

## CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO EXTRAÍDO DA BORRA DE CAFÉ INDUSTRIAL PARA APLICAÇÃO COMO BIODIESEL

Adriana Cerqueira Moitinho (1); Maurício Canelas Krause (2); Jaderson Kleveston Schneider (3); Laiza Canelas Krause (1,3); Elina Bastos Caramão (1,3)

(1) Programa de pós-graduação em Biotecnologia Industrial - Universidade Tiradentes, Aracaju-SE, drimoitinho@gmail.com

(2) Programa de pós-graduação em Engenharia de processos - Universidade Tiradentes, Aracaju-SE.

(3) Instituto de Tecnologia e Pesquisa, Aracaju-SE.

**Resumo:** No cenário atual de busca de energias renováveis para contribuir com a sustentabilidade, o uso da biomassa se destaca como promissora fonte de energia. O Brasil, devido a sua biodiversidade e extensão territorial produz quantidade significativa de biomassa bruta e resíduos agroindustriais, assim, o uso desses resíduos se torna vantajoso, uma vez que diminuem o impacto ambiental provocado pelo seu descarte indevido e agrega valor aos mesmos. Nesse sentido, a cultura do café é uma *commodity*, e, é um dos principais produtos agrícolas brasileiros, sendo o Brasil um dos principais produtores mundiais. Dentre os resíduos agroindustriais gerados nesse processo, a borra de café, considerada um dos principais subprodutos, pode ser reaproveitada para a geração de insumos químicos, através de conversões térmicas, bem como ser submetida a extração para a obtenção do óleo, de grande valia para a geração de biodiesel. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho consistiu em caracterizar qualitativamente o óleo, obtido após extração com Soxhlet, através da Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (GC/MS). Os resultados encontrados mostraram que os ésteres graxos presentes no óleo extraído da borra de café, afirmam o seu potencial de reaproveitamento para a produção de biodiesel.

**Palavras-chave:** Biomassa, Borra de café, Biodiesel, Caracterização.

### 1. Introdução

As pesquisas destinadas ao desenvolvimento de energias renováveis que reduzem os problemas ambientais causados pelo uso de combustíveis fósseis, ganharam ainda mais força nas últimas décadas. Dos recursos renováveis alternativos, a biomassa se destaca para atender a demanda global de energia (AZIZI, MORAVEJI, NAJAFABADI, 2017). Dentre as biomassas utilizáveis para este fim, os resíduos agroindustriais ocupam lugar de destaque, pois podem causar problemas ambientais (através de seu descarte) e não competem com insumos alimentícios (DUMAN et al., 2011; PATTIYA e SUTTIBAK, 2012; ONAL, UZUM e PUTUN, 2011).

Dentre as biomassas que geram maior volume de resíduos está o café. Além dos resíduos normais de colheita, tem-se o resíduo do uso do café como bebida (borra) e o resíduo agroindustrial da produção do café comum e do café solúvel (borra industrial) (SCHNEIDER, 2018). A borra industrial é de grande utilidade como biomassa, visto a importância de agregar valor a esse resíduo, que geralmente é descartado ou subestimado.

A partir da borra, o óleo vegetal pode ser obtido por um método de extração. Assim como o grão do café

contém o óleo vegetal, uma parte deste permanece na borra, porém em menor quantidade, mesmo após o processamento industrial. Esse teor de óleo depende do tipo de café e corresponde de 7 a 15% da borra (KARMEE, 2017).

Segundo Al-Hamamre et al. (2012), o óleo extraído da borra é considerado uma matéria-prima de alta qualidade e economicamente viável para a produção de biodiesel em comparação com outras fontes de resíduos, por ser menos dispendioso, mais estável, além de ter um odor agradável. Dentre os principais ácidos graxos encontrados no óleo da borra do café, destacam-se os ácidos linoleico, palmítico e oleico, que podem ser transesterificados para produção de biodiesel (PHIMSEN et al., 2016).

Dentre as várias técnicas de extração de óleos vegetais, como a extração com fluido supercrítico e a extração assistida por ultrassom, a extração com o uso de solventes orgânicos se destaca por ser uma técnica clássica que promove bons resultados e é de fácil execução. Apesar de possuir desvantagens como o alto consumo de solvente e o longo tempo de extração, a extração com Soxhlet ainda é uma das técnicas mais aplicadas para esse fim (MUSSATTO, 2015).

Para o óleo extraído a partir da borra de café ser destinado à produção de biodiesel, inicialmente é importante conhecer a composição do óleo. De acordo com Wu et al. (2017), a GC/MS é uma técnica importante de análise e identificação química em que sua capacidade analítica é proveniente da integração da cromatografia gasosa de alta separação e da capacidade de identificação estrutural do espectrômetro de massas.

No entanto, para realizar a análise cromatográfica gasosa dos componentes do óleo extraído faz-se necessário submetê-lo a um pré-tratamento, denominado por derivatização, o qual faz com que os ácidos graxos tenham sua volatilidade e/ou estabilidade térmica aumentada e polaridade diminuída. Os derivados dos ácidos graxos mais comuns para a análise por cromatografia gasosa são os metilésteres e várias reações podem ser empregadas para sua síntese, sendo uma das mais comuns a que inclui o uso do Trifluoreto de Boro em Metanol ( $\text{BF}_3/\text{MeOH}$ ) (TOPOLEWSKA et al., 2015).

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo realizar a extração do óleo proveniente da borra industrial do café e fazer a sua identificação composicional, através da técnica GC/MS, afim de avaliar seu potencial de aplicação para a produção de biodiesel.

## 2. Metodologia

### 2.1 Obtenção e preparo das amostras

As amostras utilizadas para o desenvolvimento deste estudo foram obtidas do resíduo agroindustrial proveniente da produção do café solúvel (borra de café) cedida pela Companhia Iguaçu de Café Solúvel, situada no estado do Paraná - Brasil.

Inicialmente, para realizar a extração do óleo e submeter a amostra as análises de caracterização, foi necessário secá-las em estufa por um período de 24h a 60°C. Em seguida, as amostras foram trituradas e peneiradas para obter um tamanho de partícula uniforme entre 10 e 32 Mesh. Uma parte delas foi mantida in natura, não triturada, para avaliar se havia perda de compostos devido ao processo de trituração e os rendimentos de extração foram comparados para a amostra in natura (amostra 1) e triturada (amostra 2).

### 2.2 Extração Soxhlet

O procedimento de extração via Soxhlet foi baseado na metodologia AOAC (1965). As amostras foram colocadas em cartuchos confeccionados com papel filtro ( $\approx 25$ g em cada) e um volume de 150 mL do solvente orgânico, hexano (PE = 68°C) foi colocado em aquecimento sob refluxo. Previamente às extrações, o hexano foi recuperado no próprio sistema e evaporado em capela e os balões foram pesados, assim como cada massa inserida no cartucho para cálculo posterior do rendimento em peso do óleo. A extração, realizada em triplicata para a determinação do rendimento, foi exaustiva. Os óleos extraídos (amostras 1 e 2) foram submetidos à derivatização, cuja metodologia foi realizada com adaptações dos métodos descritos por Metcalfe, Schimitz e Pelka (1966) e Freitas (2007).

### 2.3 Análise Cromatográfica GC/MS

Para a análise qualitativa dos compostos presentes no óleo extraído da borra de café in natura e após ser triturada, foi utilizado o cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de espectrometria de massas com analisador do tipo quadrupolo da Shimadzu (Japão) modelo GCMS-QP2010-Ultra. A coluna capilar utilizada foi uma DB-5 (poli-dimetil siloxano com 5% de grupamentos fenila) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25  $\mu$ m de espessura de fase estacionária. O hélio (He) foi utilizado como gás de arraste com um fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup>. A injeção da amostra (1  $\mu$ L), realizada com o injetor automático AOC-20i (Shimadzu, Japão), foi no modo *Splitless*. As temperaturas do injetor, da interface e da fonte de íons foram mantidas a 280°C, a energia de ionização por impacto de elétrons foi de 70 eV e a voltagem da multiplicadora de elétrons foi de 0,82 kV.

O sistema operou no modo SCAN com varredura de 45 a 450 Daltons. A temperatura inicial do forno foi de 40°C com um aquecimento de 3°C min<sup>-1</sup> até atingir a temperatura de 280°C, a qual foi mantida por 10 min.

O tratamento de dados foi realizado utilizando o software GCMS *solution*, versão 2.6.1, com uma razão sinal/ruído de 3. Para a comparação dos compostos analisados foram considerados apenas os picos que apresentaram uma similaridade  $\geq 80\%$  com os compostos da biblioteca. Para a identificação tentativa dos compostos, foram injetados padrões de hidrocarbonetos (C7 a C30) nas mesmas condições da amostra, e usado o índice de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI, do inglês, Linear Temperature Programmed Retention Indices), desenvolvido por Van Den Dool Kratz (1963). Os índices de retenção foram automaticamente calculados pelo software do equipamento. Os índices obtidos experimentalmente foram então comparados com os dispostos na biblioteca NIST (National Institute of Standards and Technology – NIST –MS Search 2.0), para uma coluna DB-5 ou similar.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1 Rendimento da extração Soxhlet

O rendimento do processo de extração do óleo através do sistema Soxhlet para a amostra 1 e 2, estão expostos na Tabela 1.

Tabela 1: Rendimentos do óleo extraído da borra de café através do sistema Soxhlet.

Experimentos	Rendimento da amostra 1 (%)	Rendimento da amostra 2 (%)
1	1,89	5,14
2	1,53	5,20
3	2,18	5,26
Média	1,87	5,20
Desvio Padrão	0,33	0,06

Como pode ser observado na tabela 1, o rendimento do óleo extraído para a amostra após ser triturada (amostra 2) foi superior ao rendimento obtido para a biomassa in natura. Esse resultado está de acordo com o esperado, uma vez que a biomassa com menor granulometria tem sua superfície de contato aumentada, fazendo com que o solvente orgânico penetre mais facilmente e de forma mais rápida, favorecendo assim, um maior rendimento em óleo.

O percentual de 5,20% de óleo obtido após extração apesar de muito próximo aos valores encontrados na literatura referentes aos rendimentos de óleo da borra de café, ainda é inferior, como em estudos desenvolvidos por Jenkins et al.

(2014) e Kondamudi, Mohapatra e Misra (2008). Uma otimização no método de extração pode ser realizada a fim de melhorar esse rendimento.

### 3.2 Caracterização do óleo por GC/MS

A partir da análise cromatográfica realizada nos óleos derivatizados, foi possível, obter os cromatogramas para a amostra 1 e 2, apresentados na Figura 1 e 2, respectivamente.

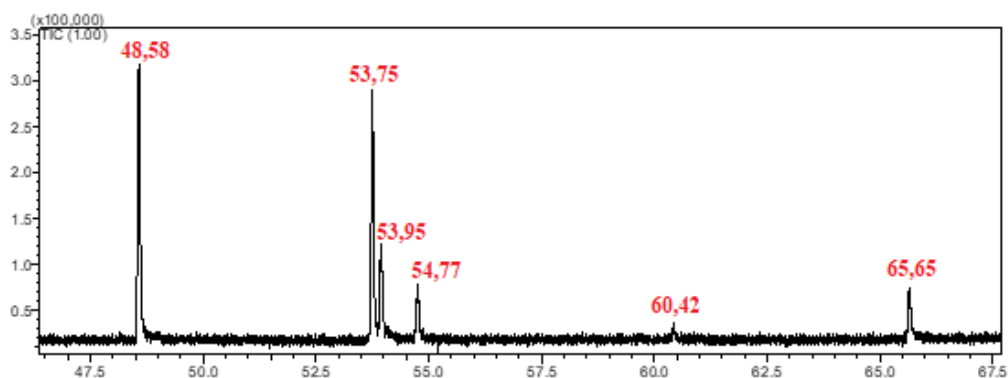


Figura 1: Cromatograma obtido por GC/MS da amostra 1. Condições experimentais descritas no Item 2.3.

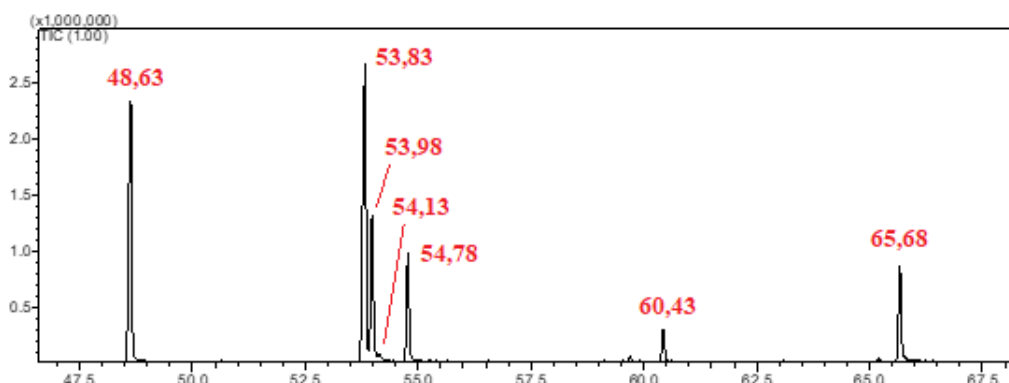


Figura 2: Cromatograma obtido por GC/MS da amostra 2. Condições experimentais descritas no Item 2.3.

Os cromatogramas apresentaram boa resolução entre os picos, apesar dos tempos de retenção dos compostos identificados serem muito próximos. Para ambas as amostras, os cromatogramas mostraram que os picos majoritários são representativos dos ésteres Palmitato de metila e Linoleato de metila. Resultados similares foram encontrados por Kondamudi, Mohapatra e Misra (2008) e Burton, Fan e Austic (2010).

Em ambos os cromatogramas os tempos de retenção de alguns compostos foram muito próximos, porém foi possível através dos índices de retenção, fazer a identificação tentativa dos compostos presentes nos óleos da borra de café, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2: Identificação dos compostos obtidos do óleo extraído da borra de café in natura (amostra 1) e triturada (amostra 2).

Compostos identificados	Tempo de retenção (min)	Área %	Fórmula molecular	LPTRI			
				Calculado	Teórico	$\Delta$ IR	
Hexadecanoato de metila (Palmitato)	48,58	36,8	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	1924	1926	-2	
9,12-Octadecadienoato de metila (Linoleato)	53,75	33,9	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	2091	2094	-3	
Óleo (amostra 1)	(Z)-9-Octadecenoato de metila (Oleato)	53,95	13,3	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	2098	2098	0
	Octadecanoato de metila (Estearato)	54,77	7,6	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	2126	2128	-2
	Eicosanoato de metila (Araquidato)	60,42	2,0	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	2327	2329	-2
	Docosanoato de metila (Behenoato)	65,65	6,4	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	2528	2531	-3
	Hexadecanoato de metila (Palmitato)	48.63	27,6	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	1926	1926	0
Óleo (amostra 2)	9,12-Octadecadienoato de metila (Linoleato)	53.83	35,3	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	2094	2094	0
	(Z)-9-Octadecenoato de metila (Oleato)	53.98	13,9	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	2099	2098	1
	9,12,15-Octadecatrienoato de Metila (Linolenato)	54.13	0,8	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	2104	2105	-1
	Octadecanoato de metila (Estearato)	54.78	10,0	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	2126	2128	-2
	Eicosanoato de metila (Araquidato)	60.43	3,1	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	2327	2329	-2
	Docosanoato de metila (Behenoato)	65.68	9,3	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	2529	2531	-2

Como pode ser observado pela Tabela 2, os ésteres graxos encontrados na amostra 1, também foram identificados na amostra 2, com exceção do éster Linoleato de metila, que foi identificado apenas na amostra 2. Uma possível explicação para esse resultado pode estar relacionada ao fato de que a eficiência do processo de extração para a amostra 2 (triturada) foi maior do que para a amostra 1 (in natura), fazendo com que, possivelmente, compostos permaneçam na biomassa durante a extração.

Todos os ésteres metílicos identificados nos óleos, Palmitato de metila, Linoleato de metila, Oleato de metila, Linolenato de metila, Estearato de metila, Araquidato de metila e Behenoato de metila corroboram com os encontrados em estudos de Tango (1971), Gutierrez (1976) e Vardon et al. (2013) e demonstram o potencial de reaproveitamento do óleo da borra de café para transformação em biodiesel.

#### 4. Conclusões

As borras de café industriais podem ser utilizadas como um recurso renovável para a produção de biocombustíveis através de seu processamento. Os resultados desse estudo mostraram que a técnica GC/MS foi útil no que finda a caracterização do óleo extraído, sendo possível identificar no mesmo os ésteres de ácidos graxos presentes na fração lipídica, viabilizando a biomassa em questão para a produção de biodiesel.

#### Referências

- AL-HAMAMRE, Z., FOERSTER, S., HARTMANN, F., KRÖGER, M., KALTSCHMITT, M. Oil extracted from spent coffee grounds as a renewable source for fatty acid methyl ester manufacturing. *Fuel*. Vol. 96, p. 70-76, 2012.
- A.O.A.C. Association of Official Agricultural Chemists- Official methods of analysis, 1965. 10th ed. Washington, D.C.
- AZIZI, K; MORAVEJI, M. K.; NAJAFABADI, H.A. A review on bio-fuel production from microalgal biomass by using pyrolysis method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82(3), p. 3046-3059, 2017.
- BURTON, R., FAN, X., AUSTIC, G. Evaluation of two-step reaction and enzyme catalysis approaches for biodiesel production from spent coffee grounds. *International Journal of Green Energy*, 7(5), p. 530-536, 2010.
- DUMAN, G.; Okutucu, C.; Ucar, S.; Stahl, R.; Yanik, J.; Biores. Technol.,102, 1869, 2011.
- FREITAS, L. S. **Desenvolvimento de Procedimentos de Extração do Óleo de Semente de Uva e Caracterização Química dos Compostos Extraídos**. Tese de Doutorado, PPGQ/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, p. 1-227, 2007.
- GUTIERREZ, L. E. Composição em ácidos graxos de óleo de café: comparação de métodos de esterificação. *Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz*, v. 33, p. 79-83, 1976.
- 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, 2017.
- KONDAMUDI, N., MOHAPATRA, S. K., MISRA, M. Spent coffee grounds as a versatile source of green energy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(24), p. 11757-11760, 2008.
- 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*, 28 (2), p. 1166–1174, 2014.

METCALFE, L. D.; SCHIMITZ, A. A.; PELKA, J. R. *Analytical Chemistry*, 38 (3), p. 514-515, 1966.

MUSSATTO, S. I. Generating biomedical polyphenolic compounds from spent coffee or silverskin. *Coffee in health and disease prevention*, chap. 11, p. 93-106, 2015.

ONAL, E.; UZUN, B. B.; PUTUN, A.; *Fuel Processing Technology*, 92, 879, 2011.

PATTIYA, A.; SUTTIBAK, S.; *Journal Analytical Applied Pyrolysis*, 95, 227, 2012.

PHIMSEN, S.; KIATKITTIPONG, W.; YAMADA, H.; TAGAWA, T.; KIATKITTIPONG, K.; LAOSIRIPOJANA, N.; ASSABUMRUNGRAT, S. Oil extracted from spent coffee grounds for bio-hydrotreated diesel production. *Energy Conversion and Management*, 126, 1028-1036, 2016.

PRIMAZ, C. T. **Caracterização dos compostos presentes no bio-óleo obtido a partir da pirólise da borra residual de café.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2014.

SCHNEIDER, J. k. **Utilização de biomassas brasileiras para produção de carvão ativado de alta qualidade: caracterização e aplicação como adsorvente.** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, 2018.

TANGO, J. S. Utilização industrial do café e dos seus subprodutos. *B Inst Tecnol Alim-ITAL*, (28), 1971.

TOPOLEWSKA, A., CZARNOWSKA, K., HALIŃSKI, Ł. P., STEPNOWSKI, P. Evaluation of four derivatization methods for the analysis of fatty acids from green leafy vegetables by gas chromatography. *Journal of Chromatography B*, 990, p. 150-157, 2015.

VAN DEN DOOL H, KRATZ P.D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas liquid partition chromatography, *Journal Chromatography*, 11, p. 463-471, 1963.

VARDON, D. R., MOSER, B. R., ZHENG, W., WITKIN, K., EVANGELISTA, R. L., STRATHMANN, T. J., SHARMA, B. K. Complete utilization of spent coffee grounds to produce biodiesel, bio-oil, and biochar. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1 (10), p. 1286-1294, 2013.

WU, L.; CHO, II. K.; LI, Y.; ZHANG, G.; LI, Q. X. Evaluation of sources of irreproducibility of retention indices under programmed temperature gas chromatography conditions. *Journal of Chromatography A*, 1495, p. 57-63, 2017.