



Proposta de Desenvolvimento de Bioprocesso Integrado para a Valorização da Borra de Café

Patricia Morgado Vaz

Monografia em Engenharia de Bioprocessos

Orientadores

**Prof. Isabelli Dias Bassin,
D.Sc.**

**Prof. Ivaldo Itabaiana Jr,
D.Sc.**

Dezembro de 2019

PROPOSTA DE DESENVOLVIMENTO DE BIOPROCESSO INTEGRADO PARA A VALORIZAÇÃO DA BORRA DE CAFÉ

Patricia Morgado Vaz

Monografia em Engenharia de Bioprocessos submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia de Bioprocessos.

Aprovado por:

Amaro Gomes Barreto Jr., D.Sc.

Rodrigo Pires do Nascimento, D.Sc.

Regiane Késsias de Sousa Lira, Esp.

Orientado por:

Profa. Isabelli Dias Bassin, D.Sc.

Prof. Ivaldo Itabaiana Júnior, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Dezembro de 2019

Ficha Catalográfica

Vaz, Patricia Morgado.

Proposta de Desenvolvimento de Bioprocesso Integrado para a Valorização da Borra de Café/Patricia Morgado Vaz. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2019.

xi, 62 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2019.

Orientadores: Isabelli Dias Bassin e Ivaldo Itabaiana Jr.

1. Cafeína. 2. Borra de café. 3. Lactato de etila. 4. Monografia. (Graduação –

UFRJ/EQ). 5. Isabelli Dias Bassin e Ivaldo Itabaiana Jr. I. Proposta de

Desenvolvimento de Bioprocesso Integrado para a Valorização da Borra de Café.

“Não é o crítico que importa; nem aquele que aponta onde foi que o homem tropeçou ou como o autor das façanhas poderia ter feito melhor. O crédito pertence ao homem que está por inteiro na arena da vida, cujo rosto está manchado de poeira, suor e sangue; que luta bravamente; que erra, que decepciona, porque não há esforço sem erros e decepções; mas que, na verdade, se empenha em seus feitos; que conhece o entusiasmo, as grandes paixões; que se entrega a uma causa digna; que, na melhor das hipóteses, conhece no final o triunfo da grande conquista e que, na pior, se fracassar, ao menos fracassa ousando grandemente.”

Theodore Roosevelt

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Fátima e Luiz, por todos os ensinamentos e apoio ao longo de toda a minha vida. Agradeço por não medirem esforços para prover o melhor para mim. Aos meus avós, Marcelina e Manoel, e à minha tia avó, Maria, por terem preenchido minha infância e adolescência com amor e cuidado. Aonde quer que estejam, espero que estejam orgulhosos. Essa conquista é para todos vocês, que sempre me incentivaram a buscar meus sonhos.

À minha melhor amiga e segunda mãe, Beatriz, que durante toda a minha vida sempre foi minha maior conselheira, e ao meu primo irmão, Guilherme. Agradeço também todos os demais parentes da minha família, que sempre torceram por mim.

Ao meu companheiro de vida, João, por tudo que estamos construindo juntos. Você tem sido meu maior apoiador e minha melhor companhia. Obrigada por tanto amor, alegrias e suporte nos últimos anos. Sei que ainda compartilharemos muitos momentos incríveis nos anos que estão por vir.

Às minhas amigas do colégio, Mahane, Isabella e Duda, por todos esses anos de amizade. Vocês sempre me deram forças inimagináveis e incontáveis risadas. Obrigada por todos os momentos. Aos meus amigos de vida do BQF, vocês têm sido companhias incríveis nos últimos anos. Obrigada por todos os momentos de descontração.

Aos meus amigos do Chuarre, em especial a Rayra, Giovana, Camila e Juliana, que fizeram da faculdade grandes momentos de parceria e risadas em meio a todo o esforço. Agradeço também aos meus amigos da Legado Consultoria Júnior por todo o apoio e aprendizado durante o tempo em que estive lá.

Agradeço a todos com quem tive oportunidade de trabalhar durante meu estágio na Arlanxeo. Vocês contribuíram muito para o meu desenvolvimento profissional e pessoal. Agradeço também aos meus atuais colegas de trabalho da Eleva Educação. Em meio a rotina pesada de trabalho, vocês tornam tudo mais leve. Obrigada pela confiança e por todos os ensinamentos.

Por fim, gostaria de agradecer aos meus orientadores, Isabelli e Ivaldo, por todo empenho e paciência e aprendizados na orientação dessa monografia.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia de Bioprocessos.

PROPOSTA DE DESENVOLVIMENTO DE BIOPROCESSO INTEGRADO PARA A VALORIZAÇÃO DA BORRA DE CAFÉ

Patricia Morgado Vaz

Dezembro, 2019

Orientadores: Prof. Isabelli Dias Bassin, D. Sc.

Prof. Ivaldo Itabaiana Jr, D. Sc.

A borra de café destaca-se entre um dos principais resíduos da indústria cefeeira. Ela é um sólido que, dependendo do processo de extração realizada no grão, pode apresentar composição bastante heterogênea. De acordo com a literatura, a grande maioria desses compostos podem ser reaproveitados. Dentre os mais diversos compostos, a borra possui apreciável quantidade de cafeína, o psicoestimulante mais consumido do mundo. Devido às suas propriedades, sua obtenção é de interesse principalmente das indústrias de alimentos e farmacêutica. Por isso, diversas estratégias para a extração de cafeína já foram abordadas na literatura. Dentre elas, a extração da cafeína com uso de lactato de etila vem ganhando destaque, por ser um solvente bio-renovável, porém com rendimentos similares aos solventes derivados desse petróleo. Nesse sentido, o objetivo do presente trabalho é propor um processo ambientalmente amigável para a obtenção da cafeína da borra do café, com a utilização do lactato de etila como solvente do processo. Além disso, buscou-se integrar esse processo a uma proposta de biorrefinaria presente na literatura, visando reaproveitar ao máximo os componentes valiosos presentes da borra de café, que anteriormente seriam descartados e poderão ser transformados em produtos de alto valor agregado.

ÍNDICE

1. Introdução.....	1
2. Objetivos	3
2.1. Objetivo geral	3
2.2. Objetivos específicos	3
3. Revisão bibliográfica.....	4
3.1. A Cultura do Café	4
3.2. Contexto Histórico – A História do Café pelo Mundo	6
3.3. O Café no Brasil	8
3.4. A Produção de Café	10
3.4.1. Plantio e Colheita	10
3.4.2. Processamento	11
3.4.3. Secagem.....	13
3.4.4. Beneficiamento	14
3.4.5. Armazenamento	14
3.5. Constituintes Químicos do Grão Cru	14
3.6. A Torra do Café	17
3.7. Tipos de Preparo do Café	18
3.8. Resíduos da Produção de Café.....	20
4. A Borra do Café	23
4.1. Panorama Geral	23
4.2. Caracterização.....	23
4.3. Aplicações	26

4.4.	A Cafeína	30
5.	Métodos de Extração.....	33
5.1.	Extração por Solventes	33
5.2.	Extração Assistida por Ultrassom	34
5.3.	Extração por Fluido Supercrítico	35
5.4.	Extração por Solvente Bio-Renovável.....	40
6.	Proposta de Aplicação da Cafeína Obtida da Borra do Café.....	44
6.1.	Obtenção de Lactato de Etila	44
6.2.	Obtenção de Ácido Lático	48
6.3.	Proposta de Processo Integrado.....	49
7.	Conclusões e Sugestões	52
7.1.	Considerações Finais.....	52
7.2.	Sugestões para Trabalhos Futuros	52
8.	Bibliografia	54

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Diferença entre os grãos torrados de café arábica e robusta.....	4
Figura 2 - Morfologia do fruto maduro de café.....	5
Figura 3 - Consumo regional de café.	7
Figura 4 - Principais países produtores de café.....	8
Figura 5 - Principais Produtos Exportados.....	10
Figura 6 - Frutos do café.	11
Figura 7 - Aparência do café após a torrefação.....	11
Figura 8 - Fluxograma do processamento pós-colheita do café.....	13
Figura 9 - Estruturas químicas dos ácidos cafeico (A), quínico (B), ferúlico (C) e p-cumárico (D).	16
Figura 10 - Estrutura química do cafestol livre (A) e esterificado (B), caveol livre (C) e esterificado (D).....	16
Figura 11 - Diferentes colorações dos grãos de café de acordo com o tempo de torra (A – Torra média e B – Torra escura).	17
Figura 12 - Composição do grão de café arábica após a torrefação.	18
Figura 13 - Diferentes equipamentos utilizados no preparo do café (A-Equipamento utilizado no preparo de café expresso; B-Cafeteira italiana; C-Coador de pano; D-Coador de Papel; E-Prensa Francesa).	19
Figura 14 - Etapas de preparação de café com o uso da prensa francesa.	20
Figura 15 - Principais resíduos gerados nas etapas de processamento pós-colheita.....	21
Figura 16 - Perfil de açúcares (A) e ácidos graxos (B) presentes na borra do café.....	25
Figura 17- A borra do café no contexto da economia circular.	26
Figura 18 - Proposta de biorrefinaria para recuperação da borra de café.....	29
Figura 19 – Estrutura química da cafeína (A) e da adenosina (B).	31
Figura 20 - - Sistema utilizado na extração assistida por ultrassom.....	35

Figura 21 - Sistema para extração de cafeína por CO ₂ supercrítico.	37
Figura 22 - Etapas da produção de café descafeinado.....	39
Figura 23 - Separação da cafeína.	40
Figura 24 - Estrutura química do lactato de etila.	41
Figura 25 - Aparelhagem para extração de cafeína com lactato de etila como solvente.....	42
Figura 26 - - Reação de esterificação para formação de lactato de etila.	45
Figura 27 - Representação esquemática da produção de lactato de etila usando um reator acoplado a uma unidade de membrana de pervaporação e seguido por: a) unidade de pervaporação; b) duas colunas de destilação.....	46
Figura 28 - Representação esquemática de uma unidade de destilação reativa.	47
Figura 29 - Bioconversão de lactato de etila.	47
Figura 30 - Processo integrado de obtenção de cafeína a partir da borra do café.	50
Figura 31- Proposta de biorrefinaria integrada com extração de cafeína por lactato de etila.	51

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química aproximada dos grãos crus de Coffea arabica L. e C. canephora var. Robusta.....	15
Tabela 2 – Composição química aproximada dos principais resíduos do processamento pós-colheita.....	21
Tabela 3 – Composição química aproximada da borra de café.....	24
Tabela 4 - Resultados obtidos na extração de cafeína com uso de CO ₂ supercrítico.	37

1. Introdução

O café é um gênero agrícola renomado do qual é preparada uma bebida bastante apreciada, sendo a segunda bebida mais popular no mundo, perdendo apenas para a água, e a segunda *commodity* com maior valor de mercado, atrás somente do petróleo e seus derivados (GIROTTO et al., 2017).

Esse produto, originado da Etiópia, teve suas primeiras plantações no Brasil em meados do século XVIII, chegando pela cidade de Belém, introduzido pelo Sargento Melo Palheta. Devido às condições climáticas, o cultivo de café se espalhou rapidamente por todo o país, passando por estados como o Maranhão, Bahia, Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Minas Gerais, tendo sua produção inicialmente voltada para o mercado doméstico (MARTINS, 2008). Atualmente, o Brasil é o maior produtor, exportador e segundo maior consumidor de café do mundo.

A produção e o processamento do café geram uma quantidade significativa de resíduos em todos os estágios, que, se não manejados corretamente, podem ser prejudiciais ao meio ambiente (MATA et al., 2018).

A borra é o resíduo resultante após a preparação do café seja doméstica ou industrialmente. Com o crescimento da produção e consumo de café, conseqüentemente a quantidade de borra gerada também vem aumentando. Aproximadamente 5 milhões toneladas de borra de café são geradas todos os anos como um resíduo sólido municipal (PARK et al., 2016).

Por ser um resíduo com alto potencial de aproveitamento, diversos métodos para reaproveitamento da borra de café têm sido estudados, com o objetivo de não somente minimizar os impactos ambientais causados pelo seu despejo inadequado, como também de obtenção de produtos com alto valor agregado. Alguns dos estudos já realizados envolvem a produção de biocombustíveis (CAETANO et al., 2014) ou a obtenção de compostos com propriedades antioxidantes para uso na indústria de cosméticos, alimentos ou farmacêutica (YOO et al., 2018).

Observou-se, no entanto, a ausência de estudos sobre a obtenção de cafeína da borra do café em um processo integrado com outros resíduos com valor agregado. A cafeína é o psicoestimulante mais utilizado do mundo, afetando diversas estruturas fisiológicas como a resistência física, humor, o sono e a dor (TAVARES & SAKATA, 2012). Diversos medicamentos e alimentos funcionais buscam aproveitar as vantagens dessa molécula.

Na literatura estão presentes diversos estudos sobre formas de extração de cafeína. Entre eles, destaca-se o uso do lactato de etila como biossolvente, que vem atraindo bastante atenção nos últimos anos por ser obtido de biomassa renovável e apresentar alta eficácia de extração (PEREIRA et al., 2011).

Esse trabalho, portanto, teve como objetivo analisar os métodos existentes na literatura para a extração de cafeína e propor um processo integrado para a obtenção desse composto a partir da borra do café, buscando a valorização desse resíduo agroindustrial. A integração teve como objetivo unir uma proposta de extração de cafeína da borra de café com a utilização de um biossolvente e incluir esse processo em uma proposta de biorrefinaria encontrada na literatura.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

O objetivo do presente trabalho é traçar um panorama acerca da borra do café e propor um processo integrado de aproveitamento para a recuperação de cafeína.

2.2. Objetivos específicos

- Fazer um levantamento bibliográfico sobre a borra do café e as aplicações já estudadas para os componentes desse resíduo.
- Estudar as propriedades da cafeína e abordar os métodos de extração já existentes para esse composto.
- Propor um processo integrado para extração de cafeína a partir da borra do café, buscando a valorização desse resíduo.

3. Revisão bibliográfica

3.1. A Cultura do Café

O café é uma bebida mundialmente apreciada, tanto pelo seu efeito estimulante quanto pelas suas características organolépticas. A planta oriunda da África pertence ao gênero *Coffea* e à família *Rubiaceae*. Dentre as diversas espécies existentes, as principais do ponto de vista agroeconômico são a *Coffea arabica* (café arábica) e a *Coffea canephora*, cujas principais variedades são a conilon e a robusta (HALAL, 2008). A conilon é a variedade de *Coffea canephora* mais presente no Brasil, mas ambas possuem características físicas bem semelhantes.

As duas espécies têm um processo similar de germinação, levando de 3 a 4 anos para florescerem e darem frutos. As plantações de café robusta são mais fáceis de crescer por serem mais resistentes a insetos e tolerantes a mudanças climáticas (SOUZA et al., 2004). Devido a essas características, o nome “robusta” é o mais utilizado mundialmente para designar a espécie *Coffea canephora*. Estas crescem principalmente na África e na Indonésia, sendo o Vietnã o principal produtor. Já as plantações de arábica costumam gerar menor quantidade de frutos por planta e se concentram principalmente nas Américas Central e do Sul (RAMALHO et al., 2009). Como pode ser observado na Figura 1, existem semelhanças entre os grãos de *Coffea arabica* e o de *Coffea canephora*, porém o primeiro é mais alongado e possui a coloração mais escura do que o segundo.

Figura 1 - Diferença entre os grãos torrados de café arábica e robusta.



Fonte: York (2017).

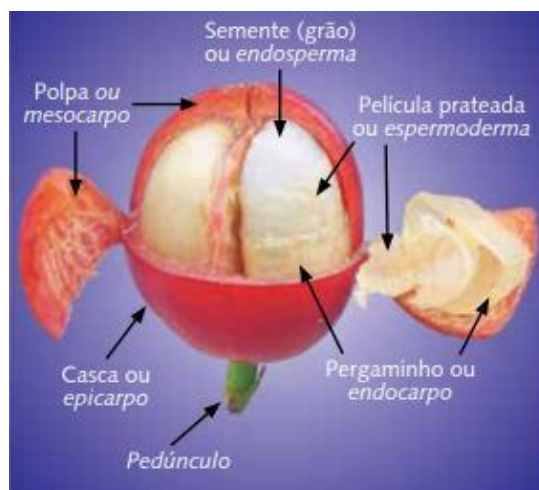
O grão de café robusta (ou conilon) é mais amargo, enquanto o de café arábica possui um equilíbrio entre sabores adocicados e ácidos, sendo comumente o preferido dos consumidores. O

conteúdo de açúcares no segundo é quase o dobro do que no primeiro, e contém 60% a mais de lipídeos. Normalmente, faz-se a mistura (*blend*) entre os cafés robusta e arábica, com o objetivo de aproveitar o potencial sensorial de cada café, combinando-os de tal forma que enriqueçam sensorialmente os sabores e aromas do produto final (RIBEIRO et al., 2014).

O sabor e aroma do café são complexos, resultantes da presença combinada de vários constituintes químicos voláteis e não voláteis, entre eles ácidos, aldeídos, cetonas, açúcares, proteínas, aminoácidos, ácidos graxos e compostos fenólicos (SARRAZIN et al., 2000). Além disso, a forma de realização da colheita, o beneficiamento do grão, o armazenamento, a torrefação e a moagem vão influenciar a qualidade do café.

Os grãos do café são formados pelo epicarpo (casca), mesocarpo (polpa), espemoderma (película prateada), endocarpo (pergaminho) e endosperma (grão), como pode ser visto na Figura 2. O mesocarpo externo, denominado polpa, representa cerca de 29% do peso seco do fruto inteiro, sendo composto em média por 76% de água, 10% de proteína, 2% de fibras, 8% de cinzas e 4% de extrato livre de nitrogênio (HALAL, 2008). Entre a polpa e o pergaminho também existe uma camada viscosa rica em açúcares chamada mucilagem.

Figura 2 - Morfologia do fruto maduro de café.



Fonte: Mesquita et al. (2016).

3.2. Contexto Histórico – A História do Café pelo Mundo

A história do café iniciou-se nas regiões altas da Etiópia, no continente africano. De acordo com uma das lendas mais aceitas, registrada em manuscritos do Iêmen no ano de 575 d.C., um pastor chamado Kaldi teria notado que suas cabras ficavam agitadas e com energia após ingerir os frutos amarelo-avermelhados de um arbusto, que viria a ser o cafeeiro (VERARDI, 2015).

Os etíopes se alimentavam, segundo Martins (2008), de sua polpa doce, por vezes macerada ou misturada em banha, e produziam um suco que, quando fermentado, se transformava em bebida alcoólica. As folhas eram aproveitadas para o preparo de chá ou simplesmente mastigadas.

A África foi o território de origem, porém os registros indicam que a península arábica foi o território inicial de domínio das técnicas de plantio e preparação. A partir do ano 1000 d.C. é que passou a ser descrita a infusão do fruto (mergulhado em água fervente para obter dele outra substância), com cerejas (frutos maduros) fervidas em água. Nessa época, o consumo começou a se propagar entre monges, pois a bebida os auxiliava nas rezas e vigílias noturnas. No século XIV, com a torrefação, a bebida adquiriu finalmente a forma e o gosto conhecidos atualmente (MARTINS, 2008).

A palavra “café” provém da designação para força em árabe, chamada *kahwah* ou *cahue*. O uso medicinal dessa planta na época impulsionou sua popularização entre as arábias. As plantações foram ampliadas e a região de Moka, no Iêmen, se destacou pela exportação de grandes volumes desse bem (REVISTA CAFEICULTURA, 2006).

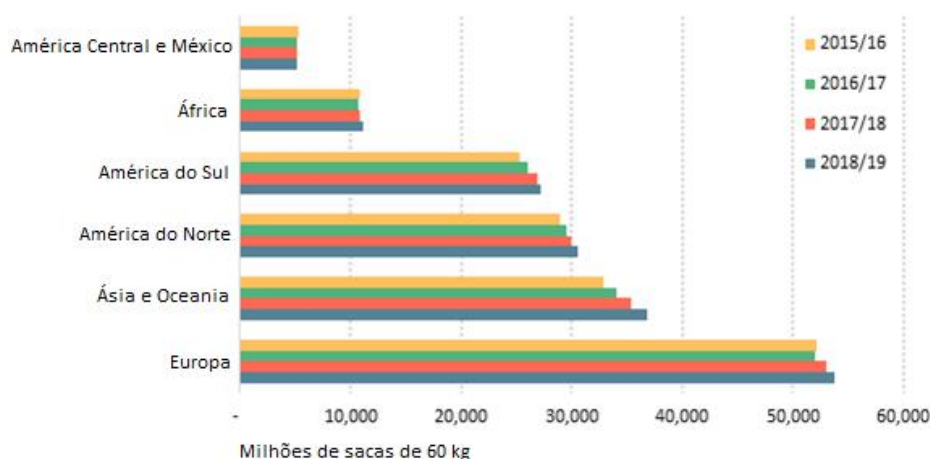
Da Arábia, o café chegou primeiramente ao Egito e, posteriormente, à Turquia. Em Constantinopla foi aberta a primeira cafeteria do mundo, no ano de 1475, marcando a apreciação em grande escala da bebida. Cada vez mais foram surgindo cafeterias luxuosas pelo Oriente, e nessa época passou-se a adicionar açúcar a bebida (VERARDI, 2015).

O café só teria alcançado o continente europeu em 1615, por meio de comerciantes italianos que o buscavam nos países árabes. Durante o século XVIII, os cafés franceses e ingleses passaram a fazer parte do cenário cotidiano europeu e se tornaram espaços de convívio social. Paris possuía,

em 1720, cerca de 280 estabelecimentos, chegando a 900 cafeterias no final do século anteriormente citado (SOARES, 2015).

Atualmente, o café é um produto com amplo e ainda crescente consumo mundial. Segundo dados da OIC (Organização Internacional do Café) para a safra de 2018/2019 (julho de 2018 a junho de 2019), o consumo global alcançou o total de 164,82 milhões de sacas de 60 kg, com um crescimento de 2,1% em relação ao ano anterior. Como mostra o gráfico da Figura 3, o continente Europeu destaca-se como maior consumidor mundial de café. Entretanto, o Brasil é o segundo país que mais consome café, com 21 milhões de sacas por ano, atrás apenas dos Estados Unidos (ABIC, 2019).

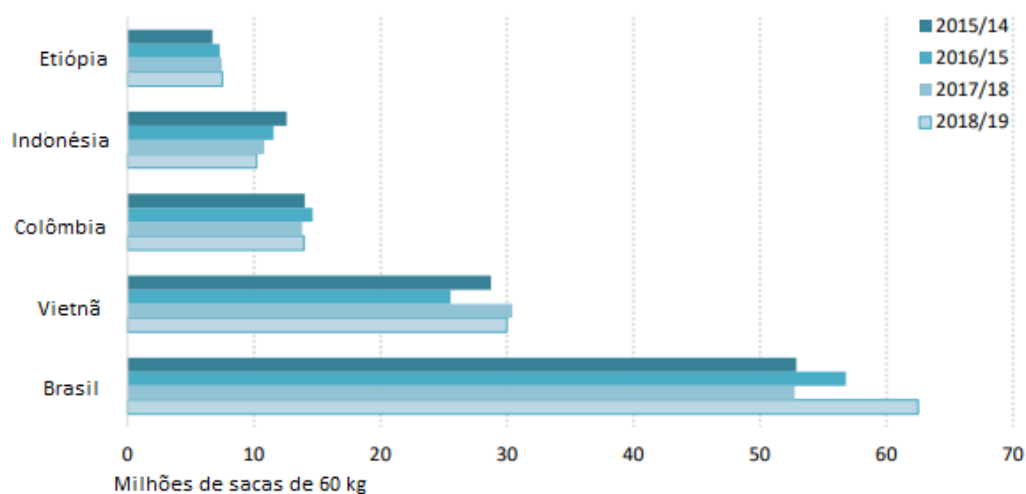
Figura 3 - Consumo regional de café.



Fonte: OIC (2019).

No ano cafeeiro de 2018/2019, foram produzidas 167,47 milhões de sacas, com 104,01 milhões de sacas de café arábica e 63,5 milhões de sacas de café robusta. O Brasil se destaca como maior produtor de café do mundo, seguido pelo Vietnã, Colômbia, Indonésia e Etiópia, respectivamente (Figura 4). Com uma taxa de crescimento anual projetada em 2,5%, o consumo mundial de café deverá ter alta de 39% até 2030 (OIC, 2019).

Figura 4 - Principais países produtores de café.



Fonte: OIC (2019).

3.3. O Café no Brasil

A introdução do café no Brasil data de 1727 e é atribuída ao Sargento Francisco de Melo Palheta. As mudas vieram da Guiana Francesa e as primeiras plantações foram feitas em Belém do Pará, seguindo posteriormente para a Região Nordeste, com destaque para o Maranhão, onde o grão se aclimatou razoavelmente (MARTINS, 2008).

Entre 1760 e 1762, as primeiras sementes chegaram ao Rio de Janeiro, onde encontraram solo e clima ideais para o seu crescimento, principalmente nas regiões de maior altitude. Com o passar dos anos, as plantações foram se expandindo para a Baixada Fluminense e vale do Rio Paraíba, chegando até São Paulo (VERARDI, 2015). A cafeicultura beneficiou-se da estrutura latifundiária escravista brasileira, com uma monocultura voltada para exportação, justamente na época em que o café ganhava popularidade na Europa (PINTO, 2019).

Com a transferência da Corte Real Portuguesa para o Rio de Janeiro, capital do país na época, a expansão cafeeira ganhou ainda mais força, com o impulso econômico que ganharam comerciantes e fazendeiros. Dessa forma, o café conseguiu ser, durante o século XIX e início do XX, o principal produto de exportação da economia brasileira, garantindo o capital para a sustentação do Império e da República Velha (FERNANDES, 2019).

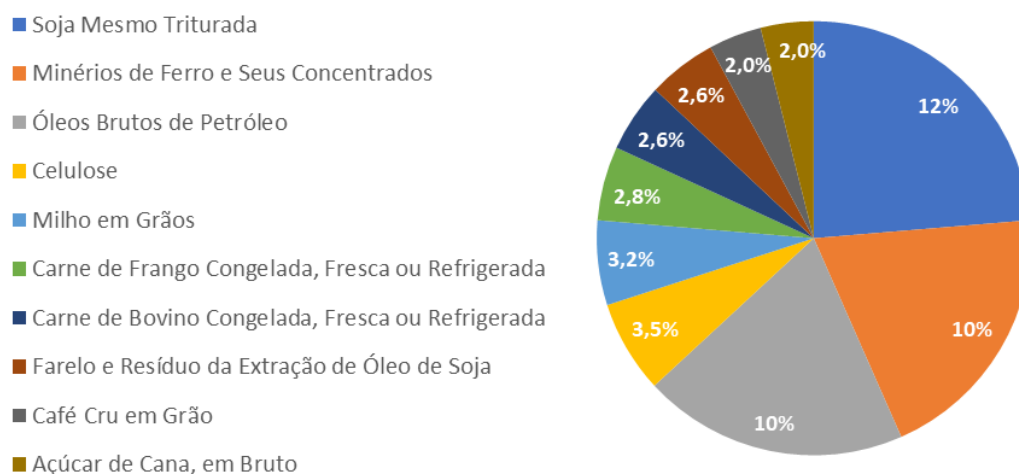
O café se consolidou, ao longo dos anos, como um dos principais produtos do agronegócio brasileiro. De acordo com dados do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento de 2017, é responsável por gerar mais de 8 milhões de empregos no país em toda a sua cadeia produtiva, incluindo: 1) fornecedores de insumos, 2) produtores rurais, 3) cooperativas, 4) corretores, 5) indústria de torra e moagem, 6) indústria de café solúvel, 7) exportadores, 8) atacadistas, 9) varejistas e 10) comércio interno, compreendidos em 3 ramos principais, produção de grãos, indústrias de torrefação e moagem, e indústrias produtoras de café solúvel (DURÁN et al., 2017).

Os maiores produtores são os estados de Minas Gerais e Espírito Santo, que juntos somam 75% da produção brasileira. Além desses, a produção está espalhada por vários outros estados do Brasil, entre eles São Paulo, Bahia, Rondônia, Paraná, Rio de Janeiro, Goiás, Mato Grosso, Amazonas e Pará. Segundo um levantamento feito pela Conab em 2019, a produção estimada de café arábica no Brasil para o ano de 2019 é de 34,47 milhões de sacas e 14,52 milhões para o café conilon com uma área destinada equivalente a 2,13 milhões de hectares (CONAB, 2019).

Atualmente, o Brasil é o maior exportador de café do mundo. Os principais consumidores são Estados Unidos, Alemanha, Itália e Japão. De acordo com dados divulgados em julho de 2019 pelo Cecafé (Conselho dos Exportadores de Café do Brasil), o Brasil exportou 41,1 milhões de sacas de café na safra 2018/2019, obtendo um crescimento de 35% em relação à safra anterior. Esse valor correspondeu a 67% da produção nacional do período (CECAFÉ, 2019).

O café tem grande destaque entre as *commodities* brasileiras de exportação. Dados de 2019 do Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços apontam o café entre os 10 principais produtos de exportação brasileira, como mostrado no gráfico da Figura 5. Entre janeiro e outubro de 2019, ele já foi responsável pela arrecadação de US\$ 3,7 bilhões com sua venda para outros países, o que corresponde a 2% do total arrecadado com exportações (MDIC, 2019).

Figura 5 - Principais Produtos Exportados.



Fonte: Adaptado de MDIC (2019).

3.4. A Produção de Café

Visto que o café é cultivado em diferentes climas e solos espalhados pelo país, diversos tipos de grãos são produzidos, capazes de atender às diferentes demandas dos mercados nacional e internacional (MAPA, 2017). Tal cultura tem sido uma fonte primordial de receita para diversos municípios, além da cafeicultura ter papel de destaque na criação de postos de trabalho.

3.4.1. Plantio e Colheita

Para garantir a qualidade necessária do café, alguns cuidados essenciais devem ser tomados desde o plantio do grão. Como por exemplo: atentar-se para o espaçamento entre as mudas, a exposição, o preparo dos sulcos, a densidade do plantio, o tamanho das covas, a adubação do solo, a irrigação e a podagem. A colheita dos grãos geralmente ocorre entre abril e setembro, tendo início quando menos de 10% dos frutos estiverem verdes (MESQUITA et al., 2016). A Figura 6 mostra as diferenças entre as cerejas (frutos avermelhados) e os frutos ainda não maduros (amarelados). Em comparação, a Figura 7 mostra a aparência do grão do café após a torrefação. As técnicas utilizadas para essa etapa inicial podem ser a colheita manual, a mecânica, a mecânica seletiva ou a derriça.

Figura 6 - Frutos do café.



Fonte: Maluf & Filho (2011).

Figura 7 - Aparência do café após a torrefação.



Fonte: Wilson (2017).

3.4.2. Processamento

Os frutos podem passar por duas vias de processamentos pós colheita diferentes: a via seca ou a via úmida. Esses processos irão influenciar o teor de carboidratos, lipídeos, proteínas, minerais e metabólitos secundários presentes nos grãos crus. Diversos resíduos sólidos são gerados durante essas etapas, podendo ser fontes de matérias-primas para outras indústrias, como de alimentos, farmacêutica, cosmética, de geração de energia, entre outras (DURÁN et al., 2017).

3.4.2.1. Via úmida

Na via úmida, logo após a colheita, os frutos são separados pelos seus diversos estágios de maturação enquanto são lavados. Os frutos de café cereja passam, por meio de equipamentos de desintegração em contato direto com a água, por uma etapa de remoção mecânica da casca. Em seguida, os grãos seguirão para a remoção do mesocarpo, que pode ocorrer por fermentação controlada ou mecanicamente (DURÁN et al., 2017).

Nesse processo, a via úmida pode ser dividida em 2 vias, dependendo do produto desejado, e pode produzir os seguintes tipos de café: cereja descascado (CD) ou o café cereja descascado – desmucilado (mecanicamente), ambos pela via semiúmida, ou o café cereja descascado - despulpado (por fermentação), obtido pela via úmida clássica. (DURÁN et al., 2017). Por fim, a secagem pode ocorrer tanto em terrenos abertos como em secadores mecânicos.

Este tipo de preparo permite a otimização do uso dos terreiros, secadores e unidade de armazenamento, devido à redução de volume e do tempo para completar a seca (MESQUITA et al., 2016).

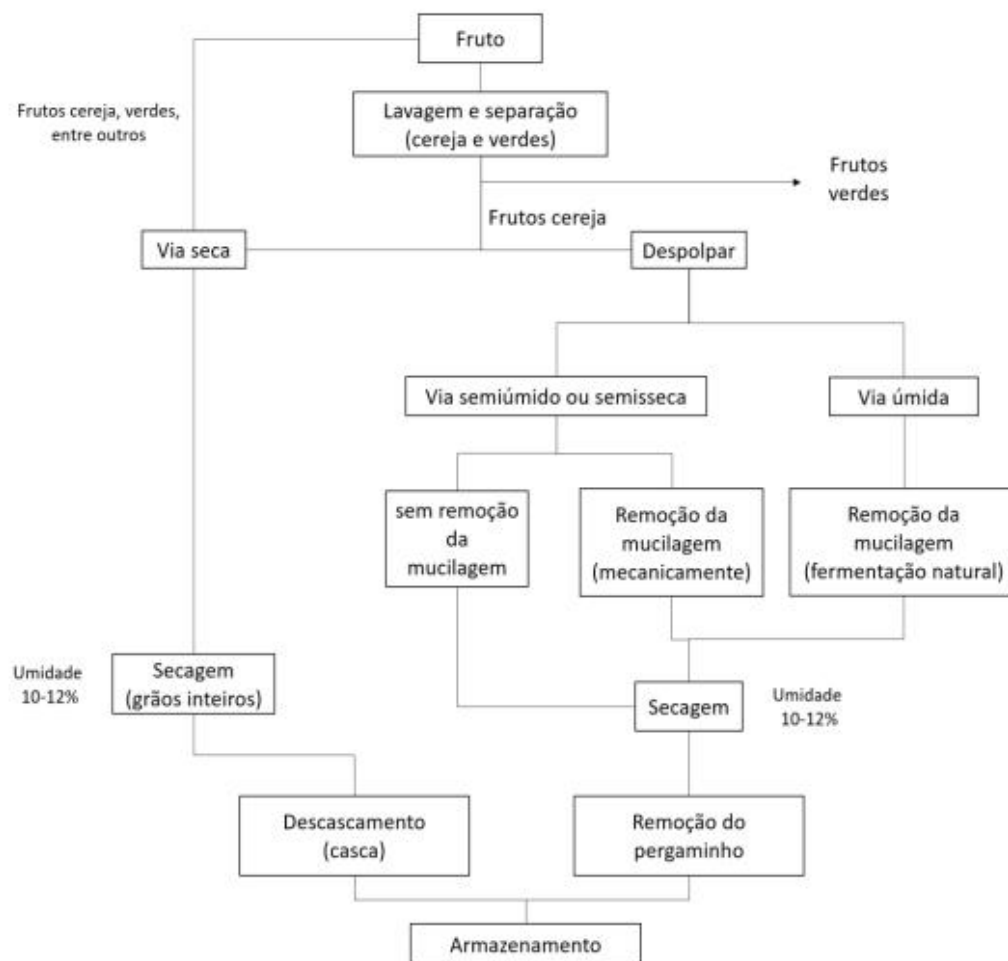
3.4.2.2. Via seca

A via seca costuma ser bastante empregada em regiões com grande incidência solar. Por isso, é o sistema de preparo mais utilizado no Brasil. Nele, os frutos são mantidos com sua constituição integral (casca, pergaminho, mucilagem e grãos). Esta via de processamento é conhecida por produzir cafés a partir de diferentes graus de maturação dos frutos, sem se preocupar com a separação durante a lavagem. O café, recém colhido, segue uma etapa de pré-secagem em terreiros e posteriormente secagem em secadores mecânicos (MESQUITA et al., 2016).

Nesse tipo de processamento originam-se os cafés denominados como: coco, de terreiro ou natural. O café natural está sujeito a sofrer alterações de qualidade do grão e da bebida devido ao prolongado período de secagem associado aos fatores climáticos. Quando bem preparado, o “café natural” pode produzir um produto de excelente qualidade, com corpo e aroma marcantes (FONSECA et al., 2014).

A Figura 8 mostra as duas vias principais de processamento (e a variação da via úmida) descritas acima. Após o processamento pela via de escolha, os grãos seguem para uma etapa de secagem. Como pode ser observado, diferentemente do que ocorre na via úmida, o descascamento, na via seca, ocorre somente após a secagem, enquanto que essa etapa é a de início da via úmida.

Figura 8 - Fluxograma do processamento pós-colheita do café.



Fonte: Durán et al. (2017).

3.4.3. Secagem

O processo de secagem é uma das etapas mais delicadas na pós-colheita devido a diversos fatores que podem danificar os grãos e causar alterações químicas, que interferem na qualidade de bebida. Ela pode ser realizada em dois sistemas: secagem natural, realizada em terreiros e

secagem artificial, onde há a utilização de secadores mecânicos com uso de ventilação natural ou forçada (FONSECA et al., 2014).

Na secagem em terreiros é recomendável que, quanto mais úmido estiver o café, menor deve ser a espessura da camada, para acelerar a remoção da água. Na secagem em secadores, deve-se ficar atento à temperatura do ar de secagem e da massa de café, que devem ser ajustadas de acordo com tipo de café e com o estado de maturação dos frutos. A temperatura da fornalha deve ser de, no máximo, 60° C e a da massa do café de, no máximo, 45° C (FONSECA et al., 2014).

3.4.4. Beneficiamento

O beneficiamento é considerado uma etapa de melhoria da qualidade do café. Nela ocorre a remoção das cascas e a separação dos grãos por diferenças físicas. Ele deve ocorrer o mais próximo possível da comercialização, de forma a serem conservadas as características originais do produto (SILVA et al., 2015).

Primeiramente ocorre a limpeza, que é realizada com um conjunto de peneiras com diferentes tamanhos de furos para remoção de impurezas. Em seguida, a casca é separada do grão pela própria máquina de beneficiamento. Por fim, é feita a classificação do café, onde máquinas com peneiras e/ou ventilação separam os grãos por tamanho e densidade (SILVA et al., 2015).

3.4.5. Armazenamento

O armazenamento é uma etapa fundamental para a manutenção das características naturais do grão. O ambiente deve estar sempre fresco e limpo, evitar o excesso de umidade e cuidados com insetos e animais. Um fato importante e que ocorre com frequência é o branqueamento dos grãos, um indicativo de má armazenagem. Esse fato é caracterizado pela perda de cor dos grãos e, conseqüentemente, a queda da qualidade de bebida. Alguns fatores de grande influência são a umidade, a temperatura e o tempo de estocagem (FONSECA et al., 2014).

3.5. Constituintes Químicos do Grão Cru

A composição química do café cru sofre influência de diversos fatores, entre eles a variedade genética da espécie, as condições de plantio como altitude, temperatura e umidade e as técnicas

de processamento pós-colheita (DURÁN et al., 2017). A tabela 1 mostra as diferenças na composição para os grãos de arábica e robusta.

Tabela 1 - Composição química aproximada dos grãos crus de *Coffea arabica* L. e *C. canephora* var. *Robusta*.

Componente	Café Arábica (%)	Café Robusta (%)
Cafeína	0,7 - 1,4	1,2 - 2,4
Trigonelina	1,0 - 1,2	0,6 - 0,7
Minerais	3 - 4,2	3 - 4,2
Lignina	1,0 - 3,0	1,0 - 3,0
Proteínas	11,0 - 13,0	11,0 - 13,0
Aminoácidos Livres	0,2 - 0,8	0,2 - 0,8
Óleos	7,7 - 16,0	7,7 - 16,0
Ceras	0,2 - 0,3	0,2 - 0,3
Ácidos clorogênicos totais	3,5 - 7,3	7,0 - 14,0
Ácidos alifáticos não voláteis	2,0 - 2,9	1,3 - 2,2
Ácidos voláteis	0,1	0,1
Carboidratos solúveis	9,0 - 12,5	6,0 - 11,5
Polissacarídeos insolúveis	46 - 53	34 - 44

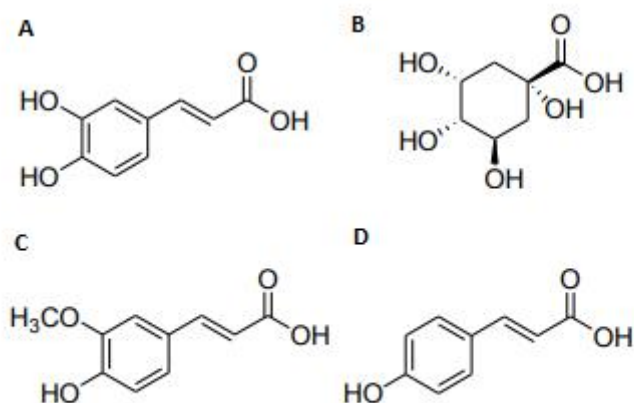
Fonte: Adaptado de Durán et al. (2017).

Como pode ser observado na tabela, os componentes que mais se diferenciam em concentração entre o café arábica e o café robusta são a cafeína, os ácidos clorogênicos e os polissacarídeos insolúveis. O café robusta possui maior quantidade de cafeína e ácidos clorogênicos do que o arábica, que é, por outro lado, mais rico em polissacarídeos insolúveis.

Os carboidratos são os principais constituintes do grão de café cru (40 – 65,5%). Dentre eles, destacam-se principalmente a celulose e hemicelulose. No caso dos carboidratos solúveis, correspondem a monossacarídeos (frutose, glucose, galactose, arabinose) e oligossacarídeos (sucrose, rafinose, estaquiose) (DURÁN et al., 2017).

Os ácidos clorogênicos possuem características antioxidantes e pertencem a família de compostos fenólicos. Os mais encontrados no grão são formados a partir do ácido cafeico, e dos ácidos quínico, ferúlico e p-cumárico (Figura 9). Entre os ácidos voláteis destacam-se o ácido acético, propanoico, isovalérico, hexanóico e decanóico e entre os ácidos alifáticos não voláteis, os ácidos cítrico, málico e quínico (MULLEN et al., 2013).

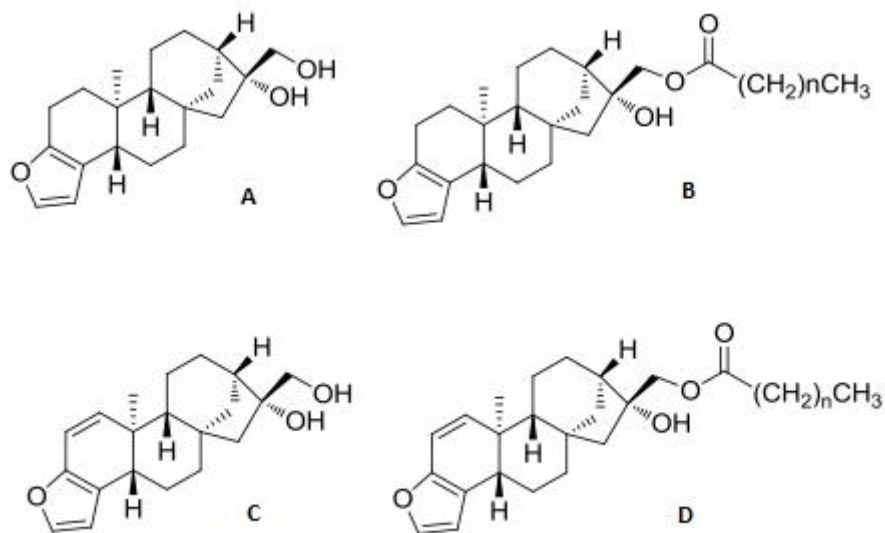
Figura 9 - Estruturas químicas dos ácidos cafeico (A), quínico (B), ferúlico (C) e p-cumárico (D).



Fonte: Adaptado de Durán et al. (2017).

A fração lipídica é composta principalmente por triacilgliceróis, esteróis e tocoferóis, que representam os óleos e ceras. O óleo do café também apresenta cafestol e caveol (Figura 10), dois compostos de interesse devido aos seus efeitos fisiológicos e por poderem ser alvo de derivatização, por exemplo, via modificação enzimática (NOVAES et al., 2018).

Figura 10 - Estrutura química do cafestol livre (A) e esterificado (B), caveol livre (C) e esterificado (D).



onde $n=14, 16, 17, 18, 18:1, 18:2, 18:3, 20, 21, 22, 23$ ou 24 .

Fonte: Adaptado de Durán et al. (2017).

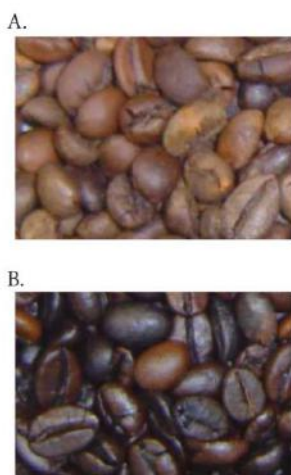
Em relação à composição mineral do grão de café, são encontrados principalmente potássio (1,1 %), cálcio (0,2%) e magnésio (0,2 %), com a presença de outros minerais em traços (RIOS et al., 2007).

3.6. A Torra do Café

O efeito das altas temperaturas durante a torra provoca transformações físicas e químicas nos grãos, liberando compostos voláteis e não voláteis que formam os princípios responsáveis pelos aromas e sabores do café torrado (RIBEIRO, 2010). A torra consiste em 3 etapas: a secagem; a torragem em si, em que os grãos são expostos a temperaturas entre 190°C e 210 °C; e o rápido resfriamento usando ar ou água como agente refrigerante (LEME, 2016).

Alguns parâmetros são importantes de serem observados durante esse processo, como a temperatura do torrador e o tempo de torra. A coloração do grão está diretamente relacionada com a temperatura final. Os graus de torra são usualmente descritos como clara, média e escura (Figura 11) e têm impacto considerável na concentração de vários compostos importantes (RIBEIRO, 2010).

Figura 11 - Diferentes colorações dos grãos de café de acordo com o tempo de torra (A – Torra média e B – Torra escura).



Fonte: Corrêa et al. (2016).

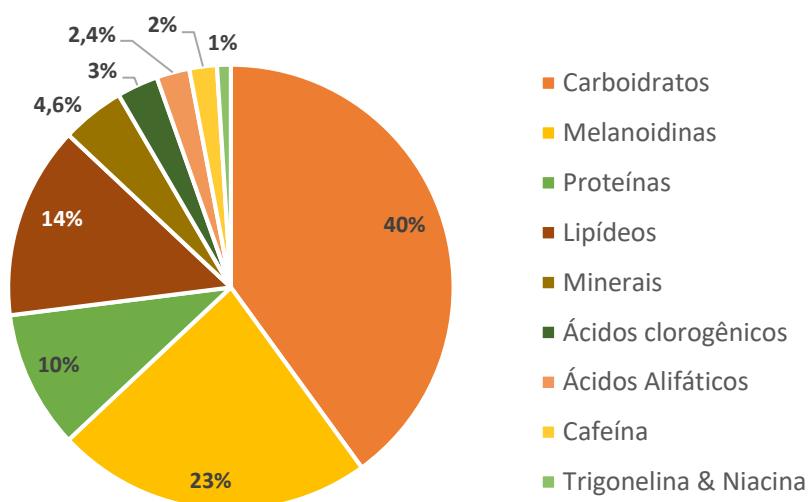
Já o tempo de torra influencia nas reações dentro dos grãos. Quanto maior o período de torra, mais amargo e com aroma não muito satisfatório ficará o café, enquanto um período muito pequeno de torra pode ser insuficiente para completar todas as reações pirolíticas, resultando em

um café com baixas características organolépticas (RIBEIRO, 2010). Para uma torra clara, o tempo ideal é de 9 minutos, 16 minutos para uma torra média e 30 minutos para a torra escura.

Entre as modificações que ocorrem nesse processo podem ser citadas uma degradação considerável dos polissacarídeos, dos açúcares, dos ácidos clorogênicos e dos aminoácidos. As concentrações da cafeína, trigonelina e lipídios permanecem quase inalteradas (DURÁN et al., 2017).

Belitz et al. (2009) determinaram a composição do grão de café após o processo de torrefação. Os resultados podem ser observados no gráfico da Figura 12. Pode destacar-se um sensível aumento percentual cafeína do grão cru para o torrado, e a diminuição da de ácidos clorogênicos e carboidratos.

Figura 12 - Composição do grão de café arábica após a torrefação.



Fonte: Adaptado de Belitz et al. (2009).

3.7. Tipos de Preparo do Café

Após a torra e moagem dos grãos de café, a bebida passa pelo processo de preparo para consumo. Nessa etapa, ocorre a extração de aromas e sabores pela percolação de água quente ao café. Para cada tipo de preparo, existe uma moagem mais adequada (REVISTA

CAFEICULTURA, 2010). Alguns dos tipos mais populares de preparo serão apresentados abaixo. A Figura 14 ilustra alguns deles.

Figura 13 - Diferentes equipamentos utilizados no preparo do café (A-Equipamento utilizado no preparo de café expresso; B-Cafeteira italiana; C-Coador de pano; D-Coador de Papel; E-Prensa Francesa).



Fonte: Adames (2013).

O método mais comum na cultura brasileira é a filtração, onde se utilizam coadores de pano ou papel, dando origem ao tradicional cafezinho preparado em casa. Os grãos devem possuir moagem média e a água a ser despejada deve estar a 90°C, imediatamente antes da fervura, para evitar a queima do café. A água quente extrai dos grãos os óleos essenciais neles presentes, garantindo assim uma bebida com maior quantidade de cafeína, porém menos densa e mais suave. A preparação em cafeteiras elétricas utiliza o mesmo tipo de café e as mesmas medidas (ABIC, 2019).

Outro método de preparo é a percolação, utilizado em cafeteiras italianas ou mokas. Nele, coloca-se o pó de café no centro do equipamento, que posicionado em um fogão faz a água entrar em ebulição e pressionar café líquido para um recipiente. A moagem deve ser mais grossa para permitir a passagem da água. É a forma mais utilizada para consumo de café na Europa (REVISTA CAFEICULTURA, 2010).

A prensagem é mais um dos modos de preparo, bastante popular entre os americanos, onde se utiliza normalmente a prensa francesa (Figura 15). Em um recipiente de vidro se coloca o pó

de café misturado com água quente não fervente. Deve-se deixar o café cozir por 4 minutos para então introduzir um filtro por meio da pressão exercida em um êmbolo, que separa o pó do café até ele ficar pronto para consumo (REVISTA CAFEICULTURA, 2010).

Figura 14 - Etapas de preparação de café com o uso da prensa francesa.



Fonte: Infohow (2013).

A pressão é o método de preparo do conhecido café expresso. Nela, as condições de preparo são de temperatura exclusivamente a 90°C, pressão de 9 bars e o pó colocado na porta do filtro deve ser compactado corretamente. A moagem do pó para expresso é média/grossa, de forma que permita uma boa cremosidade (ABIC, 2019). Esse tipo de café costuma ser mais forte, concentrado e mais cremoso por conta da alta pressão da máquina. Criado pelos franceses, o café expresso é considerado o método mais apropriado para apreciação de todas as nuances desta bebida (REVISTA CAFEICULTURA, 2010).

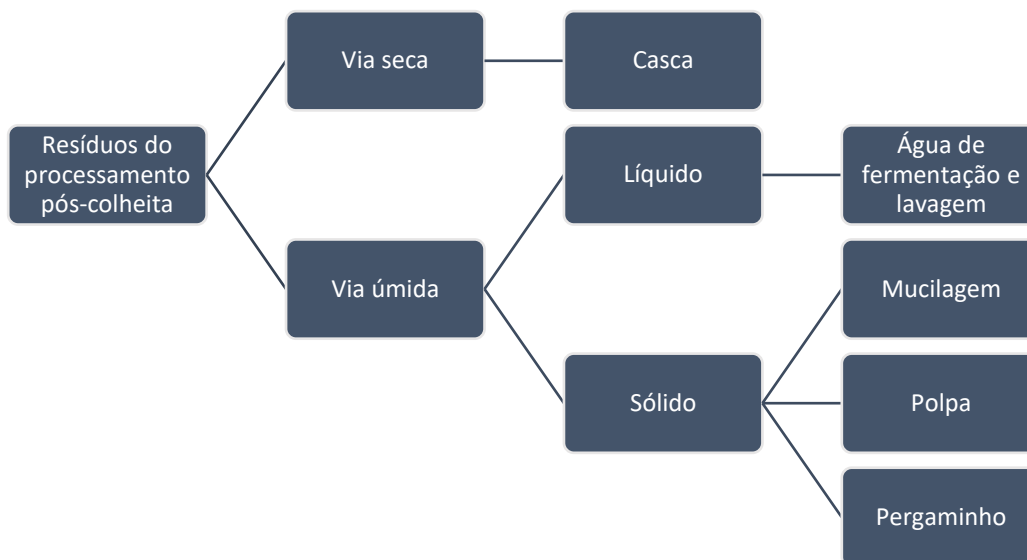
3.8. Resíduos da Produção de Café

O café é a segunda *commodity* mais comercializada no mundo e gera uma grande quantidade de resíduos em seu processamento, desde o fruto até o copo (NABAIS et al., 2008, MUSSATO et al., 2011). O processamento industrial das cerejas é realizado para separar o que virá a se tornar o pó do café das cascas e da mucilagem.

Dependendo do tipo de processamento (via seca ou via úmida), torrefação e preparação obtêm-se resíduos como a casca, a polpa, a película prateada e/ou a borra (MURTHY & NAIDU, 2012). Cada resíduo apresenta uma composição química diferente, o que influenciará na decisão

de como ele poderá ser reaproveitado. A Figura 16 mostra os principais resíduos gerados nas etapas de processamento pós colheita do fruto, dependendo da via escolhida.

Figura 15 - Principais resíduos gerados nas etapas de processamento pós-colheita.



Fonte: Adaptado de Durán et al. (2017).

As cascas do café são o principal resíduo do processamento pela via seca. As cascas correspondem a 12% do fruto. A polpa é um resíduo gerado na via úmida, que representa cerca de 29% do peso seco do fruto. Ela compõe de 39% a 49% da massa do fruto (DURÁN et al., 2017).

A mucilagem representa entre 22% a 31 % do fruto seco, enquanto o pergaminho constitui aproximadamente 3,8 % do peso do fruto fresco (ESQUIVEL et al., 2012). A tabela 2 mostra a composição química aproximada da casca, polpa, mucilagem e pergaminho.

Tabela 2 – Composição química aproximada dos principais resíduos do processamento pós-colheita

Parâmetros (%)	Casca	Polpa	Mucilagem	Pergaminho
Carboidratos simples	58-72	21-32	4,2	ND
Celulose	25-43	ND	ND	40-49
Hemicelulose	7-11	ND	ND	25-32
Taninos	5	3	ND	ND

Ácidos clorogênicos	2,5	2,4	ND	ND
Cafeína	1	1,5	ND	ND
Proteínas	7-9,2	7,5-15	8,9	ND
Minerais	5,4	ND	ND	0,5-1
Lignina	ND	14-17,5	ND	33-35
Água	ND	ND	84,2	ND

ND: não determinado

Fonte: Adaptado de Durán et al. (2017).

A película prateada é um resíduo gerado na torra do café. É um resíduo com grande concentração de fibra solúvel dietética (86% do total de fibras) e com grande capacidade antioxidante, provavelmente devido a presença de compostos fenólicos e de melanoidinas. (BORRELLI et al., 2014). Os principais componentes desse tecido fibroso são celulose e hemicelulose.

A borra do café é um resíduo gerado durante a preparação da bebida. Ela equivale a aproximadamente 50% do café torrado (PUJOL et al., 2013). Devido a essa representatividade e às oportunidades de reaproveitamento de seus componentes, ela foi escolhida para ser o principal resíduo tratado nesse trabalho.

4. A Borra do Café

4.1. Panorama Geral

A borra do café é um resíduo sólido com pequeno tamanho de partículas e alta umidade (de 80 a 85%), carga orgânica e acidez, gerada no processo de preparação do café. Na sua produção, o grão de café torrado e moído passa por uma etapa de extração, na qual alguns sólidos solúveis e compostos voláteis são extraídos com água quente (MUSSATO et al., 2011).

Quase 50% da produção mundial de café tem como destino a produção de café solúvel (RAMALAKSHMI et al., 2009). Como consequência, enormes quantidades de borra são geradas anualmente no mundo, com uma estimativa de 6 milhões de toneladas em escala industrial (TOKIMOTO et al., 2005).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria do Café (ABIC), em 2017 foram consumidas 1,29 milhão de toneladas deste produto no país e, com isso, geradas 838 mil toneladas de borra (ABIC, 2017). É uma enorme quantidade de resíduos que ocupa espaço nos aterros, mas que poderia ter sua geração facilmente evitada.

4.2. Caracterização

De acordo com Ballesteros et al. (2014), é um resíduo com propriedades funcionais interessantes como capacidade de retenção de óleo e água, capacidade de formar emulsões, estabilidade e atividade antioxidante, o que abre possibilidades para seu uso em diferentes processos biotecnológicos. Cabe ressaltar que, antes de decidir qual o uso mais adequado para esse resíduo, é importante conhecer suas características físico-químicas (CAETANO et al., 2017).

A composição química da borra de café depende do tipo de café utilizado, das condições de torrefação e do processo de preparo escolhido (KOVALCIK et al., 2018). A localização onde as plantas são cultivadas, o clima e as condições do solo também são fatores a serem levados em conta (MURTY & NAIDU, 2012; JENKINS et al., 2014).

A caracterização da borra pode fornecer dados para estabelecer limites da sua variação composicional, permitindo a otimização das aplicações em potencial. Mata et al. (2018) resumiram a composição da borra de café obtida em diferentes estudos, como pode ser observado na tabela 3.

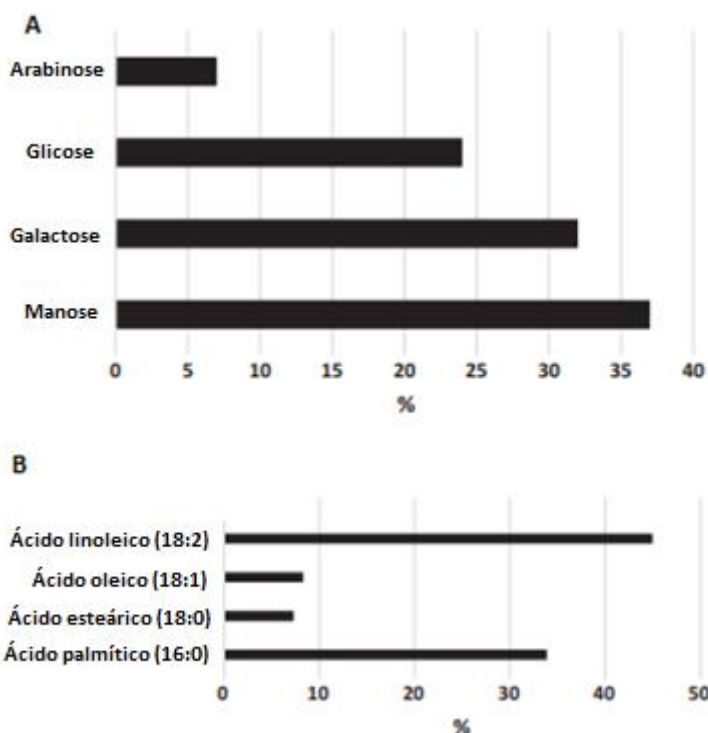
Tabela 3 – Composição química aproximada da borra de café.

Parâmetros	Valor (%)
Umidade	1,18-65,7
Nitrogênio total	1,9-2,3
Carbono total	47,8-69,5
Celulose	8,6-15,3
Hemielulose	31,7-41,7
Proteína	6,7-13,7
Lipídios	5-10
Açúcares totais	7,3-9,7
Polifenóis	0,5-2,5
Lignina	32,5-33,6
Taninos	0,02-0,12
Ácidos clorogênicos	0,48-3,3
Cafeína	0,02-0,45
Grupos acetyl	2,2
Cinzas	0,43-2,2

Fonte: Mata et al. (2018).

A borra de café é particularmente rica em carboidratos (biomassa lignocelulósica), lipídeos, nitrogênio não proteico e outros compostos rico em carbono. Como mostrado na Figura 17, ela possui diferentes tipos de açúcares, com destaque para a manose, e ácidos graxos, destacando-se o ácido linoleico e o palmítico (KARMEE, 2018). Os diferentes compostos nela presentes evidenciam diversas possibilidades de aplicações.

Figura 16 - Perfil de açúcares (A) e ácidos graxos (B) presentes na borra do café.



Fonte: Adaptado de Karmee (2018).

Entretanto, se despejada no meio ambiente sem pré-tratamento, a borra do café apresenta um grande risco de contaminação, já que possui cafeína, taninos e polifenóis, o que a torna um resíduo tóxico (CRUZ et al., 2012; MURTY & NAIDU et al., 2012). Além disso, devido a presença de alta carga orgânica, demanda grande quantidade de oxigênio para sua degradação (SILVA et al., 1998).

Nas últimas décadas, a necessidade de progredir para um desenvolvimento dentro do contexto da economia circular forçou a indústria a procurar formas mais sustentáveis de produção. Em particular, a utilização de recursos renováveis, por exemplo biomassa, e a redução e adequação dos resíduos gerados são duas questões que estão sendo consideradas na prática (GIROTTI et al., 2017).

O principal objetivo da economia circular é a recuperação e reaproveitamento de resíduos que seriam descartados. Nesse contexto, a economia circular pode ser aplicada ao gerenciamento de resíduos, como por exemplo da borra de café, já que ela pode estar integrada a um ciclo de

reciclagem gerando combustível, bioprodutos e matérias-primas. A Figura 17 exemplifica como a borra de café pode participar desse ciclo.

Figura 17- A borra do café no contexto da economia circular.



Fonte: Karmee (2017).

Visando à valorização desse resíduo e a proteção ambiental, a borra de café tem atraído a atenção de muitos pesquisadores como fonte de matérias-primas para diversos processos e para a sua conversão em produtos de alto valor agregado, além de ter também as vantagens de ter baixo custo e ser bastante disponível (MATA et al., 2018). A seguir são apresentadas algumas das aplicações já estudadas.

4.3. Aplicações

Alternativas valiosas para o uso da borra têm sido avaliadas. Em um estudo desenvolvido por Kondamudi et al. (2008), foi demonstrado que ela pode ser usada como fonte potencial para produzir biodiesel. Ela contém aproximadamente 15% de óleo que pode ser convertido em quantidades semelhantes de biodiesel por processos de transesterificação.

O resíduo da borra após a extração do óleo tem o potencial para ser utilizado na produção de bioetanol (KWON et al., 2013) pela hidrólise da celulose e hemicelulose por ácido diluído, seguido da fermentação dos açúcares (MUSSATO et al., 2012).

A aplicação da borra de café como fertilizante, após a compostagem usando diferentes técnicas, também foi estudada (LIU & PRICE, 2011; RIBEIRO et al., 2017). Em particular, também foi considerada a possibilidade de usá-lo para cultivo de cogumelos de alto valor comercial, como substrato de crescimento para várias espécies de cogumelos comestíveis, como *Pleurotus ostreatus*, *Flammulina velutipes* e *Lentinus edodes*. Os resultados mostram que a incorporação da borra no solo aumenta a disponibilidade de nutrientes importantes, como carbono e micronutrientes, levando a maiores rendimentos (FAN et al., 2000; LEIFA et al., 2001).

Alguns estudos recentes estão aplicando diversas estratégias de fermentação para produzir enzimas como cafeinase, xilanase, alfa-amilase, pectinase e tanase da borra do café, utilizando-a como substrato para o cultivo de microrganismos (MURTHY & NAIDU, 2012; MURTHY et al., 2009; PANDEY et al., 2000) ou para desenvolver formulações cosméticas (RIBEIRO et al., 2013).

Outras oportunidades de valorização da borra incluem sua conversão biotecnológica em produtos valiosos, como PHAs (polihidroxialcanoatos) e carotenóides (PETRIK et al., 2014; OBRUCA et al., 2014). Polihidroxialcanoatos são poliésteres produzidos por diversos grupos de bactérias como reserva de carbono e energia. O interesse a cerca desse bioproduto consiste no seu potencial de substituir o plástico convencional produzido a partir do petróleo, sendo que o tempo para sua biodegradação no meio ambiente é consideravelmente menor, algo que certamente reduz os impactos causados pelo uso em larga escala de plásticos pela indústria e comércio. Outro interesse associado ao PHA é sua biocompatibilidade com tecidos vivos, podendo ser utilizados em próteses ortopédicas ou uso em pontos cirúrgicos (LENZ & MARCHESSAULT, 2005).

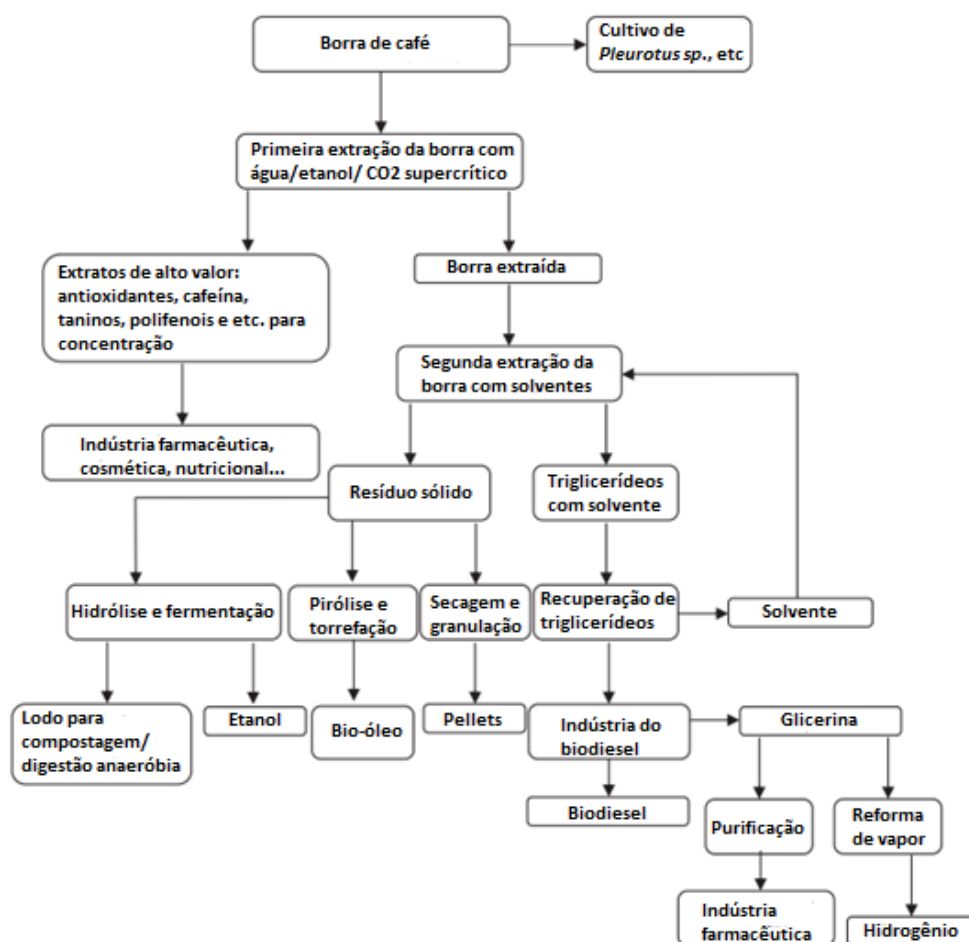
Além disso, recentes esforços para extrair antioxidantes naturais, compostos fenólicos, ácidos clorogênicos, cafestol, trigonelina e galactomananos para serem usados como ingredientes ou aditivos nas indústrias alimentícia, farmacêutica e de medicamentos, estão começando a demonstrar viabilidade (MATA et al., 2018). Alguns desses compostos possuem ação antioxidante, valiosa para esses setores.

Os lipídios extraídos da borra do café podem ser usados para aplicação de alto valor em cosméticos, conforme relatado por Ribeiro et al. (2013). Para esta aplicação, eles devem ser extraídos com dióxido de carbono supercrítico para garantir melhor qualidade e pureza do produto final, livre de compostos tóxicos como solventes.

Outros estudos propuseram o desenvolvimento de tecnologia de biogás para tratamento de resíduos da indústria cafeeira por digestão anaeróbia e utilização do material digerido como meio de crescimento para horticultura (KIDA et al., 1992; KOSTENBERG & MARCHAIM, 1993).

Por fim, Caetano et al. (2017) propuseram uma biorrefinaria com o objetivo de obter diversos produtos de alto valor agregado a partir da borra do café (Figura 18). O primeiro passo corresponde a um processo de extração, destinado a recuperar compostos específicos de alto valor, como antioxidantes, cafeína, taninos, polifenóis, entre outros, com aplicações em vários setores: farmacêutico, cosmético etc. Uma etapa inicial de extração permite uma recuperação eficiente de compostos de alto valor (MATA et al., 2018).

Figura 18 - Proposta de biorrefinaria para recuperação da borra de café.



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

Após o primeiro passo, os resíduos passam por um processo de extração adicional, com o objetivo de obter os triglicerídeos que serão utilizados na produção do biodiesel. A glicerina da produção de biodiesel pode ser processada ainda mais, por exemplo, através de reforma a vapor para obter hidrogênio ou purificada para ser utilizável na indústria farmacêutica (CAETANO et al., 2017).

Os materiais sólidos resultantes do segundo processo de extração podem ser processados adicionalmente. Dependendo do conteúdo de material sólido dos açúcares fermentáveis, podem ser hidrolisados e fermentados para obter etanol ou outros produtos fermentativos, e o lodo remanescente pode ser usado como fertilizante ou ainda digerido para obter biogás. Outra opção, adequada caso o teor de açúcar seja baixo, consiste na secagem e peletização da biomassa sólida, para aproveitar seu alto conteúdo energético. (MATA et al., 2018). Essa biorrefinaria permite uma

utilização bastante completa da borra do café, obtendo produtos de alto valor e utilizando tecnologias e unidades de processo já disponíveis e implementadas em escala industrial.

Foi possível observar que nenhum dos trabalhos citados anteriormente (com exceção da biorrefinaria, em que não foi explicado como foi feito) buscou a obtenção de cafeína da borra de café. Por ser um produto de alto valor agregado e perigoso se lançado no meio ambiente sem pré-tratamento, o presente trabalho buscou avaliar formas de extrair a cafeína da borra do café.

4.4. A Cafeína

A 1,3,7-trimetilxantina, popularmente conhecida como cafeína, é um alcaloide farmacologicamente ativo, pertencente ao grupo das xantinas e encontrado naturalmente no café, mate, cacau, chá, guaraná, noz de cola e em mais de outras 60 espécies de plantas (WILLSON, 2018). A quantidade de cafeína presente nessas bebidas varia de acordo com a espécie da planta, tipo de grão de café, cacau ou folha de chá, localização geográfica, clima, práticas culturais e tamanho da porção consumida (TAVARES & SAKATA, 2012).

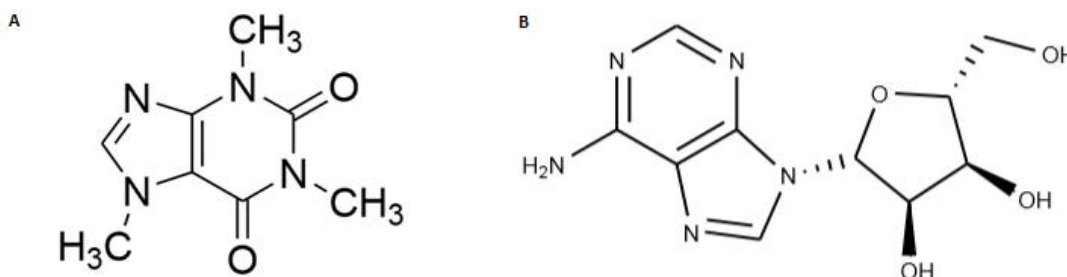
Estima-se que seja consumido por mais de 80% da população, se tornando o psicoestimulante mais popular do mundo. Segundo McLellan et al. (2016), um consumo diário de até 400 mg de cafeína por um adulto saudável não apresenta riscos à saúde. O aumento da excitação, atenção, concentração e sensação de bem-estar foram observados em doses de 250 mg, enquanto doses superiores a 500 mg demonstraram a ocorrência de sintomas como tensão, nervosismo, ansiedade, irritabilidade, tremor, palpitações, náusea, inquietação, transpiração e tontura (WILLSON, 2018).

Após sua ingestão, a cafeína é rapidamente absorvida, alcançando um pico de concentração na corrente sanguínea dentro de uma hora (BLANCHARD & SAWERS, 1983; ROBERTSON et al., 1981), apesar de haver variações entre indivíduos. Ela é rapidamente distribuída para todos os tecidos para exercer seus efeitos e possui uma meia vida de 3 a 5 horas na circulação (FREDHOLM, 1995).

A cafeína é estruturalmente similar à adenosina (Figura 19), uma purina que funciona como neuromodulador (FISONE et al., 2004), promovendo o sono e afetando a memória e o

aprendizado. Ela é uma molécula envolvida em diferentes rotas bioquímicas, principalmente na transferência de energia (na forma de adenosina trifosfato (ATP), combustível básico das células) e sinalização (TEMPLE, 2017).

Figura 19 – Estrutura química da cafeína (A) e da adenosina (B).



Fonte: Adaptado de Durán et al. (2017).

Por essa semelhança estrutural, o principal mecanismo de ação da cafeína é sua capacidade de ligação aos receptores de adenosina. Seu efeito predominante é o de antagonizar os receptores do tipo 2A da adenosina, promovendo a liberação de diversos neurotransmissores como o glutamato, serotonina, acetilcolina, noradrenalina e dopamina (MCLELLAN et al., 2016).

Os efeitos dessa alteração podem ser identificados por meio da agitação típica como o aumento do ritmo cardíaco, alguns vasos sanguíneos se estreitam enquanto outros se dilatam, e certos músculos se contraem mais facilmente. Além disso, promove uma sensação de revigoramento e evita a fadiga. Devido a esses efeitos, muitos medicamentos apresentam na sua composição a cafeína, entre aqueles usados para aliviar e prevenir a asma, tratar enxaquecas, aumentar a pressão sanguínea e atuar como diurético, entre outras aplicações (DURÁN et al., 2017).

Okuno et al. (2002) associaram o aumento da circulação sanguínea a riscos mais reduzidos de doença coronária do coração e infarto. Outros efeitos da cafeína já referenciados na literatura são a menor incidência de doenças como Alzheimer (Kim et al., 2015) e Parkinson (Sil'kis, 2009). Também já foram descritas ações anti-inflamatórias e anticancerígenas, inibição do aumento dos

níveis de porcentagem de gordura corporal e modulação do metabolismo de glicose (MCLELLAN et al., 2016).

Já foram retratados na literatura os efeitos ergogênicos da cafeína. Eles estão presentes em um amplo espectro de modalidades de exercícios, incluindo testes de resistência, exaustão ou contra-relógio com duração de vários minutos a mais de horas, testes de força muscular e testes associados de resistência muscular, esforços de alta intensidade com duração superior a 60 s, ou testes de velocidade, potência e agilidade durante repetidos intervalos de alta intensidade (MCLELLAN et al., 2016). Por conta desses efeitos, já existem no mercado diversos suplementos a base de cafeína.

Por ser o psicoestimulante mais consumida do mundo, a cafeína também vem sendo detectada em plantas de tratamento de esgoto, águas superficiais e lençóis freáticos. Devido a sua concentração relativamente alta e distribuição mundial, esse composto é considerado um marcador antropogênico (BUERGE et al., 2003). Zhang et al. (2013) demonstraram que a cafeína não sofre fotodegradação e que a população microbiana desempenha papel minoritário em sua remoção da água. Sua persistência no ambiente aquático prejudica as comunidades microbianas que formam biofilmes e a micro-fauna.

Devido ao prejuízo ambiental pelo descarte incorreto e ao potencial de uso da cafeína no desenvolvimento de produtos de alto valor agregado, o presente trabalho visa, no próximo capítulo, explorar métodos de extração da cafeína.

5. Métodos de Extração

5.1. Extração por Solventes

A extração de cafeína da folha de diversas plantas com foco na extração convencional com o uso de solventes já está bastante presente na literatura, tanto com o uso de solventes puros (água, cloreto de metileno e clorofórmio) como com misturas entre solventes orgânicos e água (WANG & HELLIWELL, 2000).

A extração por água é uma boa opção devido à baixa geração de resíduos e facilidade de manipulação durante a análise. Entretanto, para algumas matrizes, a extração em meio aquoso pode carregar muitos interferentes, o que pode atrapalhar a repetibilidade ou mesmo provocar uma quantificação equivocada (BIZZOTO et al., 2016).

Nesses casos, outra opção é utilizar solventes orgânicos para obtenção de um extrato mais seletivo. O clorofórmio já foi apontado como solvente bastante adequado para a extração de cafeína de solução aquosa. O motivo é a alta solubilidade da cafeína no clorofórmio, que é nove vezes maior do que na água a temperatura ambiente (SHRIVAS & WU, 2007). A extração líquido-líquido é um método atrativo, pois opera a pressão atmosférica de 1 atm, é de fácil controle e tem baixo custo de montagem de equipamento.

Sharif et al. (2013) estudaram a extração por metodologia líquido-líquido de cafeína de seis amostras diferentes de chás comerciais com uso de diferentes solventes orgânicos e obteve os melhores resultados com o uso de diclorometano. Os resultados obtidos por Gadkari et al. (2014) estavam em concordância com os de Sharif et al. (2013). Eles estudaram a extração de cafeína de *Camellia sinensis* L. com o uso de diferentes solventes orgânicos e demonstraram que diclorometano e clorofórmio foram os melhores solventes para a separação seletiva da cafeína.

Apesar da alta seletividade da extração por solventes orgânicos, esse método é preocupante devido à toxicidade residual dos solventes. Seu uso também foi bastante reduzido quando estudos sugeriram que solventes clorogênicos poderiam ser carcinogênicos (LYNGE et al., 1997). Por isso, foi decidido focar em outros métodos de extração nesse trabalho.

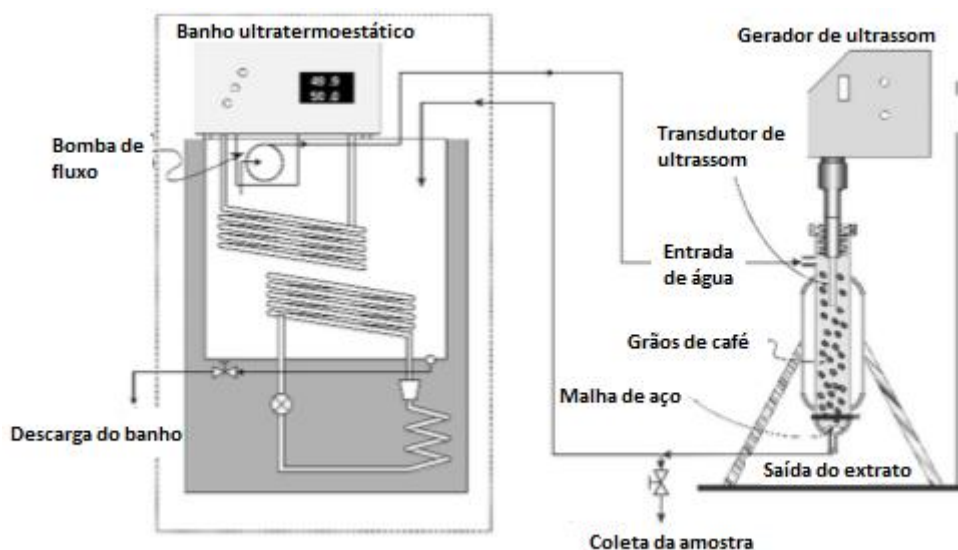
5.2. Extração Assistida por Ultrassom

O processo de descafeinização tradicionalmente usa um solvente orgânico associado ao uso de vapor de água para eliminar o solvente (FARAH, 2012). Entretanto, o uso de altas temperaturas modifica a matriz polimérica dos grãos de café, modificando as características sensoriais do café descafeinado. Por isso, ganhou impulso o estudo da tecnologia de ultrassom de alta intensidade no processo de extração (MULET et al., 2002), devido a sua habilidade de acelerar o processo de transferência de massa na parede celular dos vegetais e de também contribuir para a manutenção dos atributos organolépticos do café, se o processo for conduzido a baixas temperaturas.

A extração assistida por ultrassom (EAU) foi investigada na extração de óleos, proteínas e compostos bioativos de plantas e animais, resultando em maiores rendimentos dos compostos extraídos, maiores taxas de extração e uma redução do tempo do processo (CHEMAT et al., 2017). Por isso, Mendelez & Barbosa (2018) estudaram a influência da intensidade do ultrassom, pulso e temperatura na extração de cafeína de grão de café arábica usando água como solvente, uma frequência de 24 kHz, intensidade do ultrassom variando de 31,5 a 105 W/cm², pulso entre 0,3 e 1 e temperatura de 30 a 60°C.

O sistema mostrado na Figura 20 foi usado no processo. O aparelho de ultrassom foi acoplado a um transdutor e introduzido em uma célula de extração com capacidade de 1L, carregada com 120g de grãos de café verdes e equipado com um sistema de circulação de líquido pelos grãos (7L/min) e uma camisa para manter a temperatura constante. Um banho ultra-termostático com 10L de água destilada foi usado para manter a fração líquida extraída a temperatura constante circulando dentro da célula de extração (MENDELEZ & BARBOSA, 2018).

Figura 20 - - Sistema utilizado na extração assistida por ultrassom.



Fonte: Adaptado de Mendelez & Barbosa (2018)

A intensidade do ultrassom e a variação de temperatura influenciaram significativamente a taxa de recuperação de cafeína. Os melhores resultados obtidos foram numa intensidade de 68,25-105 W/cm² e temperatura de 60 °C, correspondendo a uma extração de cafeína de 58,4 a 69,4%. O pulso não exerceu grande influência nesse estudo (MENDELEZ & BARBOSA, 2018).

Em relação à extração clássica, a extração assistida por ultrassom apresenta desvantagens. Uma delas é o fato de o solvente não poder ser renovado durante o processo, sendo sua eficiência, portanto, função de seu coeficiente de particionamento. Outra é a necessidade de rinsagem, que aumenta a duração geral do processo e o risco de perdas e ou contaminação do extrato durante o manuseio (MANDAL et al., 2015).

5.3. Extração por Fluido Supercrítico

O processo mais seletivo para a remoção somente de cafeína e não de outros precursores de sabor do café é baseado na utilização de CO₂ supercrítico. Esse processo foi desenvolvido com sucesso em escala industrial nos anos de 1970, com base em duas patentes de Zosel: na primeira, o processo apresentado foi o de recuperação de cafeína (ZOSEL, 1974), e na segunda, uma descrição detalhada da obtenção de café descafeinado (ZOSEL, 1981).

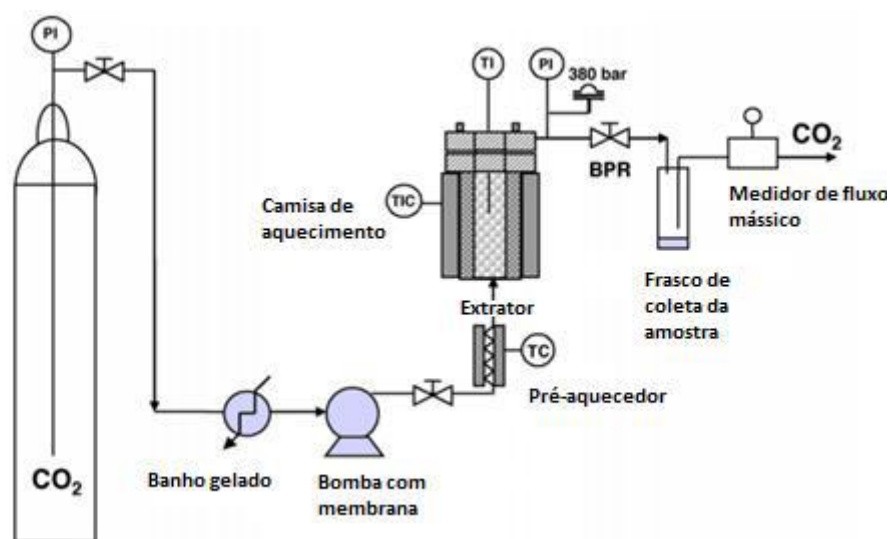
As técnicas baseadas em fluidos supercríticos (FSCs) foram propostas como alternativa aos processos convencionais, graças as suas características específicas, principalmente a potência do solvente com densidade similar ao líquido e propriedades de transportes parecida com gases, que podem ser ajustadas com variação de pressão e de temperatura (DE MARCO et al., 2018). Elas já foram aplicadas com sucesso em diversos campos, como na micronização (CAMPARDELLI et al., 2016), formação de estruturas porosas (BALDINO et al., 2016) e adsorção (SMIRNOVA et al., 2003).

Entre os diferentes processos baseado no CO₂ supercrítico, um dos mais estudados é a extração por FSCs, pela possibilidade de modular continuamente a seletividade do solvente. Eles já foram utilizados por Tello et al. (2011) para a obtenção da cafeína das cascas do café e por Machmudah et al. (2011) para a obtenção de cafeína dos grãos.

De acordo com Tello et al. (2011), a baixa solubilidade das xantinas em CO₂ supercrítico, devido ao seu caráter apolar, torna interessante a adição de cosolventes polares (como água ou etanol) ao gás comprimido. Os efeitos dos co-solventes ocorrem devido a interações químicas (ligações de hidrogênio e interações ácido-base) ou físicas (dipolo-dipolo ou dipolo induzido por dipolo) específicas entre o co-solvente e o soluto, e também devido a uma possível interação entre o co-solvente e solvente, afetando também a interação deles com o soluto. Logo, a extração é acelerada e facilitada (SALDAÑA et al., 1999).

A representação do processo utilizada por Tello et al. (2011) pode ser observada na Figura 21. O CO₂ foi alimentado a partir de um recipiente pressurizado na fase líquida, depois resfriado em um banho com temperatura controlada e impulsionado por uma bomba com membrana resfriada. Essa refrigeração evita a cavitação da bomba no processo de pressurização. O CO₂ pressurizado é pré-aquecido em uma bobina localizada dentro de uma camisa de aquecimento antes de entrar no recipiente, que também tem controle de temperatura por uma camisa. O controle de a pressão e a vazão são lidos tanto por uma válvula micrométrica aquecida como pela bomba. A quantidade de CO₂ por unidade de tempo foi determinada em um medidor de fluxo de massa ao final do processo (TELLO et al., 2011).

Figura 21 - Sistema para extração de cafeína por CO₂ supercrítico.



Fonte: Adaptado de Tello et al. (2011).

Diferentes pré-tratamentos (umidade inicial e moagem) e condições operacionais (pressão, temperatura, tempo e vazão) foram estudados nesse sistema. Embora fosse necessário umedecimento prévio das cascas de café, não era necessário moê-las para extrair a cafeína. O uso de taxas de fluxo e/ou tempos operacionais mais altos resultou em taxas de extração mais altas. O processo foi favorecido com aumento da pressão e temperatura operacionais devido à maior solubilidade. O rendimento máximo de extração obtido deste alcalóide foi de 84% ao trabalhar a 373K e 300 bar, usando 197 kg de CO₂ / kg de casca. Após a lavagem com água, a cafeína era pelo menos 94% pura. Na tabela 4 podem ser vistos esses resultados obtidos por Tello et al. (2011).

Tabela 4 - Resultados obtidos na extração de cafeína com uso de CO₂ supercrítico.

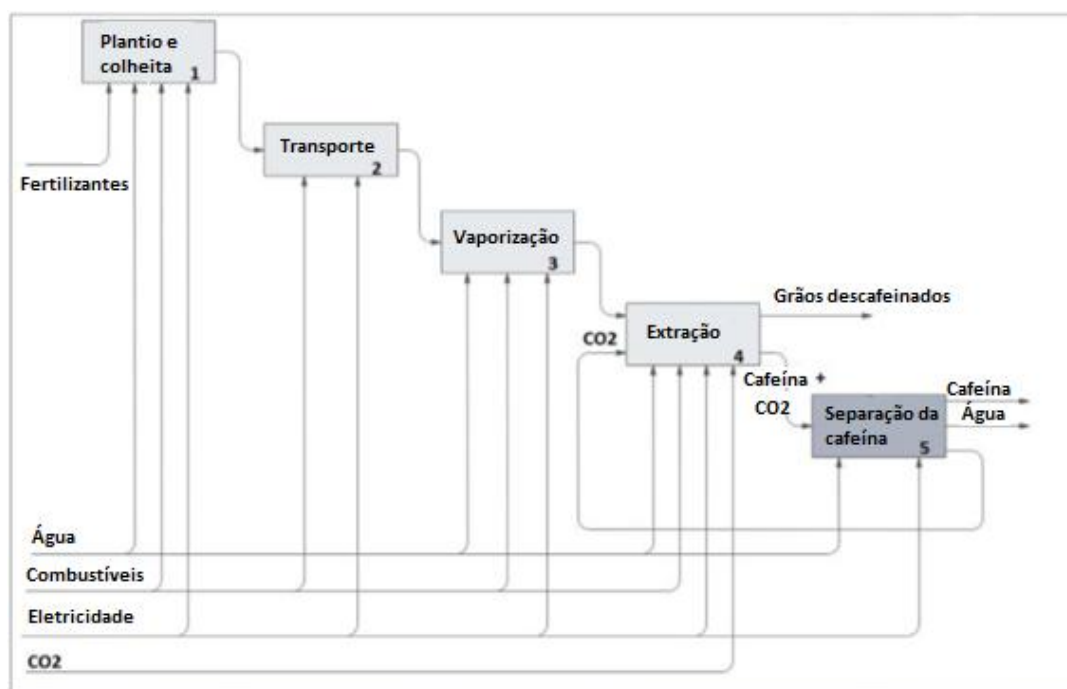
T (K)	P (bar)	Razão mássica solvente/matéria-prima (gCO ₂ /g)	Tempo (min)	Rendimento do Extrato (%)	Pureza da cafeína (%)	Rendimento de cafeína (%)
333	300	35	120	24	63	27
353	300	36	105	28	74	39

373	300	40	120	35	61	40
373	200	53	100	29	65	36
373	300	58	105	65	64	78
373	300	197	300	59	77	84

Fonte: Adaptado de Tello et al. (2011).

De Marco et al. (2018) demonstraram em um de seus trabalhos o processo de produção de café descafeinado por uma empresa italiana e a posterior separação da cafeína obtida. A Figura 22 mostra a primeira parte do processo. Após a cultura (estágio 1) e o transporte para o processador (estágio 2), os grãos de café são colocados em contato com o vapor superaquecido a uma temperatura elevada (estágio 3) até que seu nível de umidade atinja 30% em peso; como resultado, os grãos incham consideravelmente. Então, 9 toneladas de grãos de café umedecidos em água são carregadas em um recipiente com um volume igual a 22 m³ (estágio 4) e um ciclo de extração é iniciado (estágio 5). De fato, o vaso de extração é pressurizado bombeando CO₂ até que as condições desejadas de pressão e temperatura sejam atingidas (25 MPa e 90 ° C). O CO₂ supercrítico é passado através do leito com os grãos por aproximadamente 11,5 h no caso dos grãos de café arábica e 22 h no caso dos grãos de café robusta, com o objetivo de extrair 97% da cafeína (DE MARCO et al., 2018).

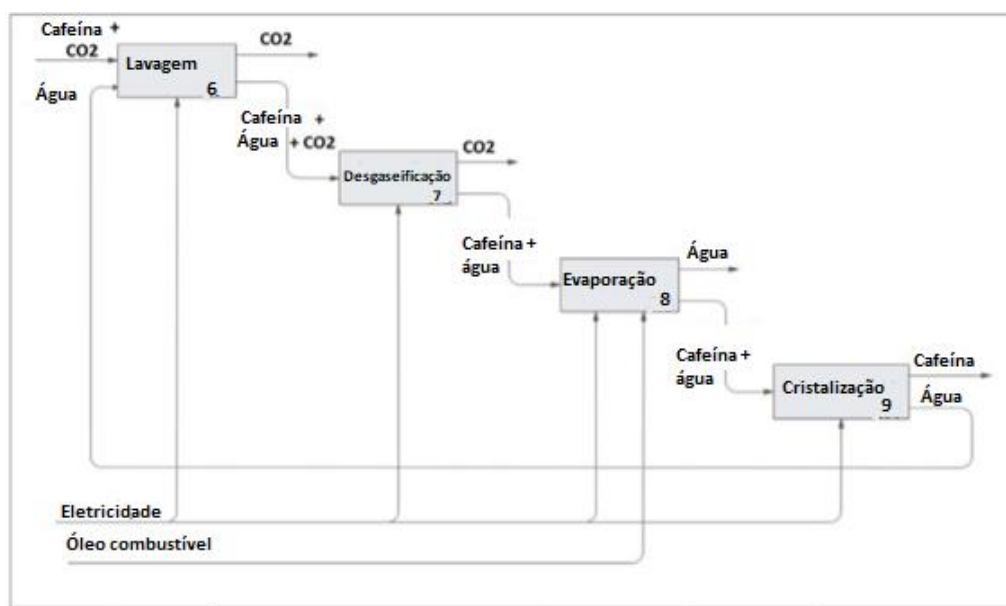
Figura 22 - Etapas da produção de café descafeinado.



Fonte: Adaptado de De Marco et al. (2018).

A separação da cafeína é mostrada na Figura 23. O fluxo de CO₂ rico em cafeína começa a fluir em estado estacionário através de uma coluna cheia de água para lavagem (estágio 6), em condições iguais às do extrator para manter o dióxido de carbono em seu estado supercrítico. Aqui, no sentido contrário da corrente supercrítica existe uma corrente de água, que remove 99,5% da cafeína do CO₂, considerando que a cafeína possui maior afinidade pela água em comparação ao CO₂ supercrítico. O dióxido de carbono regenerado sai da coluna de lavagem com água e é bombeado para o tanque de armazenamento. A corrente de água rica em cafeína que sai da coluna de lavagem com água é regulada para aproximadamente a pressão atmosférica, durante a etapa de remoção de gás (etapa 7). Durante esse estágio, uma pequena quantidade de dióxido de carbono dissolvido na mistura é exalada como gás. A mistura de cafeína + água é enviada para dois evaporadores em série (estágio 8), onde é concentrada de 1 a 15% em peso. Na última etapa (estágio 9), a mistura é enviada para um cristalizador, onde a cafeína sólida precipita devido a uma súbita queda de temperatura (DE MARCO et al, 2018).

Figura 23 - Separação da cafeína.



Fonte: Adaptado de De Marco et al. (2018).

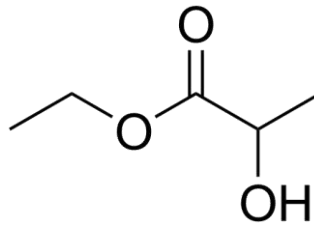
Comparado com outros métodos convencionais, a extração de cafeína por CO₂ supercrítico apresentou melhores resultados, tanto em termos de geração de produto de maior qualidade e por ser um processo melhor do ponto de vista ambiental. O CO₂ é um produto não inflamável e não tóxico, solvente que pode ser facilmente removido do produto final (TELLO et al., 2011).

Como todo processo, ele também apresenta algumas desvantagens. Entre elas está o alto custo dos equipamentos para construção de uma unidade industrial e a periculosidade de operar com altas pressões (FILIPPIS, 2001).

5.4. Extração por Solvente Bio-Renovável

Bermejo et al. (2013) descreveram dados experimentais sobre a extração líquida pressurizada de cafeína de grãos de café verde e folhas de chá verde utilizando 2-hidroxipropanoato de etila, mais conhecido como lactato de etila (Figura 24). Ele é um novo solvente agroquímico bio-renovável, produzido naturalmente por fermentação.

Figura 24 - Estrutura química do lactato de etila.



Fonte: Kasinathan et al., (2010).

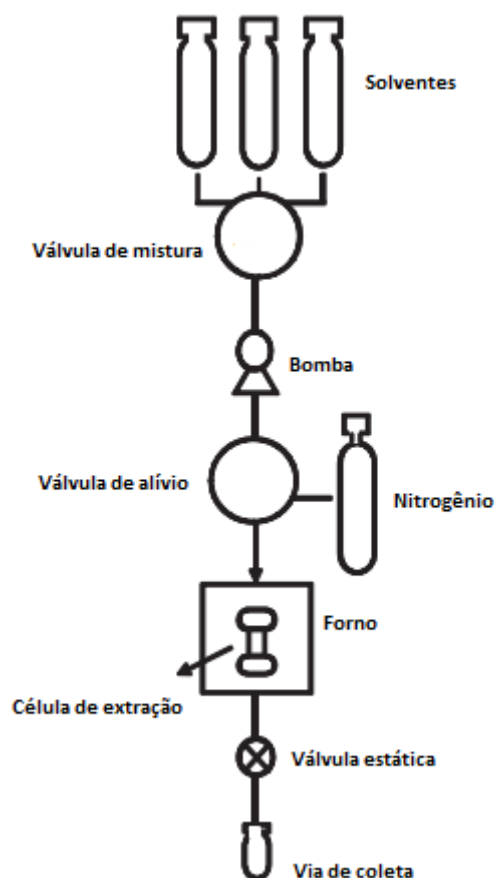
O lactato de etila é uma alternativa viável ao uso dos tradicionais solventes líquidos, por ser totalmente biodegradável, não corrosivo, não carcinogênico e não destruidor da camada de ozônio. Devido a sua baixa toxicidade, foi aprovado pela FDA (*Food and Drug Administration*) como fármaco e aditivo em alimentos. Essas características chamaram a atenção para a aplicação desse solvente na indústria de alimentos (BERMEJO et al., 2013).

Diferentes potenciais aplicações desse solvente já foram relatadas, como a extração de carotenoides de diferentes matrizes de plantas (ISHIDA & CHAPMAN, 2009), a extração de ácido γ -linoleico de *Spirulina* (GOLMAKANI et al., 2012) e o fracionamento de compostos de óleo comestível (esqualeno e tocoferol) (HERNANDEZ et al., 2011).

A solubilidade da cafeína no lactato de etila já foi reportada (MANIC et al., 2012). A uma temperatura de 303 Kelvin foi obtida solubilidade de 3,2% em massa, valor bem similar ao da solubilidade da cafeína em água.

Os ensaios de extração estática foram realizados em um sistema de extração acelerada por solvente (EAS), equipado com uma unidade de controle de solvente, a três temperaturas de extração diferentes, ou seja, 100, 150 e 200 °C. O aparelho utilizado é mostrado na Figura 25. As extrações realizadas com a utilização de 3 solventes líquidos diferentes (lactato de etila, etanol e acetato de etila) (BERMEJO et al., 2013).

Figura 25 - Aparelhagem para extração de cafeína com lactato de etila como solvente.



Fonte: Adaptado de Bermejo et al. (2013).

Os recipientes empregados (capacidade de 10 mL) foram colocados em um forno; cada um foi preenchido com a quantidade correspondente da amostra sólida. Depois foi adicionado o solvente correspondente até uma pressão de 10 MPa (que garante o estado líquido dos três solventes empregados nas três temperaturas estudadas) e foi realizado aquecimento até a temperatura desejada. Em seguida, uma extração estática continuou por 10 minutos com todas as válvulas do sistema fechadas. Após a extração, o recipiente foi lavado com o solvente e posteriormente ele foi purgado utilizando-se N_2 até completar a despressurização ((BERMEJO et al., 2013).

O rendimento da extração e a recuperação da cafeína foram determinados e comparados com os obtidos com os outros solventes líquidos. Foi encontrada alta recuperação de cafeína ($\pm 60\%$)

nos extratos produzidos com lactato de etila, o que demonstra o uso potencial desse solvente verde para a extração de cafeína de diferentes fontes vegetais (BERMEJO et al., 2013).

6. Proposta de Aplicação da Cafeína Obtida da Borra do Café

6.1. Obtenção de Lactato de Etila

Fica evidenciado, portanto, que a cafeína possui alto potencial de aplicação nas indústrias de alimentos e farmacêutica. Ainda não há histórico da utilização da cafeína proveniente da borra do café como matéria-prima nesses setores, mas ela pode vir a ser uma matéria-prima de baixo custo e alta disponibilidade, em um processo que agregaria valor a um produto que é atualmente um resíduo.

Como discutido na seção 5.4, o lactato de etila pode ser um solvente verde interessante para ser utilizado nesse processo de extração de cafeína. É um solvente ambientalmente benigno com eficácia comparável aos solventes à base de petróleo. Anualmente, somente nos Estados Unidos, a demanda por solventes é de cerca de 10 bilhões de libras a preços de US \$ 0,90 a US \$ 1,70 por libra. Os preços de venda do lactato de etila variaram de US \$ 1,50 a US \$ 2,00 por libra, mas os avanços no processamento podem levar o preço a US \$ 0,85 a US \$ 1,00 por libra, permitindo que o lactato de etila concorra diretamente com os solventes derivados de petróleo atualmente usados (Departamento de Energia dos Estados Unidos, 2003).

Uma quantidade significativa de solventes é usada nos processos de fabricação farmacêutica. Estima-se que cerca de 80% da massa total de produtos químicos envolvidos na fabricação farmacêutica compreendem solventes (GONZÁLEZ et al., 2004). O redesenho dos processos sintéticos para reduzir a quantidade de solvente aplicado e o uso de solventes não tóxicos e não perigosos, fáceis de recuperar e reutilizar são de grande importância. Nesta perspectiva, o lactato de etila está sendo atualmente anunciado como um solvente ambientalmente atraente para reações químicas (SHELDON, 2007). Algumas possíveis aplicações desse solvente são síntese orgânica, preparações farmacêuticas, fragrâncias para indústrias de tintas e revestimentos e aditivos alimentares (PEREIRA et al., 2011).

Ele considerado uma *commodity* química e tem atraído bastante atenção nos últimos anos, já que é formado pela reação de esterificação de etanol e ácido láctico (Figura 26), que pode ser produzida a partir da biomassa de matérias-primas por fermentação (PEREIRA et al., 2011).

Figura 26 - - Reação de esterificação para formação de lactato de etila.

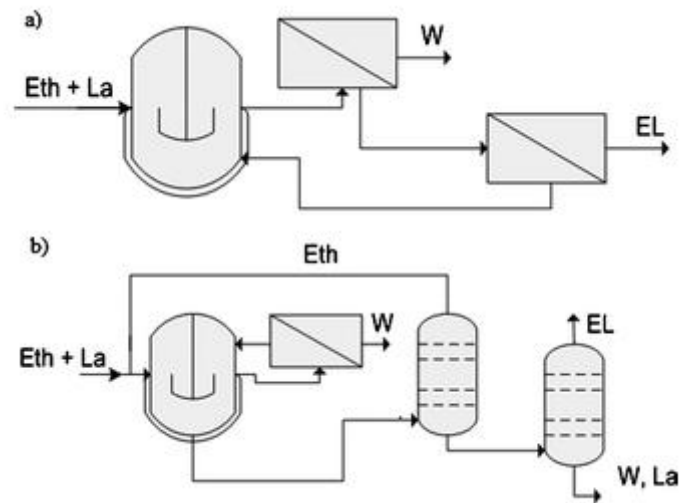


Fonte: Delgado et al. (2010)

Há um número considerável de processos patenteados para a produção de lactato de etila. Na maioria deles, a reação de esterificação entre etanol e ácido láctico é realizada até o equilíbrio e, em seguida, o lactato de etila é separado da mistura por uma reação de destilação. Para superar a limitação de equilíbrio, é aplicado um excesso de etanol e um ácido forte é usado como catalisador, sendo o mais comum o ácido sulfúrico (FENG et al., 1996).

O Laboratório Nacional de Argonne, nos Estados Unidos, patenteou um processo que consiste em um reator acoplado a uma unidade de membrana de pervaporação para remoção de água. A pervaporação constitui-se em uma técnica de separação contínua não cromatográfica, integrando os processos de evaporação e difusão gasosa em uma única etapa (MATTOS & QUEIROZ, 1997). Em seguida, ocorre a separação da mistura de reação em duas colunas de destilação consecutivas ou, alternativamente, por várias etapas de pervaporação. É relatado que foi obtida uma conversão de ácido láctico de 99% e uma pureza de lactato de etila de 76%, para uma razão molar etanol / ácido láctico inicial de 2:1. Como catalisador, foi utilizada uma resina de troca iônica (*Amberlyst XN-1010*). Esse processo está esquematizado na Figura 27.

Figura 27 - Representação esquemática da produção de lactato de etila usando um reator acoplado a uma unidade de membrana de pervaporação e seguido por: a) unidade de pervaporação; b) duas colunas de destilação.

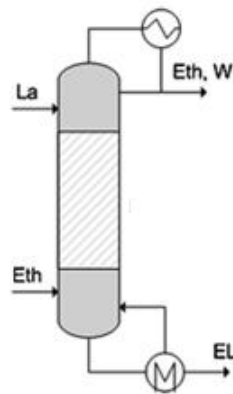


Eth = Etanol; La = Ácido Lático; W = Água; EL = Lactato de Etila

Fonte: Pereira et al. (2011).

Embora esse tipo de processo possa alcançar altos rendimentos, ele requer várias operações unitárias e é propenso a incrustações na membrana. Asthana et al. (2005) implementaram a tecnologia de destilação reativa para obtenção de lactato de etila, onde foram obtidas uma conversão de ácido lático de 95% e uma pureza de lactato de etila de 95%, quando uma mistura de etanol e 88% em peso de solução de ácido lático (razão molar de etanol / ácido lático de 3,6) foi alimentada e a uma temperatura de 128 °C. Para catalisar a reação de esterificação, foi escolhida uma resina ácida de troca catiônica (*Amberlyst 15*). A Figura 28 mostra um esquema do processo. O processo de destilação reativa requer maior suprimento de calor, pois opera em altas temperaturas. No entanto, os custos de capital são mais baixos e é uma tecnologia mais consolidada industrialmente (PEREIRA et al, 2011).

Figura 28 - Representação esquemática de uma unidade de destilação reativa.

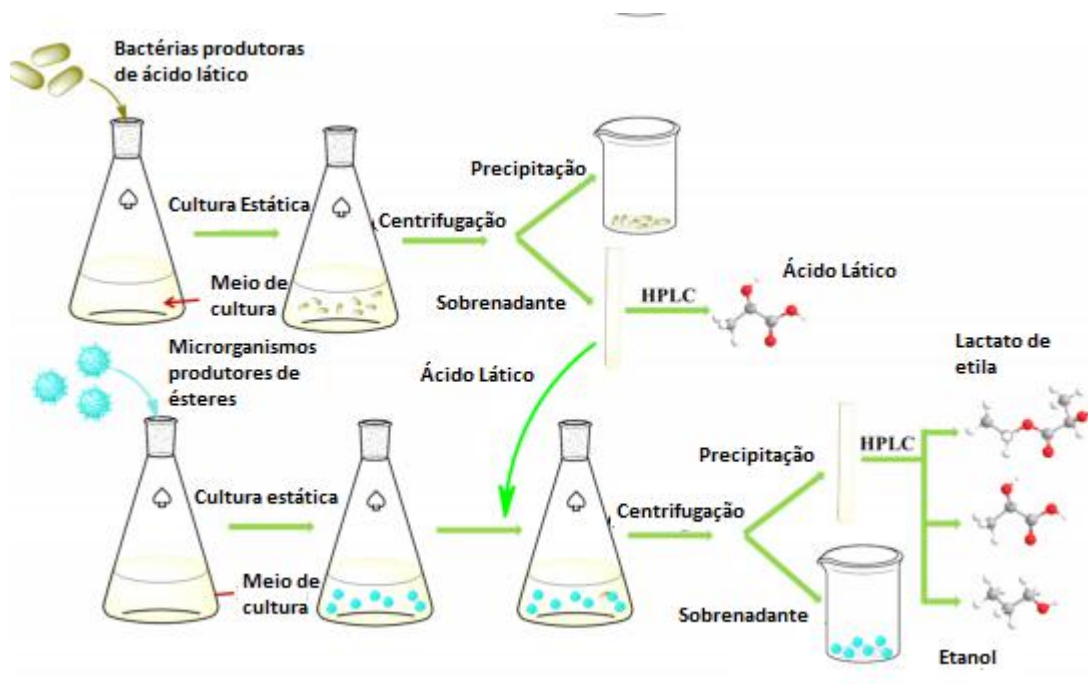


Eth = Etanol; La = Ácido Láctico; W = Água; EL = Lactato de Etila

Fonte: Pereira et al. (2011).

Li et al. (2019) propuseram um método verde de duas etapas para a produção de lactato de etila, conforme mostrado na Figura 29. Na primeira, ocorre a transformação de biomassa em ácido láctico, e, na segunda, a adição desse ácido láctico produzido a um caldo fermentativo com microorganismos produtores de ésteres para a biossíntese de lactato de etila (LI et al., 2019).

Figura 29 - Bioconversão de lactato de etila.



Fonte: Adaptado de Li et al. (2019).

Foram selecionadas 4 espécies de *Lactobacillus* para os experimentos da primeira etapa. Os melhores resultados foram obtidos com a espécie *Lactobacillus rhamnosus* em um tempo de 72h de incubação, quando a produção de ácido láctico alcançou um *plateau* (LI et al., 2019).

A formação de lactato de etila consiste em duas partes: (1) secreção de esterase por microrganismos esterogênicos e (2) esterificação de álcool e lactato em etila (KOUTINAS et al., 2018). Portanto, ter uma cepa produtora de éster eficaz é a chave para obter lactato de etila de alto rendimento. Para a segunda etapa do estudo, foram selecionadas quatro cepas produtoras de ésteres (*Saccharomyces cerevisiae* (SC), *Wickerhamomyces anomalus* (WA), *Candida antarctica* (AC) e *Monascus purpureus* (AP)). A cepa WA foi a que obteve maior tolerância ao ácido láctico, sendo considerada a mais adequada para a produção de lactato de etila. Além disso, ela reteve mais de 95% de sua atividade após sete ciclos de biotransformação (LI et al., 2019).

Após a fermentação, o lactato de etila foi separado por centrifugação simples. Os microorganismos recuperados (precipitação após centrifugação) foram usados para a fermentação seguinte. Esse processo economiza recursos para produção limpa e para a reciclagem catalítica de lactato de etila (LI et al., 2019).

6.2. Obtenção de Ácido Láctico

O ácido láctico é um composto importante com aplicações nas indústrias de alimentos, farmacêutica e de cosméticos. Ele também é usado como monômero para a fabricação de polímeros biodegradáveis, em substituição aos polímeros de fontes não renováveis. O ácido láctico tem sido produzido tanto por síntese como por fermentação de diversos carboidratos, como glicose, maltose e lactose. Entretanto, os altos custos dos substratos ainda são um entrave na produção industrial desse composto (HUDECKOVA et al., 2019).

Dessa forma, substratos alternativos como biomassa lignocelulósica são recomendados para a produção sustentável de ácido láctico (KUO et al., 2015). No entanto, a utilização desses materiais complexos geralmente requer pré-tratamento e hidrólise anterior à fermentação (JONSSON & MARTÍN, 2016).

Hudeckova et al. (2018) caracterizaram a borra do café e estudaram sua hidrólise visando a conversão biotecnológica desse material em ácido láctico. Durante a caracterização, obtiveram em torno de 40% de manose e galactose na borra, resultados similares aos obtidos por Petrik et al. (2014) e por Ballesteros et al. (2014). Para este estudo, não foi necessário determinar valores separados para galactose e manose, porque as cepas bacterianas selecionadas foram capazes de usar os dois sacarídeos (HUDECKOVA et al., 2018).

Para hidrolisar a borra de café, foi aplicada uma combinação de hidrólise de hemicelulose com ácido sulfúrico diluído e sacarificação enzimática de celulose. A degradação bem-sucedida das hemiceluloses permitiu ainda a hidrólise enzimática da celulose, produzindo principalmente glicose. Além disso, foram alcançados rendimentos mais altos de glicose com concentrações mais altas de ácido sulfúrico no primeiro passo (27g/L) (HUDECKOVA et al., 2018).

Cinco diferentes cepas de bactérias produtoras de ácido láctico foram testadas. As maiores concentrações de ácido láctico foram obtidas após 48 horas com a utilização da espécie *Latobacillus rhamnosus*, que foi capaz de produzir 10,75 g/L de ácido láctico com pH ajustado para 7 antes da inoculação (HUDECKOVA et al., 2018).

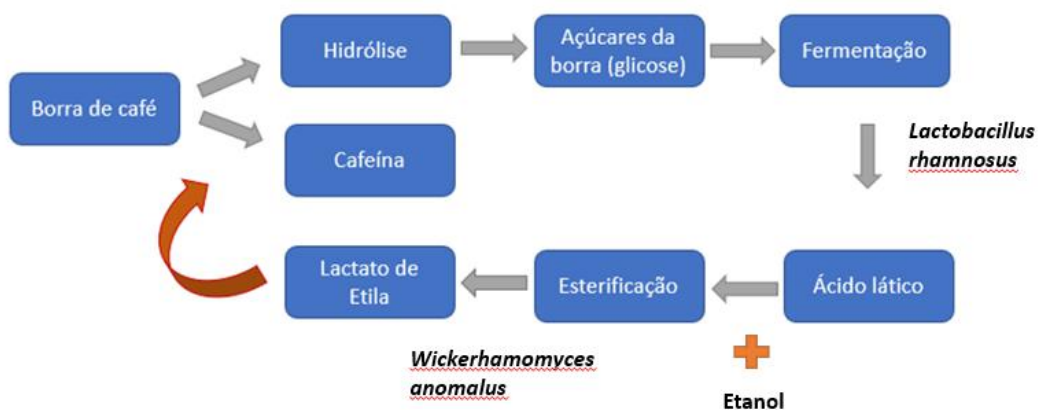
Os resultados dessa pesquisa mostraram que a borra de café hidrolisada é um substrato adequado para a produção de ácido láctico. A valorização da borra se encaixa perfeitamente no chamado conceito de biorrefinaria, que se baseia na utilização eficaz e completa da biomassa, como já discutido na seção 4.3.

6.3. Proposta de Processo Integrado

Com base nas informações discutidas nas seções 5.4, 6.1 e 6.2, é possível propor um processo integrado para a obtenção de cafeína a partir da borra de café (Figura 30). Hudeckova et al. (2018) demonstraram como pode ser produzido ácido láctico a partir dos açúcares da biomassa lignocelulósica da própria borra do café após ela sofrer hidrólise. Com esse ácido láctico pode ser obtido lactato de etila a partir de um processo sustentável, como mostrado por Li et al. (2019) em

seus estudos. Por fim, Bermejo et al. (2013) provaram a afinidade da cafeína pelo lactato de etila, um solvente bio-renovável.

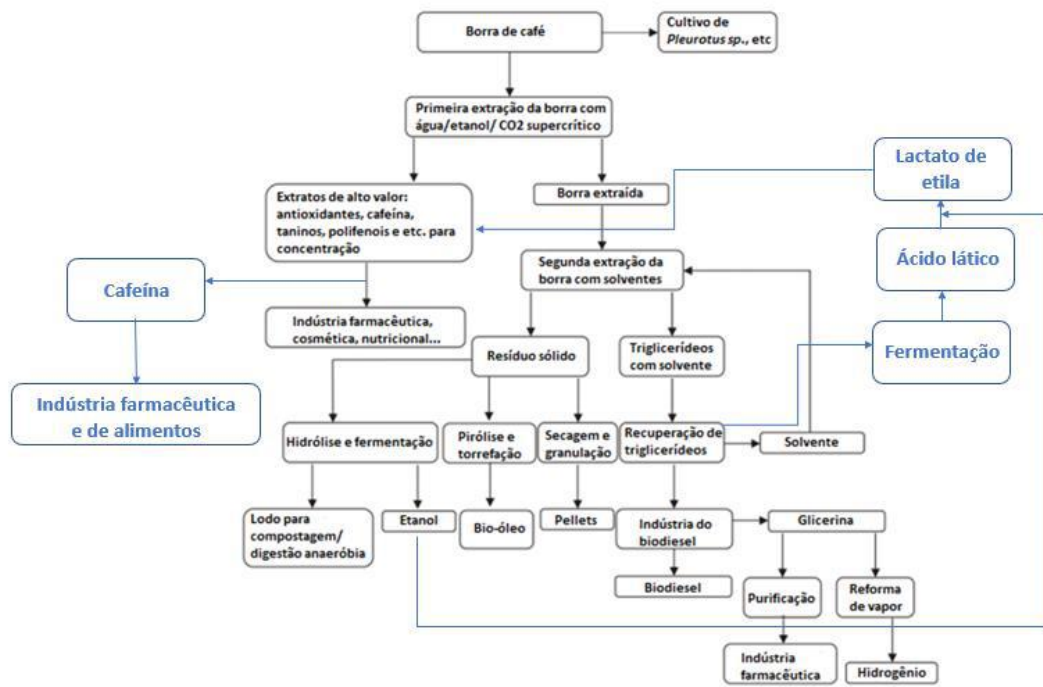
Figura 30 - Processo integrado de obtenção de cafeína a partir da borra do café.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Esse ciclo pode complementar a proposta de Caetano et al. (2017) de desenvolvimento de uma biorrefinaria para reaproveitamento tecnológico dos subprodutos contidos na borra de café. O etanol obtido da hidrólise e fermentação do resíduo sólido da borra pode servir também como substrato para a transesterificação para a obtenção do lactato de etila. A Figura 31 mostra como ficaria a proposta de biorrefinaria integrada com o ciclo descrito acima.

Figura 31- Proposta de biorrefinaria integrada com extração de cafeína por lactato de etila.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Cruz et al. (2012) revelaram em suas pesquisas um potencial alto de reutilização da borra do café expresso, principalmente no que se refere à recuperação de cafeína, podendo representar um retorno econômico considerável, exigindo uma logística de recuperação e transporte bem definida para viabilidade econômica (CRUZ et al., 2012).

O processo proposto torna-se interessante não somente do ponto de vista ambiental, já que nele os próprios resíduos agroindustriais servem como matérias-primas, como também do ponto de vista econômico, uma vez que agrega valor a diversos compostos aplicáveis industrialmente que inicialmente seriam desperdiçados.

7. Conclusões e Sugestões

7.1. Considerações Finais

Pouco se sabe sobre a extração da cafeína da borra do café. Sabe-se que a cafeína pode ser extraída da folha de chás com o uso de solventes orgânicos. Entretanto, pesquisas revelam sua toxicidade e potencial cancerígeno.

O lactato de etila é um solvente que vem ganhando destaque por ser ambientalmente correto e por poder ser obtido de biomassa fermentada. Além disso, tem mostrado a mesma eficácia que outros solventes derivados do petróleo. Por isso, seria interessante o desenvolvimento de mais estudos para verificar a eficiência da extração de cafeína com o uso desse solvente.

Além disso, o cálculo de viabilidade econômica de desenvolvimento de uma biorrefinaria com o objetivo de reaproveitar os resíduos analisados presentes na borra ajudaria na validação do potencial de aplicação biotecnológica desses resíduos agroindustriais. Um ponto de atenção ao processo proposto é a etapa de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica, que pode acabar encarecendo o processo.

7.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Caracterização experimental da borra de café quanto ao conteúdo de cafeína e comparação do seu conteúdo em amostras de *Coffea arabica* e *Coffea canephora*.
- Investigação da solubilidade de cafeína no lactato de etila.
- Validação experimental da eficiência de extração de cafeína da borra de café pelo uso de lactato de etila como biossolvente.
- Verificação experimental da obtenção de ácido láctico com o uso da biomassa lignocelulósica presente na borra do café como substrato, com a investigação dos custos dessa etapa de pré-tratamento.
- Análise do conteúdo de cafeína após a hidrólise da borra de café, para garantir que não houve degradação no processo.

- Análise de custos de viabilidade econômica do projeto sugerido integrado à proposta de desenvolvimento de biorrefinaria analisada neste trabalho.

8. Bibliografia

- A origem do café e a Arábia. **Revista Cafeicultura**, 2006. Disponível em: <<https://revistacafeicultura.com.br/?mat=5927>>. Acesso em: 02 nov. 2019.
- ADAMES, C. Café de formas diferentes. **Adega**, 2013. Disponível em: <https://revistaadega.uol.com.br/artigo/cafe-de-formas-diferentes_9431.html>. Acesso em: 25 nov. 2019.
- Associação Brasileira da Indústria de Café (ABIC). **Brasil é o segundo maior consumidor de café no mundo**. Disponível em: <<http://abic.com.br/brasil-e-o-segundo-maior-consumidor-do-cafe-no-mundo/>>. Acesso em: 02 nov. 2019.
- Associação Brasileira da Indústria de Café (ABIC). **Indicadores da Indústria de Café / 2017**. Disponível em: <<http://abic.com.br/estatisticas/indicadores-da-industria/indicadores-da-industria-de-cafe-2017/#consint2017.%20Acesso%20em%20outubro%20de%202018>>. Acesso em: 03 nov. 2019.
- Associação Brasileira da Indústria de Café (ABIC). **Métodos de preparo**. Disponível em: <<http://abic.com.br/o-cafe/dicas-do-cafe/metodos-de-preparo/>>. Acesso em: 24 nov. 2019.
- ASTHANA, N.; KOLAH, A.; VU, D. T.; LIRA, C. T.; MILLER, D. J.; A Continuous Reactive Separation Process for Ethyl Lactate Formation. **Organic Process Research and Development**, v. 9, n. 5, p. 599-607, 2005.
- BALDINO, L.; CARDEA, S.; REVERCHON, E. Production of antimicrobial membranes loaded with potassium sorbate using a supercritical phase separation process. **Innov. Food Sci. Emerg. Technol.**, v. 34, p. 77-85, 2016.
- BALLESTEROS, L. F.; TEIXEIRA, J. A.; MUSSATTO, S. I. Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. **Food Bioprocess Technol.**, v. 7, p. 3493-3503, 2014.
- BELITZ, H.-D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. **Food Chemistry**. 4. ed. Berlin: Springer, 2009.
- BERMEJO, D. V.; LUNA, P.; MANIC, M. S.; VISAK, V. N.; REGLERO, G.; FORNARI, T. Extraction of caffeine from natural matter using a bio-renewable agrochemical solvent. **Food and Bioproducts Processing**, v. 91, p. 303-309, 2013.
- BIZZOTTO, C. S.; MAINHART, A. D.; BALLUS, C. A.; JUNIOR, F. A. S. C.; GODOY, H. T. Multivariate optimization of residual caffeine extraction from decaffeinated coffee. **Eclética Química**, v. 38, p. 45-53, 2013.
- BLANCHARD, J.; SAWERS, S. J. The absolute bioavailability of caffeine in man. **Eur. J. Clin. Pharmacol.**, v. 24, p. 93-98, 1983.
- BORRELLI, F. C.; ESPOSITO, F.; NAPOLITANO, A.; RITIENI, A.; FOGLIANO, V. Characterization of a New Potential Functional Ingredient: Coffee Silverskin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 5, p. 1338-1343, 2004.
- BUERGE, I. I.; POIGER, T.; MULLER, M. D.; BUSER, H. R. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. **Environ Sci Technol.**, v. 37, n. 4, p. 691-700, 2003.

CAETANO, N. S.; CALDEIRA, D.; MARTINS, A. A.; MATA, T. M. Valorisation of spent coffee grounds: production of biodiesel via enzymatic catalysis with ethanol and a co-solvent. **Waste Biomass Valor**, v. 8, p. 1981-1994, 2017.

CAETANO, N. S.; SILVA, V. F. M.; MELO, A. C.; MARTINS, A. A.; MATA, T. M. Spent coffee grounds for biodiesel production and other applications. **Clean Techn Environ Policy**, v. 16, p. 1423-1430, 2014.

CAMPARDELLI, R.; TRUCILLO, P.; REVERCHON, E. A supercritical fluid-based process for the production of fluorescein-loaded liposomes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 55, p. 5359-5365, 2016.

CHEMAT, F.; ROMBAUT, N.; SICAIRE, A. G.; MEULLEMIESTRE, A.; FABIANO-TIXIER, A-S.; ABERT-VIAN, M. Ultrasound assisted extraction of food and natural products: mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications—a review. **Ultrason Sonochem.**, v. 34, p. 540-560, 2017.

Conselho dos Exportadores de Café do Brasil (Cecafé). Relatório Mensal de Exportações, p. 1-20, 2019.

Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB). Análise Mensal - Café - Janeiro de 2019, p. 1-12, 2019.

CORRÊA, C. P.; OLIVEIRA, G. H. H.; VASCONCELOS, W. L.; VARGAS-ELÍAS, G. A.; SANTOS, F. L.; NUNES, E. H. M. Preservation of roasted and ground coffee during storage. Part 2: Bulk density and intergranular porosity. **Rev. Bras. Eng. Agríc. Amb.**, v. 20, n. 7, p. 666-671, 2016.

CRUZ, R.; CARDOSO, M. M.; FERNANDES, L.; OLIVEIRA, M.; MENDES, E.; BAPTISTA, P.; MORAIS, S.; CASAL, S. Espresso Coffee Residues: A Valuable Source of Unextracted Compounds. **J. Agric. Food Chem.**, v. 60, n. 32, p. 7777-7784, 2012.

DE MARCO, I.; RIEMMA, S.; IANONNE, R. Life cycle assessment of supercritical CO₂ extraction of caffeine from coffee beans. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, p. 393-400, 2018.

DELGADO, P.; SANZ, M. T.; BELTRÁN, S.; NUNEZ, L. A. Ethyl lactate production via esterification of lactic acid with ethanol combined with pervaporation. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, p. 693-700, 2010).

Dicas para o preparo de um café perfeito. **Revista Cafeicultura**, 2010. Disponível em: <<https://revistacafeicultura.com.br/?mat=30393/>>. Acesso em: 24 nov. 2019.

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 de Química**, v. 9, n. 1, p. 107-134, 2017.

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

FAN, L.; PANDEY, A.; MOHAN, L.; SOCCOL, C. R. Use of various coffee industry residues for the cultivation of *Pleurotus ostreatus* in solid state fermentation. **Acta Biotechnol.**, v. 20, n. 1, p. 41-52, 2000.

FARAH, A. **Coffee constituents**. In: Chu Y-F (ed) Coffee: emerging health effects and disease prevention. Wiley, London, p. 21–58, 2012.

FERNANDES, Cláudio. Economia cafeeira e industrialização do Brasil. **Brasil Escola**. Disponível em: <<https://brasilecola.uol.com.br/historiab/republica-cafe-industrializacao.htm/>>. Acesso em: 17 nov. 2019.

FISONE, G.; BORGKVIST, A.; USIELLO, A. Caffeine as a psychomotor stimulant: mechanism of action. **Cell. Mol. Life Sci.**, v. 61, p. 857-872, 2004.

FONSECA, Janaína de Oliveira; RESENDE, Laís Sousa; CASTANHEIRA, Dalys Toledo. Pós colheita: essencial para qualidade do seu café. **Café Point**, 2014. Disponível em: <<https://www.cafepoint.com.br/noticias/tecnicas-de-producao/poscolheita-essencial-para-qualidade-do-seu-cafe-90957n.aspx/>>. Acesso em: 03 nov. 2019.

FREDHOLM, B. B. Adenosine, adenosine receptors and the actions of caffeine. **Pharmacol. Toxicol.**, v. 76, p. 93-101, 1995.

GADKARI, P. V.; KADIMI, U. S.; BALARAMAN, M. Catechin concentrates of garden tea leaves (*Camellia sinensis* L.): extraction/isolation and evaluation of chemical composition. **J Sci Food Agric.**, v. 94, n. 14, p. 2921-2928, 2014.

GIROTTO, F.; PIVATO, A.; COSSU, R.; NKENG, G. E.; LAVAGNOLO, M. C. The broad spectrum of possibilities for spent coffee grounds valorisation. **J Mater Cycles Waste Manag.**, v. 20, p. 695-701, 2017.

GOLMAKANI, M. T.; MENDIOLA, J. A.; REZAIIEC, K.; IBANEZ, E. Expanded ethanol with CO₂ and pressurized ethyl lactate to obtain fractions enriched in -linolenic acid from *Arthrospira platensis* (*Spirulina*). **J. Supercrit. Fluids**, v. 62, p. 109-115, 2012.

GONZALEZ, C. J.; CURZONS, A.; CONSTABLE, D.; CUNNINGHAM, V. **Int. J. Life Cycle Assess.**, v. 9, p. 114-121, 2004.

HALAL, S. L. M. el. **Composição, processamento e qualidade do café**. Trabalho Acadêmico (Bacharelado em Química de Alimentos) – Faculdade de Ciências Domésticas, Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, p. 46, 2008.

HERNANDEZ, E. J.; LUNA, P.; STATEVA, R. P.; NAJDANOVIK, V.; REGLERO, G.; FORNARI, T. Liquid-liquid phase transition of mixtures comprising squalene, olive oil, and ethyl lactate: application to recover squalene from oil deodorizer distillates. **J. Chem. Eng.**, v. 56, p. 2148-2152, 2011.

How to find the right coffee roast for you. **Starbucks**. Disponível em: <<https://athome.starbucks.com/how-to-find-the-right-coffee-roast-for-you/>>. Acesso em: 26 nov. 2019.

How to use a french press properly. 2013. Disponível em: <<http://www.infohow.org/food-drink/how-to-use-a-french-press-properly/>>. Acesso em: 26 nov. 2019.

HU, X.; WAN, X.; BAL, R.; YANG, H. Theobromine and caffeine recovery with solvent extraction. **Separation Science and Technology**, v. 38, n. 14, p. 3609-3624, 2003.

HUDECKOVA, H.; NEUREITER, M.; OBRUCA, S.; FRUHAUF, S.; MAROVA, I. Biotechnological conversion of spent coffee grounds into lactic acid. **Letters in Applied Microbiology**, v. 66, p. 306-312, 2018.

Industrial Bioproducts: Today and Tomorrow, U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, Washington, D.C., 2003

- ISHIDA, B. K.; CHAPMAN, N. H. Carotenoid extraction from plants using a novel, environmentally friendly solvent. **J. Agric. Food Chem.**, v. 57, p. 1051-1059, 2009.
- 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, n. 2, p. 1166-1174, 2014.
- JONSSON, L. J.; MARTIN, C. Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. **Bioresour Technol.**, v. 199, p. 103–112, 2016.
- K. Zosel, Process for recovering caffeine, US Patent 3,806,619 (1974).
- K. Zosel, Process for the decaffeination of coffee, US Patent 4,260,639 (1981).
- KARMEE, S. K. A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites. **Waste Management**, v. 72, p. 240-254, 2018.
- KASINATHAN, P.; KWAK, H.; LEE, U.; HWANG, D. W.; HWANG, Y. K.; CHANG, J. S. Synthesis of ethyl lactate from ammonium lactate solution by coupling solvent extraction with esterification. **Separation and Purification Technology**, v. 76, n. 1, p. 1-7, 2010.
- KIDA, K.; SONODA IKBAL, Y. Treatment of coffee waste by slurry-state anaerobic digestion. **J. Ferment. Bioeng.**, v. 73, n. 5, p. 390-395, 1992.
- KIM, Y.; KWAK, S. M.; MYUNG, S. Caffeine intake from coffee or tea and cognitive disorders: a meta-analysis of observational studies. **Neuroepidemiology**, v. 44, p. 51-63, 2015.
- KONDAMUDI, N.; MOHAPATRA, S. K.; MISRA, M. Spent coffee grounds as a versatile source of green energy. **J. Agric. Food Chem.**, v. 56, p. 11757-11760, 2008.
- KOSTENBERG, D.; MARCHAIM, U. Solid waste from the instant coffee industry as a substrate for anaerobic thermophilic digestion. **Water Sci. Technol.**, v. 27, n. 2, p. 97-107, 1993.
- KOUTINAS, M.; MENELAOU, M.; NICOLAOU, E. N. Development of a hybrid fermentation-enzymatic bioprocess for the production of ethyl lactate from dairy waste. **Bioresour. Technol.**, v. 165, p. 343-349, 2014.
- KOVALCIK, A.; OBRUCA, S.; MAROVA, I. Valorization of spent coffee grounds: A review. **Food and Bioproducts Processing**, v. 110, p. 104-119, 2018.
- KUO, Y. C.; YUAN, S. F.; WANG, C. A.; HUANG, Y. J.; GUO, G. L.; HUANG, W. S. Production of optically pure l-lactic acid from lignocellulosic hydrolysate by using a newly isolated and d-lactate dehydrogenase gene-deficient *Lactobacillus paracasei* strain. **Bioresour Technol.**, v. 198, p. 651-657, 2015.
- KWON, E. E.; YI, H.; JEON, Y. J. Sequential co-production of biodiesel and bioethanol with spent coffee grounds. **Bioresour. Technol.**, v. 136, p. 475-480, 2013.
- LEIFA, F.; PANDEY, A.; SOCCOL, C. R. Production of *Flammulina velutipes* on coffee husk and coffee spent-ground. **Braz. Arch. Biol. Technol.**, v. 44, p. 205-212, 2001.
- LEME, D. S. **Reconhecimento de padrões em torra de cafés especiais e integração de informações no processo de análise sensorial**. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia de Sistemas e Automação) – Universidade Federal de Lavras. Lavras, p. 144, 2016.
- LENZ, R. W.; MARCHERSSAULT, R. H. Bacterial Polyesters: Biosynthesis, Biodegradable Plastics and Biotechnology. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 1, 2005.

- LI, X.; ZHANG, X.; JIAN, H.; XU, X.; XI, Y. Biocycle Fermentation Based on Lactic Acid Bacteria and Yeast for the Production of Natural Ethyl Lactate. **Asc Omega**, v. 4, p. 16009-16015, 2019.
- LIU, K.; PRICE, G. W. Evaluation of three composting systems for the management of spent coffee grounds. **Bioresour. Technol.**, v. 44, p. 205-212, 2011.
- LYNGE, E.; ANTTILA, A.; HEMMINKI, K. Organic solvents and câncer. **Cancer causes & control**, v. 8, n. 3, p. 406-419, 1997.
- MACHMUDAH, S.; KITADA, K.; SASAKI, M.; GOTO, M.; MUNEMASA, J.; YAMAGATA, M. Simultaneous Extraction and Separation Process for Coffee Beans with Supercritical CO₂ and Water. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 50, p. 2227-2235, 2011.
- MALUF, M. P.; FILHO, O. G. **Avaliação Fenológica de Frutos de Café a Partir da Quantificação da Expressão de Genes Marcadores – proposta de uma ferramenta complementar**. Brasília: Embrapa Café, 2011. 36 p. (EMBRAPA-SAPC. Documentos, 8).
- MANDAL, S. C.; MANDAL, V.; DAS, A. K. **Essentials of Botanical Extraction**. Elsevier, 2015.
- MANIC, M. S.; VILLANUEVA, D.; FORNARI, T.; QUEIMADA, A. J.; MACEDO, E. A.; NAJDANOVIK, V. Solubilities of high-value compounds in ethyl lactate: measurements and modelling. **J. Chem. Thermodyn.**, v. 48, p. 93-100, 2012.
- MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Café no Brasil**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/cafe/cafeicultura-brasileira/>>. Acesso em: 03 nov. 2019.
- MARTINS, Ana Luiza. **História do Café**. São Paulo: Editora Contexto, 2008.
- MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Bio-refinery approach for spent coffee grounds valorization. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 1077-1084, 2018.
- MATTOS, I. L.; QUEIROZ, R. R. U. PERVAPORAÇÃO: UMA TÉCNICA DE SEPARAÇÃO CONTÍNUA NÃO CROMATOGRÁFICA, 1997.
- MAY, P. The Maillard Reaction. 2002. Disponível em: <<http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2002/rakotomalala/maillard.htm>>. Acesso em: 26 nov. 2019.
- MCLELLAN, T. M.; CALDWELL, J. A.; LIEBERMAN, H. R. A review of caffeine's effects on cognitive, physical and occupational performance. **Neuroscience and Biobehavioral Reviews**, v. 71, p. 294-312, 2016.
- MDIC. Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços. **Comes Vis: Brasil (Geral)**. Disponível em: <<http://www.mdic.gov.br/comercio-exterior/estatisticas-de-comercio-exterior/comex-vis/frame-brasil>>. Acesso em: 17 nov. 2019.
- MENDELEZ, V. J. H.; BARBOSA, R. D. High intensity ultrasound assisted decaffeination process of coffee beans in aqueous médium. **J Food Sci Technol.**, v. 55, n. 12, p. 4901-4908, 2018.
- MESQUITA, Carlos Magno de et al. **Manual do café:colheita e preparo (Coffea arabica L.)**. Belo Horizonte: EMATER-MG, 2016. 52 p. il.

- MONTEIRO, M. C.; TRUGO, L. C. Determinação de compostos bioativos em amostras comerciais de café torrado. **Quím. Nova**, v. 28, n. 4, 2005.
- MULLEN, W.; NEMZER, B.; STALMACH, A.; ALI, S.; COMBET, E. Polyphenolic and Hydroxycinnamate Contents of Whole Coffee Fruits from China, India, and Mexico Phenolic compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 22, p. 5298-5309, 2013.
- MULET, A.; CARCEL, J.; BENDITO, J.; ROSELLO, C.; SIMAL, S. Ultrasonic mass transfer enhancement in food processing. **Transport phenomena in food processing**, 2002.
- MURTHY, P. S.; NAIDU, M. M.; SRINIVAS, P. Production of α -amylase under solid-state fermentation utilizing coffee waste. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 84, p. 1246-1312, 2009.
- MURTHY, P. S.; NAIDU, M. M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition-A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 66, p. 45-58, 2012.
- MUSSATO, S. I.; BALLESTEROS, L. F.; MARTINS, S.; TEIXEIRA, J. A. Extraction of antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. **Separation and Purification Technology**, v. 83, p. 173-179, 2011.
- MUSSATO, S. I.; MACHADO, E. M. S.; CARNEIRO, L. M.; TEIXEIRA, J. A. Sugars metabolism and ethanol production by diferente yeast strains from coffee industry wastes hydrolysates. **Appl. Energy**, v. 92, p. 763-768, 2012.
- NABAIS, J. M. V.; NUNES, P.; CARROTT, M. R.; GARCÍA, A. M.; DIEZ, M. A. D. Production of activated carbons from coffee endocarp by CO₂ and steam activation. **Fuel Processing Technology**, v. 89, p. 262-268, 2008.
- NOVAES, F. J. M.; JÚNIOR, I. I.; SUTILI, F. K.; MARRIOTT, P. J.; BIZZO, H. R.; NETO, F. R. A.; DE SOUZA, R. O. M. A.; REZENDE, C. M. Lipase-catalysed esters synthesis of cafestol and kahweol. **Food Chemistry**, v. 258, p. 226-233, 2018.
- OBRUCA, S.; BESENOVA, P.; PTRIK, S.; OBORNA, J.; PRIKRYL, R.; MAROVA, I. Production of polyhydroalkanoates using hydrosolysate of spent coffee grounds. **Process Biochem.**, v. 49, n. 9, p. 1409-1414, 2014.
- OKUNO, T.; SUGIYAMA, T.; TOMINAGA, M.; KOJIMA, S.; IKEDA, T. Effects of caffeine on microcirculation of the human ocular fundus. **Jpn J Ophthalmol.**, v. 46, n. 2, p. 170-176, 2002.
- Organização Internacional do Café (OIC). Relatório sobre o mercado de café – setembro de 2019, p. 1-7, 2019.
- PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; BRAND, D.; MOHAN, R.; ROUSSOS, S. Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. **Biochemical Engineering Journal**, v. 6, n. 2, p. 153-162, 2000.
- PARK, J.; KIM, B.; LEE, J. W. In-situ transesterification of wet spent coffee grounds for sustainable biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 221, p. 55-60, 2016.
- PEREIRA, C. S. M.; SILVA, V. M. T. M.; RODRIGUES, A. E. Ethyl lactate as a solvent: properties, applications and production process – a review. **Green Chem.**, v. 13, p. 2658-2671, 2011.
- PETRIK, S.; OBRUCA, S.; BENESOVA, P.; MAROVÁ, I. Bioconversion of spent coffee grounds into carotenoids and other valuable metabolites by selected red yeast strains. **Biochem. Eng. J.**, v. 90, p. 305-315, 2014.

- PHILIPPIS, F. M. **Extração com CO₂ supercrítico de óleos essenciais de Hon-sho e Ho-sho – experimentos e modelagem**. Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: p. 114, 2001.
- PINTO, Tales dos Santos. Raízes do café no Brasil. **Brasil Escola**. Disponível em: <<http://brasilecola.uol.com.br/historia/o-cafe-no-brasil-suas-origens.htm/>>. Acesso em: 28 out. 2019.
- PUJOL, D.; LIU, C.; OLIVELLA, M. À.; VILLAESCUSA, I.; PEREIRA, H. The chemical composition of exhausted coffee waste. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 423-429, 2013.
- 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**, v. 115, n. 1, p. 79-85, 2009.
- RAMALHO, A. R.; VENEZIANO, W.; ROCHA, R. B.; DE OLIVEIRA, C. L. L. G.; CASSARO, J. G. **Cultivares de cafeeiros Conilon e Robusta indicadas para o Estado de Rondônia**. Porto Velho, EMBRAPA Rondônia, 2009, 10 p. (Comunicado Técnico, 348).
- RIBEIRO, B. B.; MENDONÇA, L. M. V. L.; ASSIS, G. A.; MENDONÇA, J. M. A. de; MALTA, M. R.; MONTANARI, F. F. Avaliação química e sensorial de *blends* de *Coffea canephora* e *Coffea arabica* L. **Coffee Science**, v. 9, n. 2, p. 178-186, 2014.
- RIBEIRO, H.; MARTO, J.; RAPOSO, S.; AGAPITO, M.; ISAAC, V.; CHIARI, B. G.; LISBOA, P. F.; PAIVA, A.; BARREIROS, S.; SIMÕES, P. From coffee industry waste materials to skinfriendly products with improved skin fat levels. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, v. 115, p. 330-336, 2013.
- RIBEIRO, J. O processo da torra. **Revista Adega**, 2010. Disponível em: <https://revistaadega.uol.com.br/artigo/o-processo-da-torra_1429.html/>. Acesso em: 04 nov. 2019.
- RIBEIRO, J. P.; VICENTE, E. D.; GOMES, A. P.; NUNES, M. I.; ALVES, C.; TARELHO, L. A. C. Effect of industrial and domestic ash from biomass combustion, and spent coffee grounds, on soil fertility and plant growth: experiments at field conditions. **Environ. Sci. Pollut.**, v. 24, n. 18, p. 15270-15277, 2017.
- RIOS, O. G.; QUIROZ, M. L. S.; BOULANGER, R.; BAREL, M.; GUYOT, B.; GUIRAUD, J. P.; GALINDO, S. S. Impact of “ecological” post-harvest processing on the volatile fraction of coffee beans: I. Green coffee. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, p. 289-296, 2007.
- ROBERTSON, D.; WADE, D.; WORKMAN, R.; WOOSLEY, R. L. Tolerance to the humoral and hemodynamic effects of caffeine in man. **J. Clin. Invest.**, v. 67, p. 1111-1117, 1981.
- SALDANÃ, M. D. A.; MOHAMED, R. S.; BAER, M. G.; MAZZAFERA, P. J.; Extraction of Purine Alkaloids from Mate (*Ilex paraguariensis*) using Supercritical CO₂. **J. Agric. Food Chem.**, v. 47, 1999.
- SARRAZIN, C. et al. Representativeness of coffee aroma extracts: a comparison of different extraction methods. **Food Chemistry**, v. 70, p. 99-106, 2000.
- SHARIF, R.; AHMAD, S. W.; ANJUM, H.; RAMZAN, N.; MALIK, S. R. Effect of Infusion Time and Temperature on Decaffeination of Tea Using Liquid-Liquid Extraction Technique. **Journal of Food Processing Engineering**, v. 37, n. 1, p. 46-52, 2013.

- SHELDON, R. A. **Green Chem.** v. 9, p. 1273-1283, 2007.
- SHRIVAS, K.; WU, H. F. Rapid determination of caffeine in one drop of beverages and foods using drop-to-drop solvent microextraction with gas chromatography/mass spectrometry. **J Chromatogr A.**, v. 1170, n. 1-2, p. 9-14, 2007.
- SIL'KIS, I. G. Search for approaches to correction of daytime sleepiness induced by dopaminergic drugs during treatment of Parkinson's disease: neurochemical aspects. **Neurochem. J.**, v. 3, p. 253-265, 2009.
- SILVA, L. C. da; MORELI, A. P.; JOAQUIM, T. N. M. *Café: beneficiamento e industrialização*. Embrapa Rondônia, 2015.
- SILVA, M. A.; NEBRA, S. A.; SILVA, M. J. M.; SANCHEZ, C. G. The use of biomass residues in the Brazilian soluble coffee industry. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, p. 457-467, 1998.
- SMIRNOVA, I.; MAMIC, J.; ARLT, W. Adsorption of drugs on sílica aerogels. **Langmuir**, v. 19, p. 8521-8525, 2003.
- SOARES, M. J. O. **O harém aos rés do chão. Imaginário europeu e representações médicas sobre o lugar sereto, 1599-1791**. Tese de Doutorado (Pós-graduação em História Social) – Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 389, 2015.
- SOUZA, F. de F.; SANTOS, J. C. F.; COSTA, J. N. M.; SANTOS, M. M. dos. **Características das principais variedades de café cultivadas em Rondônia**. Porto Velho: Embrapa Rondônia, 2004, 26 p. (EMBRAPA-CPAF. Documentos, 93).
- TAVARES, C.; SAKATA, R. K. Caffeine in the treatment of pain. **Rev Bras Anesthesiol.**, v. 62, n. 3, p. 387-401, 2012.
- TELLO J.; VIGUERA, M.; CALVO, L. Extraction of caffeine from Robusta coffee (*Coffea canephora* var. Robusta) husks using supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 59, p. 53-60, 2011.
- TEMPLE, J. L.; BERNARD, C.; LIPSHULTZ, S. E.; CZACHOR, J. D.; WESTPHAL, J. A.; MESTRE, M. A. The Safety of Ingested Caffeine: A Comprehensive Review. **Front Psychiatry**, v. 8, n. 80, 2017.
- TOKIMOTO, T.; KAWASAKI, N.; NAKAMURA, T.; AKUTAGAWA, J.; TANADA, S. Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass. **J. Colloid Interf. Sci.**, v. 281, p. 56-61, 2005.
- VERARDI, Cláudia Albuquerque. *Café: origem e tradição*. Pesquisa Escolar Online, **Fundação Joaquim Nabuco**, Recife. Disponível em: <<http://basilio.fundaj.gov.br/pesquisaescolar/index.php/>>. Acesso em: 26 out. 2019.
- WANG, H.; PROVAN, G. J.; HELLIWELL, K.; Tea fla-vonoids: their functions, utilization and analysis. **Trends in Food Science and Technology**, v. 11, p. 152-160, 2000.
- WILLSON, C. The clinical toxicology of caffeine: A review and case study. **Toxicology Reports**, v. 5, p. 1140-1152, 2018.
- WILSON, N. Mapping Roasting Plans Between Different Machines. **Daily Coffee News**, 2017. Disponível em: <<https://dailycoffeenews.com/2017/03/27/mapping-roasting-plans-between-different-machines/>>. Acesso em: 02 dez. 2019.

X. Feng, D. Yu and X. Liu, China Pat., CN 1114305, 1996

YOO, D. E.; JEONG, K. M.; HAN, S. Y.; KIM, E. M.; JIN, Y; LEE, J. Deep eutectic solvent-based valorization of spent coffee grounds. **Food Chemistry**, v. 255, p. 357-364, 2018.

YORK, Michael. Arabica vs. Robusta coffee beans – 5 key differences. **Espresso Perfecto**. Disponível em: <<http://www.espressoperfecto.com>>. Acesso em: 02 nov. 2019.

ZHANG, Y.; SUN, W.; WANG, H.; GENG, A. Polyhydroxybutyrate production from oil palm empty fruit bunch using *Bacillus megaterium* R11. **Bioresour. Technol.**, v. 147, p. 307-314, 2013.