1998.

Luthria D. L. Oil extraction and analysis, critical issues and comparative studies. Champaign, Illinois: *AOCS*. 288p. 2004.

M. M. Moharram, O. M. Ftir spectroscopic study of the effect of microwave heating on the transformation of cellulose I into cellulose II during mercerization. *Applied Polymer Science*. v. 107, n. 1, p. 30-36, 2007.

Maria, C.A.B.; Moreira, F.A. Cafeína: revisão sobre métodos de análise. *Quimica Nova*. v. 30, n. 1, p. 99-105, 2007.

Martine, M. C., Chivot, M., Peyrefitte, G. *Cosmetologia*. Barcelona: Masson. p-81-85. 1995.

Mastromatteo, M., Barbuzzi, G., Conte, A., Del Nobile, M. A. Liberação controlada de timol de filme à base de zeína. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. v. 10, n. 2, p. 222–227, 2009.

Matos, L. J. B. L.; Costa, E.; Lima L. P.; Fernandes F. A. N. Estudo comparativo da extração do óleo da borra de café. *Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil*. p. 740-743, 2010.

Mazalli, M.R.; Bragagnolo, N. Validation of two methods for fatty acids analysis in eggs. *Lipids*. v. 42, p. 483–490, 2007.

Metcalfe, L. D., Schmitz, A. A., Pelka, J.R. Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatographic analysis. *Analytical Chemistry*. v. 38, p. 514-515, 1996.

Miller–Chou B. A.; Koenig J. L. A review of polymer dissolution. *Progress in Polymer Science*. v. 28, n. 8, p. 1223-1270, 2003.

Milinsk, M. C., Matsushita, M., Visentainer, J.V., Oliveira, .C.O., De Souza, N.E. Comparative Analysis of Eight Esterification Methods in the Quantitative Determination of Vegetable Oil Fatty Acid Methyl Esters (FAME). *J. Braz. Chem. Soc.* v. 19, n. 8, p. 1475-1483, 2008.

Ministério Da Agricultura, Pecuária E Abastecimento (MAPA). Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/3373537/departamento-do-cafe-do-ministerio-da-agricultura-pecuaria-e-abastecimento---mapa-divulga-informe-estatistico-do-cafe-do-mes-de-outubro>. Acesso em: 15 de outubro de 2021.

Monteiro, M. C., Trugo, L. C. Determinação de compostos bioativos em amostras comerciais de café torrado. *Química Nova.* v. 28, n. 4, p. 637-641, 2005.

Moraes, I. C. Silva, G. G. D.; Carvalho, R. A.; Habitante, A. M. Q. B.; Bergo, P. V. A.; Sobral, P. J. A. Influência do grau de hidrólise do (vinil álcool) nas propriedades físicas de filmes à base de blendas de gelatina e poli (vinil álcool) plastificados com glicerol. *Ciência e Tecnologia de Alimentos.* Campinas , v. 28, n. 3, pág. 738-745, setembro de 2008 .

Morais, A. R.; Borém, F. M.; Ribeiro, D. M.; Pereira, A. G. F. A.; Rosa, S. D. V. F. Quality of coffee submitted to different temperatures, air flow and pre-drying period. *Coffee Science.* v. 1, n. 1, 2006.

Moreira R. F. A.; Trugo, L. C.; Maria, C. A. B. Componentes voláteis do café torrado. Parte II. Compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. *Química Nova.* v. 23, 2000.

Morrison W. R.; Smith, L. M. Preparation of fatty acid methyl esters and dimethylacetals from lipids with boron fluoride--methanol. *J Lipid Res.* v. 5, p. 600-608, 1964.

Mussatto, S. I.; Ballesteros, L. F.; Martins, S.; Teixeira, J. As. Extraction of antioxidant phenolic compounds from spent coffee ground. *Separation and Purification Technology.* v. 83, p. 173–179, 2011.

Mussatto, S. I. Generating Biomedical Polyphenolic Compounds from Spent Coffee or Silverskin. *Coffee in Health and Disease Prevention.* Elsevier. p. 93–106, 2014.

Mussatto, S. I.; Machado, E. M. S.; Martins, S; Teixeira, J. A. Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. *Fodd Bioprocess Technol.* v. 4, p. 661, 2011.

Nasrollahi S.A., Ayatollahi A., Yazdanparast T., Samadi A., Hosseini H., Shamsipour M., Akhlaghi A. A., Yadangi S., Abels C., Firooz A. Comparação de emulsão água em óleo contendo ácido linoleico com água em óleo contendo ureia emulsão de óleo no tratamento da dermatite atópica: um ensaio clínico randomizado. *Clin Cosmet Investig Dermatol.* v. 11, p. 21-28, 2018.

Nebesny, E.; Budryn, G. Antioxidative activity of green and roasted coffee beans as influenced by convection and microwave roasting methods and content of certain compounds. *European Food Research and Technology.* v. 217, p. 157-163, 2003.

Nilforoushzadeh M. A., Amirkhani M. A., Zarrintaj P., Salehi Moghaddam A., Mehrabi T., Alavi S., Mollapour Sisakht M. Skin care and rejuvenation by cosmeceutical facial mask. *Journal Cosmet Dermatol.* v. 17, n. 5, p. 693-702, 2018.

Nolan K.; Marmur E. Moisturizers: Reality and the skin benefits. *Dermatologic Therapy.* v. 25, n. 3, p. 229-233, 2012.

Nomfundo M., Wale A., Mansoor M., Liberty L. M. Effect of moisture content on coffee grounds oil extraction, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects.* v. 40, n. 5, p. 501-509, 2018.

Oliveira, L. S.; Franca, A. S.; Camargos R. R. S.; Ferraz V. P. Coffee oil as a potential feedstock for biodiesel production. *Bioresour Technol.* v. 99, p. 3244–3250, 2007.

Oliveira, L. S.; França, A. S.; Mendonça, J. C. F.; Barros, M. C. Composição aproximada e perfil de ácidos graxos de grãos de café verdes e torrados defeituosos. *LWT Food Sci. Technol.* v. 39, n. 3, p. 235-239, 2006.

Oliveira, R. N.; Rouzé, R.; Quilty, B.; Alves, G. G.; Soares, G. D. A.; Thiré, R. M. S. M.; McGuinness, G. B. Mechanical properties and in vitro characterization of polyvinyl alcohol-nano-silver hydrogel wound dressings. *Interface Focus.* v. 4, n. 1, 2014.

Oliveira R. N.; Da Silva C. M. P.; Moreira A. P. D.; Mendonça R. H. Thiré R. M. D. S. M.; Guinness G.B. “Comparative analysis of PVA hydrogels incorporating two natural antimicrobials: Punica granatum and Arnica montana tinctures,” *J. Applied Polymer Science.* v. 134, n. 41, 2017.

Ortiz, R. W. Pacheco. *Estudo teórico e experimental da extração de café com ciclos de compressão e decompressão hidrostática.* Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

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

Panusa, A.; Zuorro, A.; Lavecchia, R.; Marrosu, G.; Petrucci, R. Recovery of natural antioxidants from spent coffee grounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* v. 61, p. 4162–4168, 2013.

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

Pereira, G. V. D. M.; Neto, D. P. D. C.; Júnior, A. I. M.; Vásquez, Z. S.; Medeiros, A. B. P.; Vandenberghe, L. P. S.; Soccol, C. R. Exploring the impacts of postharvest processing on the aroma formation of coffee beans – a review. *Food Chemistry*. v. 272, 441–452, 2019.

Pierfrancesco-Morganti, M. P. Green Nanotechnology Serving the Bioeconomy: Natural Beauty Masks to Save the Environment. *Cosmetics*. p. 1-17, 2016.

Quadra, G. R.; Paranaíba, J. R.; Vilas-Boas, J., Roland, F.; Amado, A. M.; Barros, N.; Dias, R. J. P.; Cardoso, S. J. A global trend of caffeine consumption over time and related environmental impacts. *Environmental Pollution*. v. 256, p. 113-343, 2020.

Rabasco-Alvarez, A. M.; González Rodríguez M. L. Lipídios em preparações farmacêuticas e cosméticas. *Grasas y Aceites*. v. 51, p. 74-96, 2000.

Ramalakshmi, K.; Rao, L. J. M.; Takano-Ishikawa, Y.; Goto, M. Bioactivities of low-grade green coffee and spent coffee in different in vitro model systems. *Food Chemistry London*. v. 115, n. 1, p. 79-85, 2009.

Ramos, L. P.; Silva, F. R.; Mangrich, A. S.; Cordeiro, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. *Revista Virtual de Química*. v. 3, n. 5, p.385-405, 2011.

Ratnayake W.M.; Hollywood R.; O'grady E.; Stavric B. Lipid content and composition of coffee brews prepared by different methods. *Food Chem Toxicol*. v. 31, n. 4, p- 263-269, 1993.

Rocha. M. V.; De Matos, L. J.; Lima, L. P.; Figueiredo, P. M.; Lucena, I.L.; Fernandes, F. A.; Gonçalves, L. R. Ultrasound-assisted production of biodiesel and ethanol from spent coffee grounds. *Bioresour Technol*. v. 167, p. 343-348, 2014.

Rodrigues, F.; Nunes, M. A.; Alves, R. C.; Oliveira, M. B. P. P. *Em Handbook of Coffee Processing By-Products*. Cambridge. cap. 7, 2017.

Ruiz-Rodriguez, A., Reglero G. Recent trends in the advanced analysis of bioactive fatty acids. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. v. 51, p. 305-326, 2010.

Salgueiro, F. B.; Castro, R. N. Comparação entre a composição química e capacidade antioxidante de diferentes extratos de própolis verde. *Química Nova*. v. 39, n. 10, p. 1192-1199, 2016.

Santos, C. C. A.; Fraga, I. M. Influência do índice de acidez do óleo extraído da bacaba (oenocarpus distichus mart.), na reação de transesterificação via catálise básica para produção de biodiesel. *Revista Química Industrial*. v. 742, p. 16-21, 2014.

Sakulku, U.; Nuchuchua, O.; Uawongyart, N.; Puttipipatkachorn, S.; Soottitantawat, A.; Ruktanonchai, U. Caracterização e atividade repelente de mosquitos de nanoemulsão de óleo de citronela. *International Journal of Pharmaceutics*. v. 372, p. 105–111, 2009.

- Schalka, S.; Bechelli, L.; Camarano, P. B. P.; Abreu, F. F. Uma nova proposta para avaliação de cosmeceutico antioxidante no tratamento da pele afetada pelos efeitos da vida urbana. *Surgical & Cosmetic Dermatology*. v. 8, n. 1, p. 46-54, 2016.
- Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M. Transesterificação de óleos vegetais: uma revisão. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. v. 9, n.3, p. 199-210, 1998.
- Seo, H.S.; Park, B.H. Phenolic compound extraction from spent coffee grounds for antioxidant recovery. *Korean Journal. Chemistry Engineering*. v.36, p. 186–190, 2019.
- Shah, V. P.; Elkins, J.; Skelly, J. P. Relationship between in vivo skin blanching and in vitro release rate for betamethasone valerate creams. *Journal of pharmaceutical sciences*. v. 81, p. 104–106, 1992.
- Shang, Y. F.; Xu, J. L.; Lee, W. J.; Um, B. H. Antioxidative polyphenolics obtained from spent coffee grounds by pressurized liquid extraction. *South African Journal of Botany*. v. 109, p. 75–80, 2016.
- Shantha, N. C. E Napolitano, G. E. Gas Chromatography of fatty acids. *Journal of Chromatography A*. v. 30, p. 37-51, 1992.
- Silva, M. A.; Nebra, S. A.; Machado, M. J.; Sanchez, C. G. The use of Biomass Residues in the Brazilian Soluble Coffee Industry. *Biomass and Bioenergy*. v.14, p. 457-467, 1998.
- Silvia-Surini, A. A. Formulation of an anti-wrinkle hydrogel face mask containing ethanol extract of noni fruit (*Morinda citrifolia l*) for use as a nutracosmeceutical product. *International Journal of Applied Pharmaceutics*. p. 74-76, 2017.
- Soares, L.; Moris, V.; Yamaji, F.; Faulstich P. J. Utilização de Resíduos de Borra de Café e Serragem na Moldagem de Briquetes e Avaliação de Propriedades. *Revista Matéria*. v. 20, p. 550-560, 2015.
- Sousa, Jonas Rogério de Melo. Extração de composto fenólicos da casca do café por diferentes métodos. 2018. 25 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Patos de Minas, 2018.
- Speer, K.; Kölling-Speer, I. The lipid fraction of the coffee bean. *Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal*. v. 18, p. 201-216, 1993.
- Sulieman, A. E. R. M.; El-Makhzangy, A.; Ramadan, M.F. Desempenho anti-radicalar e características físico-químicas de óleos vegetais na fritura de batatas fritas: Um estudo comparativo preliminar. *Journal of Food Lipids*. v. 13, p. 259–276, 2006.

Terigar B. G.; Balasubramanian S.; Lima M.; Boldor D. Transesterification of soybean and rice bran oil with ethanol in a continuous flow microwave assisted system: yields, quality and reaction kinetics. *Energia e combustíveis*. v. 24, p. 6609-6615, 2010.

Turatti, J. M. *Extração e Caracterização de óleo de Café*. II Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, 2001.

Van-Gerpen, J. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*. v. 86, p. 1097-1107, 2005.

Varnier K., Artifon S. E. S., Paulino A. T. *Cinética de intumescimento de hidrogéis magnéticos constituídos de polissacarídeos*. 27º Seminário de iniciação científica Universidade do Estado de Santa Catarina, 2017.

Vega, R. C.; Medrano, M. A. C.; Bilbao, M. D. D. C. Spent coffee (*Coffea arabica* L.) grounds promote satiety and attenuate energy intake: A pilot study. *Journal of Food Biochemical*. v. 44, p. 6, 2020.

Vegro C. L. R., Carvalho, F. C. Disponibilidade e utilização de resíduos gerados no processamento agroindustrial do café, Secretaria de Agricultura e Abastecimento. *Instituto de Economia Agrícola* (IEA), 1994.

Velasco M.V.R.; Vieira R.P.; Fernandes A.R.; Dario M.F.; Pinto C.A.S.O.; Pedriali C. A.; Kaneko T. M.; Baby A. R. Short-term clinical of peel-off facial mask moisturizers. *International Journal of Cosmetic Science*. v. 36, p. 355-360, 2014.

Vidal, H. M. *Composição lipídica e a qualidade de bebida do café (Coffea arabica L.) durante o armazenamento*. Universidade Federal de Viçosa, 2001.

Vilela, T.C. *Qualidade de café despulpado, desmucilado, descascado e natural, durante o processode secagem*. Universidade Federal de Lavras, Lavras, 66p, 2002.

Visconti, M. J.; Haidari W.; Feldman S. R. Uso terapêutico da cafeína em dermatologia: uma revisão de literatura. *Journal of Dermatology and Dermatologic Surgery*, v. 24, p. 18-24, 2020.

Walter, A. P. J.; Eaves, P. H. Extração aquosa de acetona de caroço de algodão. *Jornal American Oil Químico Social*. v.44, p. 460-464, 1964.

Wilkinson, J. B.; Moore, R. J. *Face packs and masks. Harry's cosmetology*. 7 ed. Londo: Longman Group. p. 276-284, 1982.

Xie, W.; Peng, H.; Chen, L. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General*. v. 300, p. 67-74, 2016.

Yashin, A.; Yashin, Y.; Xia, X.; Nemzer, B. Chromatographic Methods for Coffee Analysis: A Review. *Journal of Food Research*; v.6, n.4; p.60-82, 2017

Yorulmaz, A. Coffee and Skin: What do We Know About it?. *Turkiye Klinikleri Dermatoloji*. v. 29, p. 31-35, 2019.

Yuan, Y., Gao, Y., Zhao, J.; Mao, L. Caracterização e avaliação da estabilidade de nanoemulsões de β -caroteno preparadas por homogeneização a alta pressão sob várias condições emulsificantes. *Food Research International*. v. 41, p. 61-68, 2008.

Yongliang, C.; Chunya, W.; Junwen, Z.; Shizhe, L.; Yongjun, X.; Qize, Z.; Hulin, J.; Nan, W.; Wenbo, L.; Shuwen, C.; Bo, W.; Yingying, Z.; Jun, Z.

Electrospun polyetherimide electret nonwoven for bi-functional smart face mask. *Nano Energy*. v. 34, p. 562-569, 2017.

Zanella, E.; Donaduzzi, R. *Obtenção de ésteres metílicos a partir da borra de café*. Universidade Tecnológica do Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

Zhang Zs, Li D, Zhang, Li X. Efeito do aquecimento na composição de ácidos graxos e produtos de oxidação do óleo de linhaça. *Asian Journal of Chemistry*. v. 25, p.10082– 10086, 2013.

Zhu, X.; Svendsen, C.; Jaepelt, K. B.; Moughan, P. J. Rutherford, S. M. A comparison of selected methods for determining eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid in cereal-based foods. *Food Chemistry*. v. 125, p. 1320–1327, 2011.

Zyzelewicz D.; Budryn G.; Krysiak W.; Oracz J.; Nebesny E.; Bojczuk

M. Influência das condições de torra na composição de ácidos graxos e mudanças oxidativas da manteiga de cacau extraída do grão de cacau da variedade Forastero cultivada em Togo. *Food Research International*. v. 63, p. 328–343, 2014.

ANEXO

A - Massas dos óleos transesterificados (%m/m)

Borra de café	Solventes	Massa de óleo transesterificado (%m/m)
A1	Etanol	0,10±0,02
	Hexano	0,06±0,02
A1L	Etanol	0,03±0,01
	Hexano	0,03±0,03
A2	Etanol	0,05±0,02
	Hexano	0,06±0,05
A2L	Etanol	0,04±0,04
	Hexano	0,04±0,02
A3	Etanol	0,03±0,04
	Hexano	0,05±0,04
A3L	Etanol	0,08±0,02
	Hexano	0,09±0,06
C	Etanol	0,07±0,05
	Hexano	0,08±0,03
CL	Etanol	0,05±0,03
	Hexano	0,02±0,03