



# Caracterização química do óleo de café verde (*Coffea arabica*) obtido por prensagem

Rodrigo Mendonça Velloso da Silva

Monografia em Engenharia Química

Orientadores (as):

Claudia Moraes de Rezende, D.Sc.

Suely Pereira Freitas, D.Sc.

Março de 2021

# **CARATERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE CAFÉ VERDE (*Coffea arabica*) OBTIDO POR PRENSAGEM**

***Rodrigo Mendonça Velloso da Silva***

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

Aprovado por:

---

Lauro Luís Martins Medeiros de Melo, D.Sc.

---

Isabelle Santana, D.Sc.

---

Eveline Lopes Almeida, D.Sc.

Orientado por:

---

Prof.<sup>a</sup> Suely Pereira Freitas, D.Sc.

---

Prof.<sup>a</sup> Cláudia Moraes de Rezende, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Março de 2021

## CIP - Catalogação na Publicação

DM539c Da Silva, Rodrigo Mendonça Velloso  
Caracterização química do óleo de café verde  
(Coffea arabica) obtido por prensagem. / Rodrigo  
Mendonça Velloso Da Silva. -- Rio de Janeiro, 2021.  
41 f.

Orientadora: Suely Pereira Freitas.  
Coorientadora: Claudia Moraes De Rezende.  
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -  
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de  
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2021.

1. Óleo. 2. Café. 3. Prensagem. I. Freitas, Suely  
Pereira, orient. II. De Rezende, Claudia Moraes,  
coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos  
pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a minha família pelo apoio e incentivo, que me permitiram seguir o caminho que escolhi sem maiores dificuldades.

Às professoras e orientadoras Claudia Moraes de Rezende e Suely Pereira Freitas, pelos ensinamentos, apoio, confiança e incentivos que me permitiram abrir novos horizontes e conhecer diversas áreas do conhecimento.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Análises de Aromas, pelas risadas na salinha do café, pela ajuda com os experimentos e pelas diversas situações e experiências que vivemos juntos.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Processamento de Matérias Primas Vegetais, pela ajuda com as análises e com a prensagem, pelos ótimos momentos ao longo do período letivo e por todos os conhecimentos compartilhados.

Á todos aqueles que de alguma forma contribuíram para o sucesso desse trabalho e me ajudaram a concluí-lo.

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

## **CARATERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE CAFÉ VERDE (*Coffea arabica*) OBTIDO POR Prensagem**

Rodrigo Mendonça Velloso Da Silva

Março, 2021

Orientadores: Prof. Suely Pereira Freitas, DSc.

Prof. Cláudia Moraes de Rezende, DSc.

A fração lipídica (ou óleo) dos grãos de café arábica (*Coffea arabica* L.) apresenta em sua composição química diversas substâncias, tais como ácidos graxos esterificados, diterpenos de esqueleto caurano (cafestol e caveol), esteróis, tocoferóis, amidas de serotonina entre outros. Recentemente, a indústria de cosméticos voltou seus olhos para o uso da fração lipídica de café como hidratante e emoliente, além de expressar crescente interesse em sua capacidade de bloquear raios solares UV nocivos à pele humana, característica essa recentemente atribuída aos diterpenos. Para que as propriedades do óleo sejam preservadas, é comumente feita uma extração por prensagem a frio, sem presença de solventes orgânicos. Neste trabalho foi realizada a extração do óleo dos grãos verdes moídos por esmagamento em prensa contínua do tipo rosca sem fim, alterando-se as condições de operação de acordo com planejamento fatorial completo 2<sup>4</sup>. Os rendimentos de óleo variaram entre 2,65 a 6,27 %, sendo que a condição de maior rendimento representa 62% da fração lipídica total presente no grão. O teor de ácidos graxos encontrado está de acordo com a literatura, com faixa para o ácido palmítico entre 32,8-33,5 %, o ácido esteárico entre 7,6-7,8 %, ácido oleico entre 8,5-8,7 %, o ácido linoleico entre 44,6-46 %, o ácido linolênico entre 1,3-1,4 %, o ácido araquídico entre 2,9-3,2 % e o ácido behênico entre 0,7-1,0 %. Os diterpenos cafestol e caveol apresentaram teores variando entre 37,11-47,14 mg/g e 13,88-16,72 mg/g respectivamente. As amidas de serotonina presentes no óleo variaram entre 108,04-577,37 µg/mL para C20-5HT e 212,21-1068,10 µg/mL para C22-5HT.

Palavras-chave: Café, Óleo, Prensagem, Diterpenos, Lipídios.

## SUMÁRIO

1. Introdução .....	10
2. Objetivos .....	11
2.1. Objetivo Geral .....	11
2.2. Objetivos Específicos .....	11
3. Revisão Bibliográfica.....	12
3.1. Panorama do café e óleos vegetais como produtos .....	12
3.2. Café e sua fração lipídica.....	13
3.3. Processos de Extração .....	15
4. Materiais e Métodos .....	17
4.1. Matéria prima .....	17
4.2. Processos de Extração .....	17
4.2.1. Prensagem .....	17
4.2.2. Solvente.....	17
4.3. Planejamento experimental.....	17
4.4. Caracterização dos grãos e dos óleos .....	18
4.4.1. Umidade total.....	18
4.4.2. Composição em ácidos graxos.....	19
4.4.3. Diterpenos .....	19
4.4.4. Amidas de Serotonina .....	20
4.4.5. Cafeína .....	20
4.4.6. Estabilidade Oxidativa .....	21
4.4.7. Índice de Acidez .....	21
5. Resultados e Discussões .....	22
5.1. Planejamento Experimental .....	22
5.1.1. Rendimento .....	22
5.1.2. Ácidos Graxos .....	26

5.1.3. Diterpenos .....	28
5.1.4. Amidas de Serotonina .....	31
5.2. Outras Análises.....	32
5.2.1. Umidade .....	32
5.2.2. Extração por Soxhlet .....	32
5.2.3. Cafeína .....	33
5.2.4. Estabilidade Oxidativa .....	34
5.2.5. Índice de Acidez .....	35
6. Conclusões .....	36
7. Sugestões para futuras pesquisas .....	37
8. Referência Bibliográficas.....	38

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Produção mundial de café verde em 2020.....	13
Figura 2 - Rendimento percentual de óleo obtido em cada prensagem realizada.....	23
Figura 3 – Diagrama de pareto correlacionando o rendimento percentual de óleo e as variáveis alteradas entre as diferentes prensagens. ....	25
Figura 4 – Superfície de resposta mostrando a modificação no rendimento percentual de óleo em função do pré-aquecimento e Mesh (tamanho de partícula)	26
Figura 5 – Valores percentuais obtidos para o ácido palmítico e linoleico nas diferentes condições de prensagem e extração por Soxhlet, exemplificando o perfil de ácidos graxos saturados e insaturados, respectivamente, encontrado nos experimentos.....	27
Figura 6 – Quantificação dos diterpenos caveol e cafestol em mg/g nos óleos oriundos das diferentes condições de prensagem e da extração por Soxhlet .....	30
Figura 7 – Diagramas de pareto correlacionando a quantidade dos diterpenos caveol e cafestol, respectivamente, com as variáveis alteradas entre as diferentes prensagens.....	31
Figura 8 – Quantificação das amidas C20-5HT e C22-5HT, expressas em µg/g, para as diferentes condições de prensagem e extração por Soxhlet. ....	31
Figura 9 - Placa de CCD exposta a luz UV 254 nm. ....	34
Figura 10 – Resultados obtidos no Rancimat para análise de óleo de soja refinado e óleo de café verde prensado oriunda da condição de prensagem 8. ....	35



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Exportação brasileira de soja, em toneladas, e principais destinos.....	12
<i>Tabela 2 - Composição do óleo de café verde arábica .....</i>	<i>14</i>
Tabela 3 – Perfil de ácidos graxos em óleos de café verde arábica e robusta.....	15
Tabela 4 - Condições do planejamento experimental para prensagem dos grãos de café verde.....	18
Tabela 5 – Rendimento percentual de óleo e respectivas condições de prensagem de cada prensagem.....	22
Tabela 6 - Rendimentos percentuais, médias, desvios e coeficientes de variação dos óleos de prensagens realizadas em triplicata.....	24
Tabela 7 – Composição percentual de ácidos graxos presentes nos óleos obtidos nas diferentes condições de prensagem.....	27
Tabela 8 – Resultados obtidos por Cornelio-Santiago et al, (2017) para extração de óleo por solvente e fluido supercrítico; resultados obtidos no presente estudo para extração de óleo por solvente e por prensagem. ....	28
Tabela 9 – Quantificação dos diterpenos caveol e cafestol em mg/g presentes nos óleos obtidos pelas diferentes condições de prensagem. ....	30
Tabela 10 – Rendimentos percentuais, médias, desvios e coeficientes de variação dos óleos obtidos por extração em aparelho Soxhlet. ....	33

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil vem investindo cada vez mais no agronegócio do café, e a cada ano que passa aumenta sua parcela na produção mundial deste. Em 2017, o país era responsável por 32% da produção total e em 2020 passou a ser responsável por 38%, além de hoje ser considerado um dos maiores consumidores e exportadores mundiais (ABIC,2021) (ICO,2021).

O café é famoso pela presença da cafeína, que possui conhecida atividade estimulante sobre o sistema nervoso central. Algumas outras substâncias presentes no grão de café são os diterpenos, que possuem atividade hipercolesterolêmica e promovem proteção contra raios UV quando aplicados topicamente (KURZROCK; SPEER, 2001; SAVIAN et al., 2011).

A prensagem é um método simples, puramente físico e bem conhecido para obtenção de óleos, geralmente empregado quando se quer obter um produto com boas atividades biológicas (MATTHÄUS, 2012; PIGHINELLI, 2010).

O presente estudo visa a elucidação de como as variáveis de prensagem, tais como, velocidade do parafuso da prensa expeller, tamanho de saída da matriz, tamanho de partícula prensada e uso de pré-aquecimento na prensa, podem impactar o teor de óleo extraído e diferentes compostos presentes no óleo, como diterpenos, amidas de serotonina e composição em ácidos graxos.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

Determinar estabilidade oxidativa e teor de diferentes componentes químicos dos óleos de café arábica verde obtidos por prensagem, bem como associá-los às diferentes condições de prensagem.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Selecionar os parâmetros de prensagem por meio de um planejamento fatorial completo  $2^4$ ;
- Determinar o perfil de ácidos graxos, o teor de cafeína e de diterpenos presente nos óleos obtidos por prensagem;
- Avaliar a Estabilidade oxidativa do óleo obtido;
- Determinar a acidez total presente no óleo após a prensagem.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. PANORAMA DO CAFÉ E ÓLEOS VEGETAIS COMO PRODUTOS

Óleos vegetais têm usos em áreas diferenciadas, como matéria prima para matriz alimentícia, componente de formulações cosméticas, sabões e, a partir do século XX, como matéria-prima para obtenção de biocombustível. Dependendo da origem, as propriedades dos óleos podem mudar drasticamente, alterando sua cor, cheiro e propriedades organolépticas.

Os óleos vegetais têm uma participação expressiva na balança comercial brasileira. No período de 2013 até 2019, pode-se observar que a exportação brasileira de óleo soja sempre se manteve acima de 1 milhão de toneladas (na Tabela 1). Segundo dados da literatura, houve um aumento de mais de 200% na produção de óleo vegetal de 1993 a 2017. (DE CASTRO, 2016)

Tabela 1 – Exportação brasileira de soja, em toneladas, e principais destinos

Destino	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Ásia (exceto China)	310.715	559.386	1.085.373	643.604	674.898	994.309	543.778
China	532.734	401.688	213.247	249.569	335.240	231.026	222.055
África	252.036	153.129	181.033	190.093	152.704	72.595	166.923
Américas	142.574	128.479	133.136	113.602	117.482	66.922	96.045
Oriente Médio	84.000	47.784	49.958	51.000	52.626	41.579	30
Outros Destinos	40.408	14.630	7.202	6.293	9.569	8.125	7.141
Oceania	9.269	9.336	6.767	5.922	9.023	7.043	6.092
União Europeia	26.055	1.793	433	369	545	761	1.043
Nafta	5.084	3.501	1	1	1	1	4
Demais da Europa	0	0	0	0	0	320	2
CEI	0	0	0	0	0	0	0
Outros	0	0	0	0	0	0	0
<b>Total Geral</b>	<b>1.362.467</b>	<b>1.305.096</b>	<b>1.669.949</b>	<b>1.254.161</b>	<b>1.342.519</b>	<b>1.414.556</b>	<b>1.035.972</b>

Fonte: ABIOVE. Acesso em 07/2020.

### 3.2. CAFÉ E SUA FRAÇÃO LIPÍDICA

O grão de café verde é a semente do fruto encontrado na planta arbustiva da família Rubiaceae e do gênero *Coffea* L. As duas espécies mais conhecidas e comercializadas são *Coffea arabica* L. e *Coffea canephora* L., comumente conhecidas como café arábica e café robusta (ou conilon), respectivamente. O café é largamente cultivado em países de clima tropical e exportados outros países. Os maiores produtores mundiais são o Brasil e o Vietnã, como ilustrado na Figura 1.

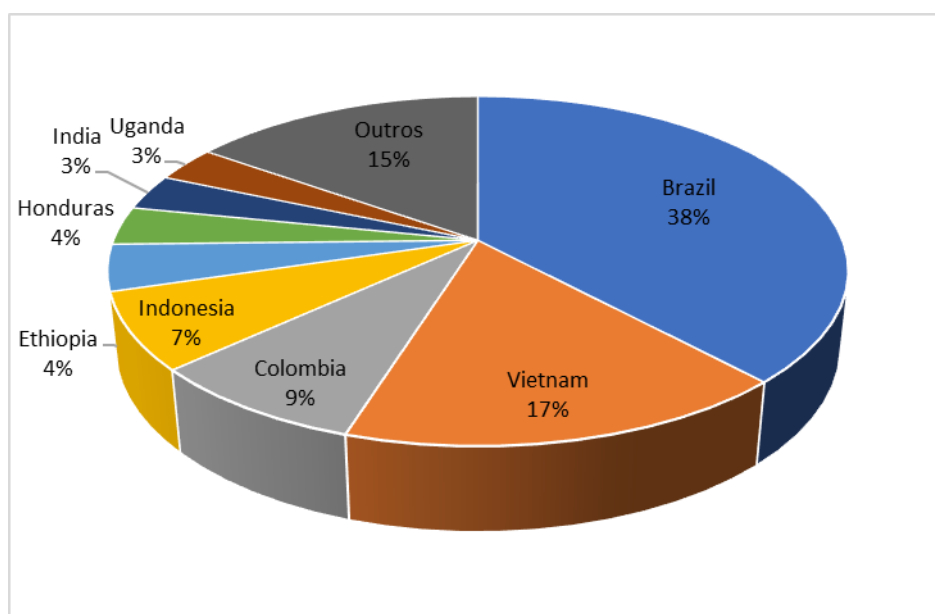


Figura 1 - Produção mundial de café verde em 2020

Fonte: ICO – International Coffee Organization, Acesso em 20/02/2021

O óleo oriundo do café verde, por sua vez, possui inúmeras substâncias de interesse para vários setores produtivos como diterpenos, ácidos graxos insaturados, amidas de serotonina, tocoferóis, cafeína, ácidos clorogênicos, e etc. Alguns estudos apontam benefícios relacionados à proteção de raios solares associados a incorporação de óleo de café verde em protetores solares (SAVIAN et al., 2011), outros apontam a cafeína como vaso constritora e benéfica para proteção da pele (LI et al., 2018). Houve ainda estudos mostrando potencial atividade anti-inflamatória de diterpenos (SHEN et al., 2015) e alguns estudos também mostram relação das amidas de serotonina com irritação estomacal (LANG et al., 2010; RUBACH et al., 2010; TINOCO et al., 2019).

A fração lipídica presente em cafés arábica permanece em torno de 15% enquanto em cafés robusta o teor costuma ser menor, em torno de 10 % ou menos (SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006).

*Tabela 2 - Composição do óleo de café verde arábica*

Óleo de café verde (Coffea arabica)	
Componente	Teor (g/100 g)
Trigliceróis	75,2
Ésteres de diterpenos e ácidos graxos	18,5
Diterpenos	0,4
Ésteres de esteróis e ácidos graxos	3,2
Esteróis	2,2
Tocoferóis	0,04 - 0,06
Fosfatídeos	0,1 - 0,5
Derivados de triptamina	0,6 - 1,0

Adaptado de: Speer e Kölling-speer, 2006

Como esperado, o componente de maior destaque nos óleos vegetais são os triacilgliceróis, que representam cerca de 75,2 % da composição do óleo. Uma particularidade do óleo de café verde em relação aos outros óleos é a sua elevada quantidade de diterpenos esterificados, que representam 18,5 % da composição do óleo. Além destes, os óleos vegetais são compostos por outras substâncias minoritárias como diterpenos livres, esteróis livres ou esterificados, tocoferóis, fosfatídeos e derivados de triptamina. (Tabela 2) (SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006; TSUKUI; OIGMAN; REZENDE, 2014)

Tabela 3 – Perfil de ácidos graxos em óleos de café verde arábica e robusta.

Ácido graxo	Nomenclatura	Arábica (%)	Robusta (%)
C 14:0	Ácido mirístico	Traços	Traços
C 15:0	Ácido pentadecanoico	Traços	Traços
C 16:0	Ácido palmítico	27,2 - 32,1	26,6 - 27,8
C 16:1	Ácido palmitoleico	Traços	Traços
C 17:0	Ácido margárico	Traços	Traços
C 18:0	Ácido esteárico	5,8 - 7,2	5,6 - 6,3
C 18:1	Ácido oleico	9,7 - 14,2	6,7 - 8,2
C 18:2	Ácido linoleico	43,9 - 49,3	52,2 - 54,3
C 18:3	Ácido $\alpha$ -linolênico	0,9 - 1,4	2,2 - 2,6
C 19:0	Ácido nonadecanoico	Traços	Traços
C 20:0	Ácido araquídico	2,7 - 4,3	2,6 - 2,8
C 20:1	Ácido gondoico	0,2 - 0,3	Traços - 0,3
C 21:0	Ácido heneicosanoico	Traços	Traços
C 22:0	Ácido behênico	0,3 - 0,8	0,5 - 0,6
C 23:0	Ácido tricosanoico	Traços	Traços
C 24:0	Ácido lignocérico	0,3 - 0,4	0,2 - 0,4

Não é reportado na literatura grande impacto no teor de ácidos graxos do óleos de café verde devido a espécie da qual o óleo se originou, exceto por alguns relatos sobre os ácidos graxos com 18 carbonos (C 18:1, C:18:2 e C18:3) (Tabela 3) (SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006). Como esperado de um óleo vegetal, o óleo de café verde tem um perfil rico em ácidos graxos insaturados, sendo estes responsáveis por cerca de 55% do teor total.

### 3.3. PROCESSOS DE EXTRAÇÃO

A extração de óleos a partir de sementes pode ser realizada a partir de diferentes processos. Processos de natureza puramente física, como a prensagem, tendem a gerar um produto de melhor qualidade e requerem um baixo investimento inicial. Além disso, é um processo que consome pouca energia, uma vez que o óleo obtido não requer diversas etapas de refino, intensivas em energia. Apesar da toxicidade do n-hexano, usado na extração por solvente esta técnica popularizou-se devido ao seu maior rendimento frente à prensagem. Neste caso, o óleo residual na torta de

prensagem é, em alguns casos, considerável e só é recomendada para matérias primas com alto teor de óleo. A prensagem pode ser um processo contínuo ou em batelada, sendo o contínuo realizado em prensas do tipo parafuso sem fim, denominadas de expeller, onde o material oleoso é forçado contra a parede do equipamento favorecendo a saída do óleo por pressão. Já o processo em batelada é feito em prensas hidráulicas, comumente usadas na obtenção de azeite de oliva virgem pois sua temperatura de operação se mantém abaixo dos 40 °C devido à ausência do constante atrito presente na prensagem contínua. (MATTHÄUS, 2012)

A prensa de parafuso sem fim do tipo expeller basicamente consiste em um motor que movimenta o parafuso dentro de uma peça em forma de cilindro oco, conduzindo o material alimentado à ponta do equipamento, onde um orifício limita a saída de material promovendo assim o esmagamento do material contra as paredes do equipamento. Tais paredes possuem pequenos orifícios na direção radial do cilindro, a fim de promover uma saída do material líquido extraído.

A seleção dos parâmetros operacionais de prensagem pode ser realizada avaliando-se o efeito de diferentes condições de processo. Fatores como umidade inicial da matéria-prima, diâmetro de saída da prensa e tamanho de partícula da matéria-prima são variáveis chave no ajuste de rendimento final. O aquecimento é comumente usado para o aumento de rendimento da prensagem mecânica contínua. Não apenas o rendimento e capacidade de extração são potencializados como existe o benefício de eliminar constituintes não desejados que sejam termolábeis. Tais efeitos do aquecimento são explicados pela coagulação de proteínas, diminuição da viscosidade do óleo e quebra das estruturas celulares presentes na matéria-prima (PIGHINELLI, 2010). Certos estudos avaliaram a prensagem de amendoim picado com umidade inicial de 12% e observaram que a umidade da torta após a prensagem era de 16 %, indicando que a água presente no material inicial foi absorvida pela mesma (MPAGALILE; HANNA; WEBER, 2006).



## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1. MATÉRIA PRIMA**

Os grãos de café verde são oriundos de uma fazenda parceira na região serrana do Rio de Janeiro (São José do Vale do Rio Preto), safra 2018, classificado como bebida dura obtida dos processos de colheita por derricha e pós-colheita por via seca, com secagem em terreiro.

### **4.2. PROCESSOS DE EXTRAÇÃO**

#### **4.2.1. Prensagem**

A extração do óleo dos grãos verdes moídos foi realizada por esmagamento em prensa contínua do tipo rosca sem fim (expeller), marca IBG Monforts, modelo CA 59 O, alterando-se as condições de operação de acordo com planejamento fatorial completo  $2^4$ , descrito no item 4.3 a seguir.

#### **4.2.2. Solvente**

A metodologia utilizada foi o protocolo alemão Deutsch Gesellschaft für Lipid (DGF) (1952). Cerca de 25 g de café verde moído foram adicionados a envelopes confeccionados com papel de filtro (Whatman, nº 1) e colocados em extrator soxhlet. A extração foi realizada em balão de fundo chato durante 4 h, utilizando 150 mL de éter de petróleo, a uma temperatura suficiente para que o solvente estivesse em ebulição (entre 40 – 50°C). Após a extração, feita em triplicata, o solvente foi evaporado em evaporador rotatório. O tempo total de extração foi contado a partir da primeira sifonagem, além disso a temperatura foi ajustada de forma que as triplicatas possuíssem um número total de sifonagens semelhante.

### **4.3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL**

Foi realizado um planejamento experimental fatorial completo ( $2^4$ ), gerando 16 experimentos, onde foram variados os seguintes parâmetros da prensagem: pré-aquecimento, tamanho de partícula do material alimentado, diâmetro de saída da

matriz da prensa e pressão do motor sobre o parafuso (velocidade do parafuso), como mostrado na Tabela 4.

*Tabela 4 - Condições do planejamento experimental para prensagem dos grãos de café verde*

	Pré-aquecimento	Mesh (mm)	D (mm)	Pressão
1	Desligado	0,85	4	2
2	Desligado	0,85	4	1
3	Desligado	0,85	5	2
4	Desligado	0,85	5	1
5	Desligado	2,00	4	2
6	Desligado	2,00	4	1
7	Desligado	2,00	5	2
8	Desligado	2,00	5	1
9	Ligado	0,85	4	2
10	Ligado	0,85	4	1
11	Ligado	0,85	5	2
12	Ligado	0,85	5	1
13	Ligado	2,00	4	2
14	Ligado	2,00	4	1
15	Ligado	2,00	5	2
16	Ligado	2,00	5	1

\*onde mesh se refere ao tamanho de partícula utilizado em mm e D se refere ao diâmetro de saída da matriz da prensa, também em mm.

#### **4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS GRÃOS E DOS ÓLEOS**

##### **4.4.1. Umidade total**

Para a determinação da umidade dos grãos foi utilizado o método de secagem em estufa até peso constante. Para tal, três béqueres foram previamente lavados e mantidos em dessecador com sílica por 1 h e tiveram suas massas aferidas. Foram adicionados 2 g de grão de café verde moído aos béqueres (diâmetros de partícula entre 2 mm e 0,85 e menor que 0,85 mm), que então foram levados à estufa ( $105 \pm 3$  °C) durante 20 horas, quando foi observado peso constante.

#### 4.4.2. Composição em ácidos graxos

Seguindo a metodologia (HARTMAN; LAGO, 1973), adicionou-se 5 mL de solução metanólica de hidróxido de sódio (NaOH) 0,5 M a 0,5 g de óleo em balão de fundo redondo acoplado a um condensador de bolas. A reação foi conduzida em banho maria a 70°C por 5 minutos, seguida da adição de 15 mL de solução esterificante (2 g de cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl) em 60 mL de metanol (CH<sub>3</sub>OH) e 3 mL de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) por 3 minutos, ainda em banho maria. Ao término, foram adicionados 50 mL de água e 25 mL de éter de petróleo e foi realizada a lavagem em funil de separação. A fração aquosa foi descartada e foram feitas mais duas lavagens com 25 mL de água, sendo a fração etérea final levada ao rotaevaporador para retirada do solvente, obtendo-se assim os ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs).

A análise dos EMAGs foi realizada em cromatógrafo a gás (Agilent 6890N) equipado com detector de ionização em chama (CG-DIC) via injetor automático, coluna capilar SupelcoWaxTM 10 (15 m x 0,1 mm x 0,1 µm). A temperatura do forno inicialmente foi de 160 °C por 2 minutos, rampa de 6°C min<sup>-1</sup> até 240 °C por 7 minutos. As temperaturas do injetor e do detector foram de 230 e 260 °C, respectivamente. Para a análise foi preparado um vial com 20 mg do extrato, 60 µL de padrão interno (laurato de metila 1,5 mg/mL) e 940 µL de hexano. Um microlitro foi injetado em modo split de 1:20. O gás de arraste foi hidrogênio com fluxo de 0,3 mL min<sup>-1</sup>. Os EMAGs foram identificados pela comparação entre os tempos de retenção de padrão de FAMES (*n*-C14-C22, Supelco, Bellefont, USA) e confirmados em cromatógrafo a gás (Agilent 6850 N) acoplado a espectrômetro de massas (Agilent 5975C), utilizando as mesmas condições de operação descritas acima.

#### 4.4.3. Diterpenos

Seguindo o proposto por (TSUKUI et al., 2014) com algumas alterações, foram adicionados 0,5 g de óleo, 3 mL de MeOH e 0,023 g de catalisador carbonato de potássio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) em frasco de vidro de borossilicato com capacidade de 10 mL (próprios para o equipamento a seguir). Em reator de microondas (modelo Monowave<sup>TM</sup> 300, Anton Paar), foi realizada a reação a 100 °C por 7 minutos, agitação fixa a 800 rpm e posterior resfriamento a 55 °C, promovido por ar comprimido acoplado

ao equipamento. Em seguida, as amostras foram filtradas em seringas de vidro com filtro de polipropileno (membrana Millipore, 0,22  $\mu\text{m}$ ) para posterior análise cromatográfica em equipamento CLAE-DAD.

A partir de padrão de cafestol isolado previamente em laboratório e gentilmente cedido pela aluna Ana Laura Macedo Brandt (NOVAES et al., 2020), foi preparada uma solução mãe de 1,0 mg/mL e a partir da mesma foi construída uma curva analítica realizando-se as seguintes diluições em acetonitrila: 10, 40, 70, 100, 130, e 160  $\mu\text{g/mL}$ . A análise cromatográfica foi realizada no sistema Shimadzu 20A LC equipado com um detector de arranjos de fotodiodos SPD-M20A e injetor automático SIL 20-AF, utilizando uma coluna de fase reversa Zorbax 21 Eclipse C18 (150 mm X 4.6 mm, 5  $\mu\text{m}$ , Agilent), em modo isocrático, fluxo de 0.7 mL  $\text{min}^{-1}$ , sendo a fase móvel constituída por acetonitrila/água Milli-Q (55:45, v/v), com o detector operando no comprimento de onda de 220 nm. Foram feitas injeções de 20  $\mu\text{L}$  do extrato, todas em triplicata.

#### **4.4.4. Amidas de Serotonina**

Para a quantificação das  $\beta\text{N}$ -araquidonoil- e  $\beta\text{N}$ -behenoil-5-hidroxitriptamida (C20-5HT e C22-5HT) foi feita uma diluição de 10  $\mu\text{L}$  de óleo em 990  $\mu\text{L}$  de acetona. Seguindo o descrito por (TINOCO et al., 2019), injeções de 5  $\mu\text{L}$  foram feitas em cromatógrafo Waters (e2695) acoplado a detector de fluorescência (FLR Waters 2475 – Alliance) operando a 280 nm (excitação) e 340 nm (emissão). A corrida cromatográfica foi realizada em uma coluna Hypersil C18 BDS (50 X 4,6 mm, 2,4  $\mu\text{m}$ , Thermo) com fluxo de 1 ml/min e fase móvel composta da seguinte forma: de 0 a 15 min 70 % de metanol e 30 % de ácido fórmico 1%, de 15 a 16 min por 100 % metanol, e a partir de 16,50 min novamente por 70 % metanol e 30% de ácido fórmico 1 %. O tempo total de aquisição de dados foi 20 min.

#### **4.4.5. Cafeína**

Para a determinação gravimétrica da cafeína, logo após a prensagem os óleos foram pesados e congelados por 48 h a -21 °C, resultando na precipitação da mesma. Após atingirem temperatura ambiente e realização de pesagem e centrifugação a 4500 rpm por 40 min, o óleo foi separado do precipitado, e este foi lavado três vezes com hexano. Para a confirmação da presença da cafeína apenas no precipitado, o

mesmo foi solubilizado em metanol e foi realizada uma análise de cromatografia em camada delgada (CCD) (DC Silicagel 60 F254, Supelco), na qual foram comparadas as eluições do padrão de cafeína, do precipitado solubilizado em metanol, do óleo após a centrifugação, do hexano usado na lavagem do precipitado e do óleo após centrifugação diluído em *t*-butil-metiléter (TBME). A fase móvel utilizada para a corrida cromatográfica foi composta de 90% de acetonitrila e 10 % de solução aquosa de ácido acético 5% e a revelação da placa foi realizada por exposição à luz ultravioleta 254 nm.

#### **4.4.6. Estabilidade Oxidativa**

Para a avaliação da estabilidade oxidativa, 3 g de óleo foram pesados em duplicata em tubos de ensaio de vidro borossilicato próprios do equipamento de Rancimat (Metrohm, modelo 743). Com base no método oficial da AOCS Cd 12b-92 (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 2004), os ensaios foram conduzidos a 110 °C e vazão de ar de 10 L/h.

#### **4.4.7. Índice de Acidez**

De acordo com método da apostila (“Instituto Adolfo Lutz - 1ª Edição Digital”, 2008), e com a finalidade de ser titulado com solução de NaOH 0,01 N (previamente padronizada com biftalato de potássio), foi preparado um meio reacional contendo 2 g de óleo, 25 mL de solução de éter etílico e etanol (1:2) e 2 gotas de fenolftaleína 1%.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

#### 5.1.1. Rendimento

De acordo com a Tabela 5 e Figura , observa-se que o rendimento da extração por Soxhlet superou o da prensagem. Tal fato já era esperado visto que o resíduo gerado pela prensagem, a torta, contém uma pequena porcentagem de óleo presente em sua composição. A melhor condição observada para prensagem foi observada no ensaio 8 (pré-aquecimento desligado, tamanho de partícula entre 850  $\mu$ m e 2 mm, diâmetro de saída da matriz da prensa de 5 mm e velocidade do parafuso 1), devido ao seu rendimento absoluto alto, de 5,85%, representando 62% da fração lipídica total no grão, sendo esta  $9,46 \pm 0,04$  %, determinada por Soxhlet.

Tabela 5 – Rendimento percentual de óleo e respectivas condições de prensagem de cada prensagem.

	Pré-aquecimento	Mesh (mm)	D (mm)	Pressão	Rendimento (%)
1	Desligado	0,85	4	2	2,65
2	Desligado	0,85	4	1	3,25
3	Desligado	0,85	5	2	3,13
4	Desligado	0,85	5	1	$4,61 \pm 0,68$
5	Desligado	2,00	4	2	$5,38 \pm 0,40$
6	Desligado	2,00	4	1	5,48
7	Desligado	2,00	5	2	5,33
8	Desligado	2,00	5	1	$6,48 \pm 0,02$
9	Ligado	0,85	4	2	$4,46 \pm 0,41$
10	Ligado	0,85	4	1	5,28
11	Ligado	0,85	5	2	$4,54 \pm 0,36$
12	Ligado	0,85	5	1	5,20
13	Ligado	2,00	4	2	5,05
14	Ligado	2,00	4	1	$6,25 \pm 0,56$
15	Ligado	2,00	5	2	5,32
16	Ligado	2,00	5	1	6,14

\*onde mesh se refere ao tamanho de partícula utilizado em mm e D se refere ao diâmetro de saída da matriz da prensa, também em mm.

Dados reportados por Cornelio-Santiago et al., (2017) indicam rendimentos de extração supercrítica bastante semelhantes aos obtidos por Soxhlet, em alguns casos sendo até superiores. A semelhança nos resultados dessas duas extrações mostrou

que ambos os solventes usados, CO<sub>2</sub> e hexano, foram capazes de extrair a mesma quantidade de material lipídico dos grãos.

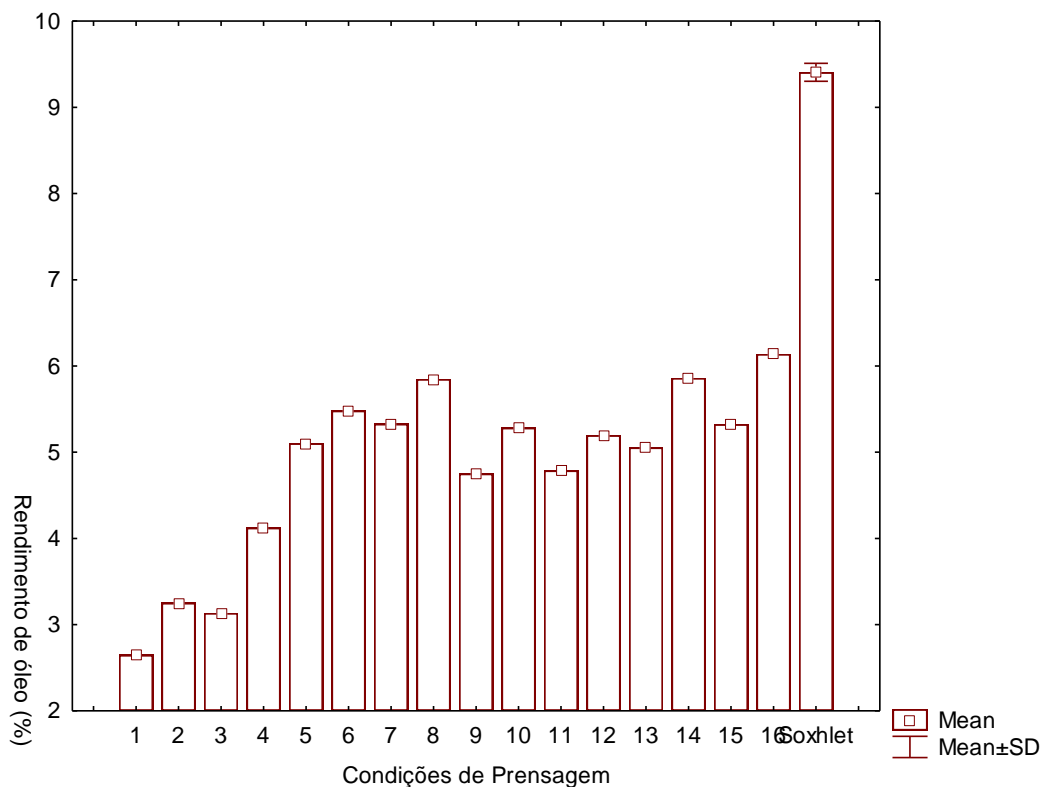


Figura 2 - Rendimento percentual de óleo obtido em cada prensagem realizada.

Para avaliar a reprodutibilidade do processo, foram realizadas duplicatas em determinadas condições. Foram obtidos valores consistentes de rendimento percentual de óleo, todos com coeficientes de variação abaixo de 10 %, como mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 - Rendimentos percentuais, médias, desvios e coeficientes de variação dos óleos de prensagens realizadas em triplicata.

Experimento	Rendimento	Média	DV	CV
4	4,12	4,61	0,68	14,8%
	5,09			
5	5,10	5,38	0,40	7,4%
	5,66			
8	6,49	6,48	0,02	0,3%
	6,46			
9	4,75	4,46	0,41	9,2%
	4,17			
11	4,79	4,54	0,36	7,9%
	4,28			
14	5,86	6,25	0,56	8,9%
	6,65			

Durante o processo de prensagem, a temperatura na matriz da prensa foi monitorada, variando entre 40 e 60 °C na primeira prensagem e entre 60 e 70 °C nas demais. O valor inferior, observado na segunda e terceira prensagem deveu-se ao menor teor de óleo na amostra que contribui para a aumento do atrito no interior da prensa. Além disso a temperatura do óleo também foi monitorada, sendo esta sempre inferior a 40 °C. O aumento de temperatura observado durante as prensagens se deve ao fato de o processo de extração ocorrer por meio do esmagamento dos grãos pelo parafuso da prensa contra a parede da mesma, uma condição de alto atrito que é dissipado em forma de energia térmica. Em alguns casos, como o do azeite extravirgem, a extração é realizada com resfriamento simultâneo da prensa para evitar oxidação indesejada do material extraído. Tais cuidados não foram necessárias para o óleo de café, visto que o mesmo possui uma boa estabilidade oxidativa.

No diagrama de pareto, apresentado na Figura 3, é possível perceber que todas as variáveis estudadas para a prensagem do óleo de café verde tiveram impacto sobre o rendimento. Destaca-se que o tamanho de partícula, temperatura e diâmetro do orifício de saída da prensa têm interação positiva significativa com o rendimento de extração. Adicionalmente, o tamanho de partícula impacta diretamente na operação da prensagem, pois permite, em casos específicos, a alimentação contínua da prensa.



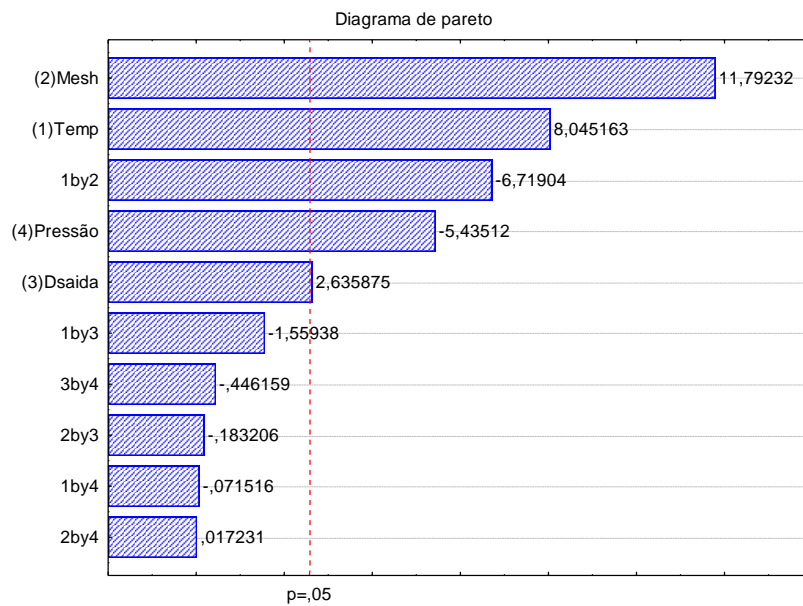


Figura 3 – Diagrama de Pareto correlacionando o rendimento percentual de óleo e as variáveis alteradas entre as diferentes prensagens.

A Figura 4 mostra uma superfície de resposta exemplificando o impacto que as variáveis temperatura (Pré-aquecimento) e tamanho de partícula dos grãos (mesh) tiveram no rendimento final de óleo. É possível observar que o rendimento é maior com o pré-aquecimento ligado e maiores tamanhos de partícula. Além disso a interação entre temperatura e mesh foi um parâmetro que impactou significativamente o rendimento de óleo. A pressão teve impacto negativo, o que já era esperado, visto que com uma maior velocidade de rotação do parafuso da prensa o tempo de residência do material seria diminuído e não seria o suficiente para que o óleo fosse fisicamente separado da torta de prensagem, permanecendo em sua superfície. Usualmente, tamanhos de partícula menores proporcionam maiores rendimentos de extração do óleo, fato esse que não se aplicou à matéria prima utilizada nas condições operacionais selecionadas. Teoriza-se que tal fenômeno tenha ocorrido devido ao fato de que, ao utilizar tamanhos de partícula muito pequenos, menores que 850  $\mu\text{m}$ , as mesmas podem ser conduzidas através dos orifícios laterais da prensa por onde escoar o óleo. Neste caso, tais partículas quando decantadas do óleo dão origem a uma borra, que carrega parte do óleo extraído.

Superfície de Resposta: Temperatura x Mesh

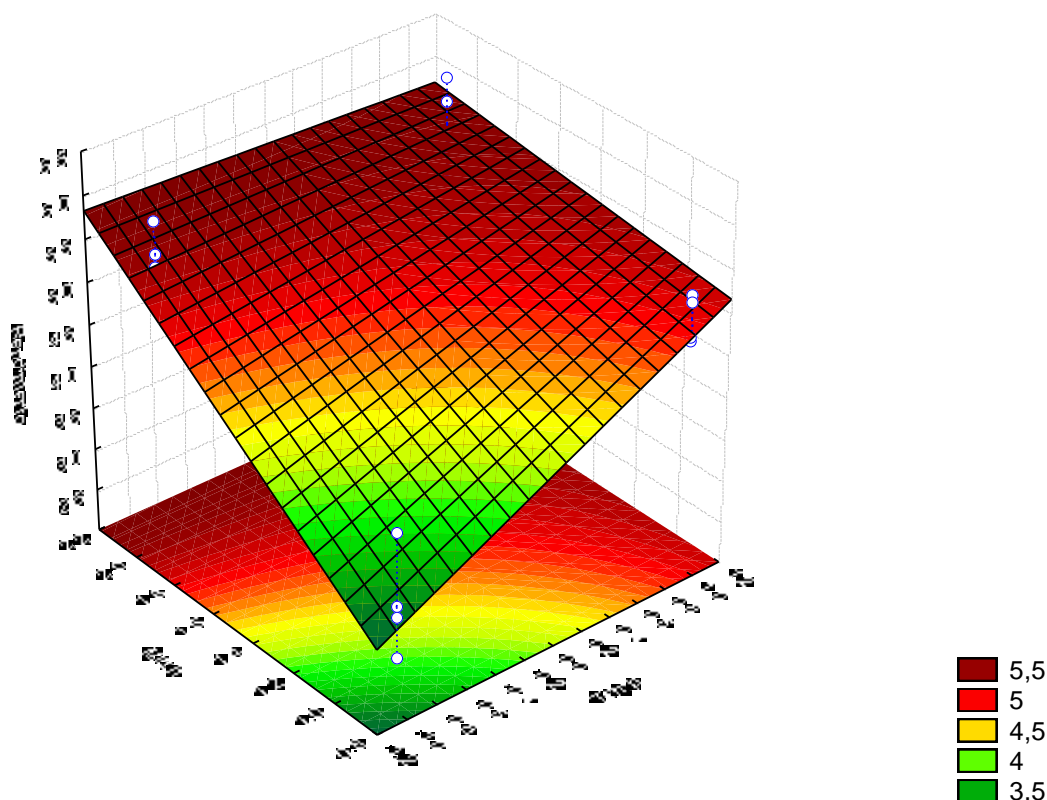


Figura 4 – Superfície de resposta mostrando a modificação no rendimento percentual de óleo em função do pré-aquecimento e Mesh (tamanho de partícula)

### 5.1.2. Ácidos Graxos

Na Figura 5 estão representados dois ácidos graxos, o ácido palmítico, que é um C16 saturado, e o ácido linoleico, um C18 com duas ligações duplas. Estes ácidos representam as duas grandes classes estudadas aqui, dos ácidos graxos saturados e insaturados, respectivamente. Não foi encontrada nenhuma condição de prensagem que impactasse significativamente no teor de ácidos graxos, porém foi observado um padrão interessante. Ácidos graxos saturados, como o ácido palmítico, apresentaram teores estatisticamente menores nas condições de prensagem do que ácidos graxos insaturados, como pode ser visto na Figura 5 e Tabela 7. Tal fato se deve a estrutura na quais os lipídeos estão contidos no grão. Ácidos graxos insaturados ficam envoltos e protegidos por uma camada de ácidos graxos em contato com proteínas, mais externos. Ao aplicar pressão, como é o caso da prensagem, os ácidos graxos mais fluidos, no caso os insaturados, e que possuem menor interação com a matriz do grão,

são extraídos mais facilmente, enquanto, para extrair ácidos graxos que possuem interação maior, que é o caso dos saturados, é preciso que o processo de extração ocorra por afinidade química.

Tabela 7 – Composição percentual de ácidos graxos presentes nos óleos obtidos nas diferentes condições de prensagem.

	Palmitico	Estearico	Oleico	Linoleico	Linolênico	Araquídico	Behênico
1	33,5%	7,8%	8,5%	44,6%	1,4%	3,2%	1,0%
2	33,4%	7,8%	8,5%	45,0%	1,4%	3,2%	0,9%
3	33,2%	7,7%	8,5%	45,2%	1,4%	3,1%	0,9%
4	33,2%	7,7%	8,5%	45,3%	1,4%	3,1%	0,8%
5	33,1%	7,8%	8,6%	45,4%	1,4%	3,0%	0,7%
6	33,2%	7,8%	8,6%	45,3%	1,4%	2,9%	0,7%
7	33,0%	7,7%	8,7%	45,5%	1,4%	2,9%	0,7%
8	33,1%	7,8%	8,7%	45,4%	1,4%	2,9%	0,7%
9	33,3%	7,7%	8,5%	45,3%	1,4%	3,0%	0,8%
10	33,3%	7,7%	8,5%	45,3%	1,4%	3,0%	0,8%
11	33,1%	7,7%	8,5%	45,6%	1,4%	2,9%	0,8%
12	33,3%	7,7%	8,5%	45,3%	1,4%	3,0%	0,8%
13	33,0%	7,6%	8,6%	45,7%	1,4%	2,9%	0,7%
14	32,8%	7,6%	8,6%	46,0%	1,4%	2,9%	0,7%
15	32,9%	7,6%	8,6%	45,8%	1,4%	2,9%	0,7%
16	33,1%	7,6%	8,6%	45,7%	1,4%	2,9%	0,7%

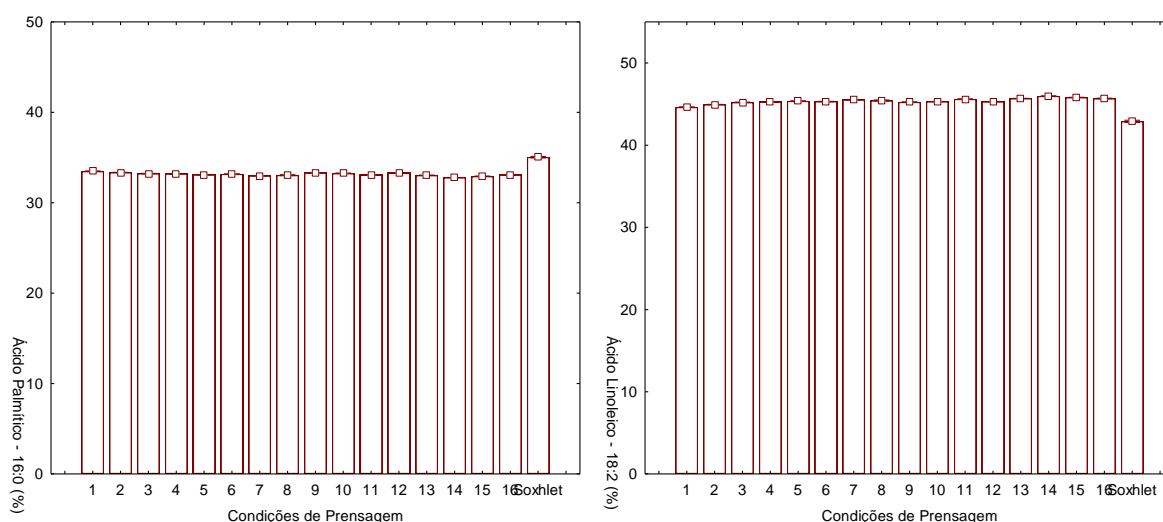


Figura 5 – Valores percentuais obtidos para o ácido palmítico e linoleico nas diferentes condições de prensagem e extração por Soxhlet, exemplificando o perfil de ácidos graxos saturados e insaturados, respectivamente, encontrado nos experimentos

Na Tabela 8 foi feita uma comparação entre os resultados encontrados neste estudo e os resultados encontrados por (CORNELIO-SANTIAGO et al., 2017). No estudo de 2017 é possível perceber que não há diferença significativa na composição em ácidos graxos nos óleos obtidos por extração por solvente e fluido-supercrítico. Ao observar os resultados obtidos nos experimentos realizados no presente estudo e o indicador obtido ao realizar a divisão dos percentuais de ácidos graxos insaturados por saturados, é possível observar um incremento no mesmo, o que mostra a alteração anteriormente observada, de que óleos obtidos por prensagem possuem um perfil de ácidos graxos mais rico em insaturados. Ao comparar com o estudo de 2017 pode-se inferir que a extração por prensagem, em teoria, forneceria óleos com perfil de ácidos graxos insaturados mais rico do que óleo obtidos por extração por fluido-supercrítico.

*Tabela 8 – Resultados obtidos por Cornelio-Santiago et al, (2017) para extração de óleo por solvente e fluido supercrítico; resultados obtidos no presente estudo para extração de óleo por solvente e por prensagem.*

	Cornelio-Santiago et al, (2017)		Resultados obtidos	
	Solvente	Fluido Super-Crítico	Solvente	Prensagem
C16:0	30,54	30,46-31,20	35,05	32,79-33,49
C18:0	11,99	11,62-11,87	8,05	7,59-7,83
C18:1	12,66	12,58-13,20	8,52	8,45-8,67
C18:2	33,34	32,06-33,40	42,91	44,64-45,98
C18:3	6,38	6,25-6,90	1,32	1,38-1,42
C20:0	2,63	2,49-2,79	3,23	2,87-3,23
C22:0	2,25	2,06-2,34	0,94	0,73-0,97
Saturados	51,37	50,99-52,09	47,26	43,99-45,53
Insaturados	48,63	47,95-49,15	52,74	54,47-56,01
Insaturados/Saturados	0,95	0,92-0,96	1,12	1,20-1,27

### 5.1.3. Diterpenos

As condições dos experimentos de prensagem 6, 10, 13 e 16, conforme mostrado na Tabela 9 e Figura 6, forneceram os maiores teores de diterpenos associados aos rendimentos totais de óleo altos. Os diterpenos majoritários do café, cafestol e caveol, possuem diversas atividades biológicas já relatadas, e assim estas condições se tornam interessantes para obtenção dos mesmos em óleo de café. Vale ressaltar que, na Figura 6, aparentemente o caveol não mostrou diferença entre a prensagem e a extração por solvente, porém o cafestol aparenta estar presente em

maiores quantidades nos óleos provenientes da prensagem. A extração por solvente deu origem a óleos com  $13,15 \pm 0,77$  mg/g e  $34,35 \pm 2,60$  mg/g de caveol e cafestol, respectivamente.

Em 2016, um estudo realizado por (MOEENFARD et al., 2015) provou que bebidas não filtradas possuem maior teor de diterpenos que bebidas filtradas e, em 1997, um estudo realizado por (URGERT et al., 1997) mostrou que o consumo de bebidas não filtradas tinham efeito hipercolesterolêmico significativo, enquanto que em bebidas filtradas o efeito era desprezível. Tais fatos mostram que caso o objetivo seja obter um produto alimentício, talvez o óleo de café verde prensado não seja a melhor opção, visto que o mesmo possui valores relativamente altos de diterpenos presentes, e nenhuma condição de prensagem foi capaz de reduzir os mesmos.

Em 2011, (SAVIAN et al., 2011) conduziram um estudo mostrando o potencial uso do óleo de café verde em formulações cosméticas como doador de atividade protetora contra raios solares. Foi mencionado no trabalho que é possível que a atividade contra raios solares seja proveniente dos diterpenos, pois os mesmos têm absorção máxima perto da área UVA do espectro. Nesse caso, é possível destacar os experimentos 1, 12, 13 e 14 que deram origem a óleos mais ricos em cafestol, criando assim um produto de interesse da indústria cosmética, como é possível observar na Tabela 9.

Tabela 9 – Quantificação dos diterpenos caveol e cafestol em mg/g presentes nos óleos obtidos pelas diferentes condições de prensagem.

	Pré-aquecimento	Mesh (mm)	D (mm)	Pressão	Caveol (mg/g)	Cafestol (mg/g)
1	Desligado	0,85	4	2	15,09 ± 0,67	44,13 ± 2,08
2	Desligado	0,85	4	1	14,72 ± 1,36	42,58 ± 4,15
3	Desligado	0,85	5	2	14,25 ± 1,89	40,46 ± 6,08
4	Desligado	0,85	5	1	13,88 ± 0,89	38,96 ± 2,96
5	Desligado	2,00	4	2	13,98 ± 0,97	39,47 ± 3,03
6	Desligado	2,00	4	1	14,07 ± 1,15	39,60 ± 3,58
7	Desligado	2,00	5	2	14,39 ± 1,24	40,55 ± 3,87
8	Desligado	2,00	5	1	13,33 ± 0,77	37,11 ± 2,37
9	Ligado	0,85	4	2	14,96 ± 0,65	41,29 ± 1,99
10	Ligado	0,85	4	1	15,04 ± 1,22	42,08 ± 3,91
11	Ligado	0,85	5	2	14,91 ± 0,33	41,14 ± 0,71
12	Ligado	0,85	5	1	15,73 ± 1,11	44,40 ± 3,46
13	Ligado	2,00	4	2	16,72 ± 1,62	47,14 ± 4,99
14	Ligado	2,00	4	1	15,76 ± 0,70	43,69 ± 2,15
15	Ligado	2,00	5	2	15,39 ± 0,57	42,64 ± 1,71
16	Ligado	2,00	5	1	14,87 ± 1,11	41,02 ± 3,18

\* mesh se refere ao tamanho de partícula utilizado em mm e D se refere ao diâmetro de saída da matriz da prensa, também em mm.

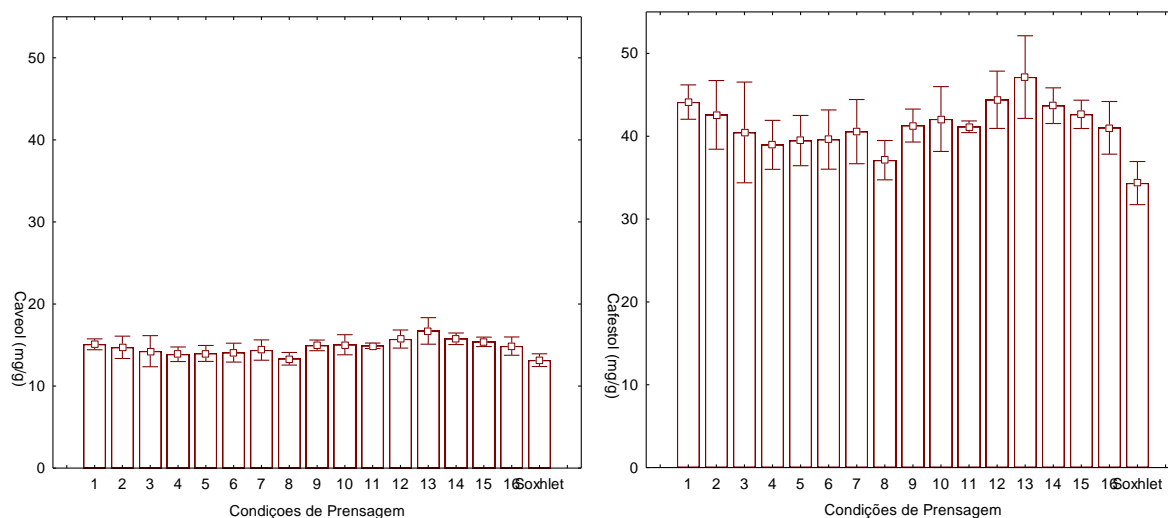


Figura 6 – Quantificação dos diterpenos caveol e cafestol em mg/g nos óleos oriundos das diferentes condições de prensagem e da extração por Soxhlet

No diagrama de pareto, apresentado na Figura 7, é possível perceber que a única variável de prensagem que apresentou impacto significativo na quantidade de diterpenos foi a temperatura.

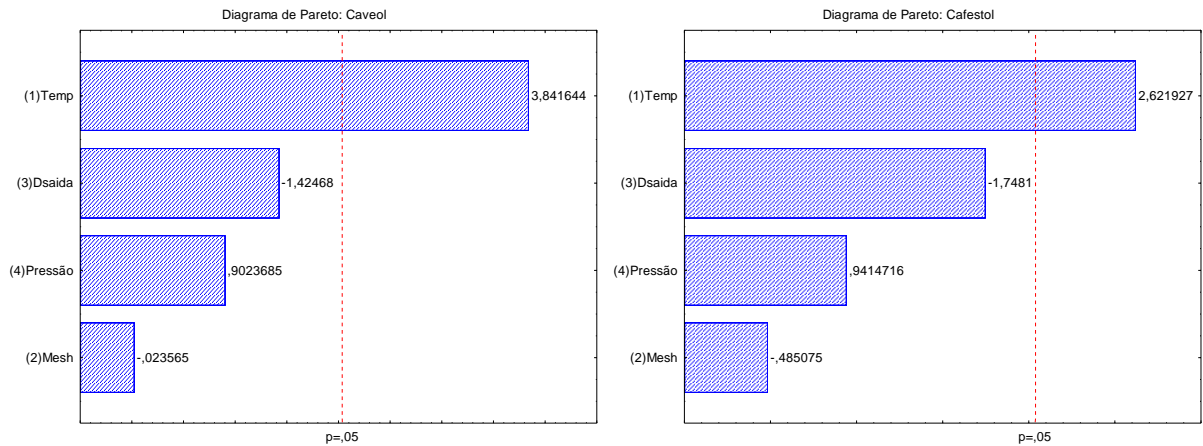


Figura 7 – Diagramas de pareto correlacionando a quantidade dos diterpenos caveol e cafestol, respectivamente, com as variáveis alteradas entre as diferentes prensagens.

#### 5.1.4. Amidas de Serotonina

Diante dos resultados mostrados na Figura 8, é possível separar dois grupos de interesse: o primeiro grupo é composto pelos experimentos 2, 8, 15, e 16, que deram origem a óleos com teores de amidas baixos, próximos aos observados na extração por Soxhlet. O segundo grupo é composto pelos experimentos 7, 9 e 12, que deram origem a óleos com teores altos de amidas.

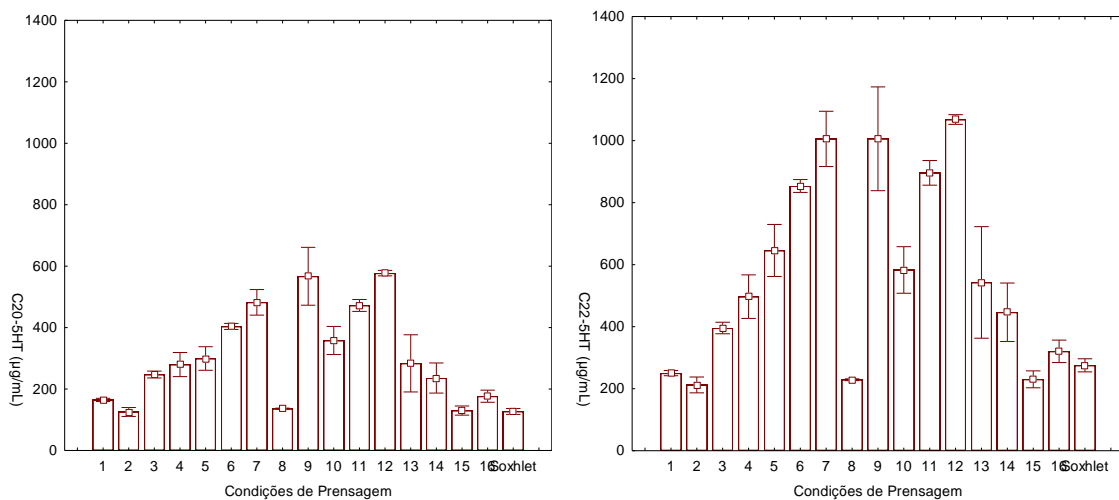


Figura 8 – Quantificação das amidas C20-5HT e C22-5HT, expressas em µg/g, para as diferentes condições de prensagem e extração por Soxhlet.

Em 1990, (FEHLAU; NETTER, 1990) realizaram um estudo em ratos onde foi observada a influência na mucosa gástrica frente ao consumo de bebidas de café com alto e baixo teor de hidroxitriptamidas (C-5HT). Foi observado que teores mais elevados destas ocasionavam irritação gástrica nos animais estudados, evidenciando assim um interesse comercial na produção de produtos com baixos teores de C-5HTs. Tal objetivo foi alcançado nos experimentos 2, 8, 15 e 16, tornando estas condições de prensagem interessante para obtenção de um produto com menor teor de C-5HTs. Apesar da extração por solvente ter apresentado valores semelhantes aos experimentos com baixo teor de C-5HTs, o produto obtido pela prensagem tem um apelo comercial maior, visto que o produto obtido não esteve em nenhum momento em contato com solventes orgânicos. Nosso grupo de pesquisas vem investigando atividades biológicas destas amidas de serotonina frente à inflamação e dor, com resultados promissores. Não, entretanto, estudos destas moléculas frente a demanda da área de cosméticos.

## **5.2. OUTRAS ANÁLISES**

### **5.2.1. Umidade**

Foi determinado que os grãos de café verde possuíam umidade de  $9,50 \pm 0,02$  %. A umidade é uma variável extremamente importante no processo de prensagem e usualmente são utilizados valores que variam entre 9 e 12 %. No processo de produção dos grãos de café, a umidade é geralmente ajustada para 12 %, o que torna o mesmo um ótimo candidato para prensagem visto que o mesmo não precisa de uma etapa de ajuste de umidade.

### **5.2.2. Extração por Soxhlet**

Devido à extração ser realizada por afinidade ao solvente e ao alto tempo da mesma, a análise em aparelho Soxhlet é um método muito utilizado para determinação de teor de fração lipídica. Como mostrado na Tabela 10, foi determinado que a fração lipídica presente nos grãos de café verde estudados neste trabalho é de  $9,46 \pm 0,04$  %.



Tabela 10 – Rendimentos percentuais, médias, desvios e coeficientes de variação dos óleos obtidos por extração em aparelho Soxhlet.

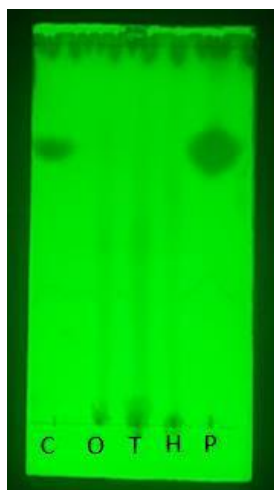
Amostra	Rendimento (%)	Média	Desvio	CV (%)
SF1	9,45			
SF2	9,50	9,46	0,04	0,38
SF3	9,43			

O teor de fração lipídica dos grãos de café pode variar bastante com diversos fatores como variedade do café, solvente e tempo usados na extração, condições edafoclimáticas e processos de pós-colheita. Para o café arábica, é possível encontrar na literatura valores desde 9 até 14 %, mostrando que os valores encontrados neste trabalho se encontram de acordo com o reportado pela literatura. É desejável que o teor seja o maior possível para que possa ser obtido uma quantidade apreciável de produto final ao realizar a extração do óleo.

### 5.2.3. Cafeína

Determinando a massa antes e depois da centrifugação dos óleos, foi possível determinar por pesagem que havia  $120,53 \pm 7,16$  mg/g de cafeína no óleo oriundo da condição de prensagem 8, descrita na Tabela 4, representativa para as outras prensagens. Tendo em vista que o grão de café arábica contém cerca de 1,2% de cafeína, podemos afirmar que foi extraído cerca de 58% da cafeína existente no grão pelo processo de prensagem.

Na Figura 9, foram comparadas as eluições do padrão de cafeína (C), do precipitado solubilizado em metanol (P), do óleo após a centrifugação (O), do hexano usado na lavagem do precipitado (H) e do óleo após centrifugação diluído em TBME (T). Pode-se observar que o precipitado, apesar de mais concentrado, apresentou Rf semelhante ao padrão de cafeína, confirmando sua identidade. Além disso nenhuma das outras eluições apresentou resquícios de cafeína.



*Figura 9 - Placa de CCD exposta a luz UV 254 nm.*

Em 2018, (LI et al., 2018) mostraram que a cafeína protege a pele da senescência causada por estresse oxidativo, o que é uma característica muito interessante do ponto de vista cosmético. Além disso a cafeína já é um componente muito usado em formulações de cremes faciais e anti-celulite devido às suas propriedades vasoconstritoras e facilidade de absorção. A presença de cafeína nos óleos obtidos por prensagem é um grande atrativo para a indústria cosmética.

#### **5.2.4. Estabilidade Oxidativa**

Foi realizada a análise, em Rancimat, do óleo oriundo do experimento 8, e para fins comparativos também foi feita a análise em óleo de soja refinado comercial. Este foi selecionado pois apresenta um teor de ácidos graxos poliinsaturados similar ao do óleo de café verde (cerca de 50%). O óleo de café verde, mesmo sendo um óleo bruto, apresentou tempo de indução de 4,98 h, tempo este menor que o do óleo de soja refinado, que foi de 5,21 h, os dois representados na Figura 10. Tal resultado indica que o óleo de café verde bruto possui estabilidade comparável ao que o óleo de soja que, além de refinado, contém antioxidantes sintéticos.

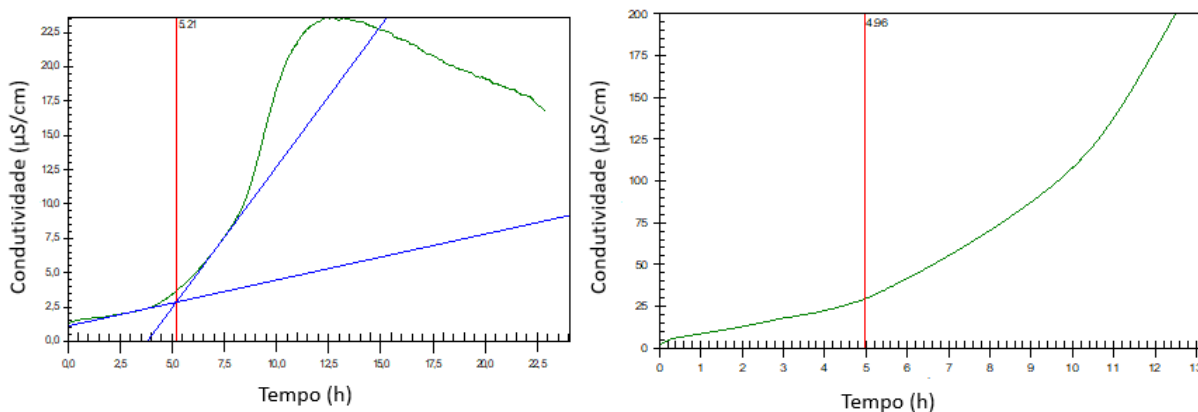


Figura 10 – Resultados obtidos no Rancimat para análise de óleo de soja refinado e óleo de café verde prensado oriundo da condição de prensagem 8.

A estabilidade oxidativa consiste na exposição do material a condições oxidativas (alta temperatura na presença de oxigênio) a fim de realizar uma análise acelerada de estabilidade. O tempo de indução é a resposta obtida quando o há uma variação muito intensa na resposta fornecida pelo equipamento, indicando que a amostra está completamente oxidada. A presença de ácidos graxos poliinsaturados no óleo é o principal fator que interfere no tempo de indução. Entretanto, outros fatores podem, como método de extração e presença de substâncias antioxidantes, também afetam a estabilidade da amostra.

### 5.2.5. Índice de Acidez

Para o óleo recém prensado a frio, proveniente das condições de prensagem do experimento 8, foi encontrado um Índice de Acidez de 5,70 mg KOH/g óleo. A legislação vigente da ANVISA para comercialização de óleos especifica que óleos prensados a frio e não refinados devem possuir acidez abaixo de 4 mg KOH/g óleo, o que torna este óleo fora de especificação. Após 8 meses foi realizada nova prensagem de grãos da mesma safra que foram mantidos em temperatura ambiente e observou-se um índice de acidez de 10,51mg KOH/g óleo, o que mostra que o índice de acidez do óleo está intimamente ligado com a condição inicial do grão, e a solução para manter a acidez baixa é realizar a prensagem o mais rápido possível.

## 6. CONCLUSÕES

O presente trabalho é o primeiro na literatura a caracterizar amplamente os componentes do óleo de café verde arábica prensado e compará-lo com óleo obtido por extração via Soxhlet. Tal estudo é relevante, visto que o óleo de café verde prensado já é utilizado na indústria cosmética mesmo sem sua total caracterização.

Foi determinado que o óleo de café verde prensado possui composição em ácidos graxos similar ao que a literatura relata, apresentando um perfil ligeiramente mais insaturado do que o óleo obtido por extração por solvente.

O teor de diterpenos e a presença das amidas de serotonina nas amostras dependem das condições operacionais durante a prensagem. Além disso, foi determinado que o óleo possui cerca de 58% da cafeína presente inicialmente no grão, podendo esta ser removida por resfriamento.

O produto final da prensagem, apesar de ser um óleo bruto, apresentou estabilidade oxidativa semelhante ao óleo de soja refinado, fato este que comprova que o óleo de café verde arábica prensado possui boa estabilidade oxidativa. Como esperado, quanto mais velhos os grãos a serem prensados, maior é acidez dos mesmos.

Estes resultados são de grande valor para a literatura, visto que exploram um assunto pouco conhecido, mas que já faz parte do uso cosmético da população brasileira.

## **7. Sugestões para futuras pesquisas**

Avaliar a estabilidade térmica do óleo de café verde e sua capacidade para proteção contra raios UV;

Avaliar as condições de resfriamento do óleo mais favoráveis à remoção da cafeína para usos medicinais;

Avaliar o efeito do armazenamento do grão nas propriedades físicas e químicas do óleo.

## 8. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed ed. [s.l: s.n.].

CORNELIO-SANTIAGO, H. P. et al. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of oil from green coffee beans: Solubility, triacylglycerol composition, thermophysical properties and thermodynamic modelling. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 128, n. May, p. 386–394, 2017.

DE CASTRO, L. S. Analisando a Substitutibilidade No Mercado Mundial De Óleos Vegetais Via Transmissão De Preços. **Contextus – Revista Contemporânea de Economia e Gestão**, v. 14, n. 3, p. 79–93, 2016.

FEHLAU, R.; NETTER, K. J. Effect of untreated and non-irritating purified coffee and carbonic acid hydroxytryptamides on the gastric mucosa in the rat. **Zeitschrift für Gastroenterologie**, v. 28, n. 5, p. 234–238, 1990.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practices**, v. 22, p. 475–476, 1973.

**Instituto Adolfo Lutz - 1ª Edição Digital. Métodos físicos-químicos para análise de Alimentos**, 2008.

KURZROCK, T.; SPEER, K. Diterpenes and diterpene esters in coffee. **Food Reviews International**, v. 17, n. 4, p. 433–450, 2001.

LANG, R. et al. Quantitation of  $\beta$ N-alkanoyl-5-hydroxytryptamides in coffee by means of LC-MS/MS-SIDA and assessment of their gastric acid secretion potential using the HGT-1 cell assay. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 3, p. 1593–1602, 2010.

LI, Y. F. et al. Caffeine protects skin from oxidative stress-induced senescence through the activation of autophagy. **Theranostics**, v. 8, n. 20, p. 5713–5730, 2018.

MATTHÄUS, B. **Technological innovations in major world oil crops, volume 2**. [s.l: s.n.]. v. 2

MOEENFARD, M. et al. Quantification of diterpenes and their palmitate esters in coffee brews by HPLC-DAD. **International Journal of Food Properties**, v. 18, n. 10, p.

2284–2299, 2015.

MPAGALILE, J. J.; HANNA, M. A.; WEBER, R. Design and testing of a solar photovoltaic operated multi-seeds oil press. **Renewable Energy**, v. 31, n. 12, p. 1855–1866, 2006.

NOVAES, F. J. M. et al. Isolating valuable coffee diterpenes by using an inexpensive procedure. **Industrial Crops and Products**, v. 152, n. November 2019, p. 112494, 2020.

PIGHINELLI, A. **Estudo da extração mecânica e da transesterificação etilica de óleos vegetais**. [s.l.] UNICAMP, 2010.

RUBACH, M. et al. Activity-guided fractionation to characterize a coffee beverage that effectively down-regulates mechanisms of gastric acid secretion as compared to regular coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 7, p. 4153–4161, 2010.

SAVIAN, A. L. et al. Development and preliminary stability evaluation of an O/W non-ionic emulsion containing green coffee oil as a potentiator of sun protection factor. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 91, n. 2, p. 82–88, 2011.

SHEN, C. P. et al. Cafestol-Type Diterpenoids from the Twigs of *Tricalysia fruticosa* with Potential Anti-inflammatory Activity. **Journal of Natural Products**, v. 78, n. 6, p. 1322–1329, 2015.

SPEER, K.; KÖLLING-SPEER, I. The lipid fraction of the coffee bean. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 18, n. 1, p. 201–216, 2006.

TINOCO, N. A. B. et al. Reduction of  $\beta$ N-alkanoyl-5-hydroxytryptamides and diterpenes by yeast supplementation to green coffee during wet processing. **Food Research International**, v. 115, n. September, p. 487–492, 2019.

TSUKUI, A. et al. Microwave-assisted extraction of green coffee oil and quantification of diterpenes by HPLC. **Food Chemistry**, v. 164, p. 266–271, 2014.

TSUKUI, A.; OIGMAN, S. S.; REZENDE, C. M. Oil green coffee beans: Diterpenes cafestol and kahweol. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 16–33, 2014.

URGERT, R. et al. Separate effects of the coffee diterpenes cafestol and kahweol on

serum lipids and liver aminotransferases. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 65, n. 2, p. 519–524, 1997.