

# EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL E EXTRATO DO GRÃO VERDE DE CAFÉ COM A UTILIZAÇÃO DO CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO

S.V. BESEGATTO<sup>1</sup>, A. P. CAPELEZZO<sup>1</sup>, L. L. SILVA<sup>1</sup>, S. C. FERNANDES<sup>1</sup>, M. C. COSTELLI<sup>1</sup>, J. SAVIO<sup>1</sup> e T. J. LOPES<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Universidade Comunitária da Região de Chapecó/UNOCHAPECO, Área de Ciências Exatas e Ambientais – ACEA, Curso de Engenharia Química

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Campus Santo Antônio da Patrulha – RS  
E-mail para contato: lucianols@unochapeco.edu.br ou bxste@unochapeco.edu.br

**RESUMO** – O Brasil é atualmente o maior produtor mundial de café sendo também um dos maiores apreciadores deste grão, que apresenta uma infinidade de utilizações. Deste modo, muitos compostos químicos encontrados, nesta planta, possuem ação sobre o organismo humano, logo, o extrato obtido é de grande interesse científico e medicinal sendo que, a escolha da técnica de extração empregada está diretamente relacionada à qualidade do composto final. O presente trabalho tem como objetivo levantar informações teóricas e experimentais que permitam compreender e avaliar a extração do óleo essencial do café verde, com a utilização do CO<sub>2</sub> como fluido supercrítico. Por meio do *software* STATISTICA foi constatado que com o aumento da Pressão e uma região intermediária de Temperatura, rendimento do experimento teve um aumento considerável. Obteve-se um rendimento máximo no processo de extração utilizando pressão de 212 a 280 bar e temperatura de 42,1 a 53,3°C. A taxa máxima de extração de óleo essencial de café verde foi de 3,68%, sendo este óleo isento de resíduos de solvente. Além de proporcionar um rendimento considerável de óleo, o tempo de extração de 3,5 h para os grãos do café verde, com granulometria de 1 mm, demonstrou que a técnica empregada é favorável à obtenção de extratos ricos em compostos fitoquímicos.

## 1. INTRODUÇÃO

Conforme o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento o Brasil é o maior produtor e exportador mundial de café, podendo ser este verde ou torrado. Ainda, o Brasil é considerado o segundo maior consumidor do produto, sendo a forma mais comum de consumo na forma de bebida (MAPA, 2014). Outro fator que gera interesse quando se trata do café é a obtenção do seu óleo essencial, cujo valor agregado sob este produto é acentuado e suas aplicações são as mais variadas. O óleo essencial é amplamente utilizado na indústria farmacêutica, alimentícia e de cosméticos. Alguns antioxidantes naturais presentes no óleo essencial são compostos por substâncias fenólicas comumente encontradas em plantas. Essas substâncias propiciam uma defesa ao corpo humano através da eliminação de radicais livres (VEGGI *et al.*, 2014).

Um dos métodos mais comumente utilizado para a extração do óleo dos grãos de café é a extração com solvente orgânico como, por exemplo, o hexano, utilizando a técnica de extração com Soxhlet. No entanto, esse procedimento possui como desvantagens o tempo de extração sendo este muito longo e o consumo exacerbado de solvente (OLIVEIRA, 2013).

Dentre as novas tecnologias para a extração de óleos essenciais que vem surgindo, destaca-se a tecnologia de extração supercrítica como um método limpo para a obtenção destes, sem resquícios de solvente. A extração supercrítica explora a seletividade dos compostos sendo essa uma de suas principais características. Os métodos convencionais de extração geralmente utilizam como matriz extratora, os solventes orgânicos com várias polaridades que acabam por extrair compostos indesejáveis e ainda é possível apresentarem resquícios desses solventes no produto final.

Tendo em vista, a maior incidência de riscos de contaminação ambiental devido aos processos industriais e ao uso de substâncias poluentes, há uma crescente preocupação na obtenção de tecnologias limpas e sustentáveis. Surge, neste contexto a extração com fluidos supercríticos, que utiliza como solvente o CO<sub>2</sub> na maior parte dos estudos empregados. A extração com fluido supercrítico é uma operação de transferência de massa em que a convecção na fase de solvente supercrítico é geralmente o principal mecanismo de transporte (SILVA; MATÍNEZ, 2014).

A extração supercrítica é usualmente definida a partir de diagramas de fases, onde o fluido supercrítico é conceituado como uma região física a qual se encontra acima do ponto crítico da substância. Na prática, o estado supercrítico é obtido elevando-se a pressão e a temperatura de um gás ou de um líquido de forma que se altere o estado de agregação e, como consequência, modifique as propriedades da substância de interesse (LANÇAS, 2000).

Comumente o dióxido de carbono é empregado como solvente na extração supercrítica (ESC), sua atratividade está relacionada por ser uma substância não-tóxica, não-inflamável e de custo relativamente baixo (MOHAMED; MANSOORI, 2002). O uso do CO<sub>2</sub> como fluido supercrítico apresenta algumas vantagens como baixa pressão crítica (73 bar) e a temperatura crítica (31°C) próxima a ambiente. Apesar de inúmeras vantagens o uso do CO<sub>2</sub> como solvente na extração supercrítica é limitado por ser um solvente apolar, dificultando a extração de compostos polares e iônicos (RAMSAY *et al.*, 1991 apud SANDI, 2003).

A partir do início da década de 1980, a extração por fluido supercrítico foi proposta para a obtenção do óleo de café. Os grãos de café verde contêm de 7 a 17% de lipídeos. Seu óleo é constituído basicamente de triacilgliceróis (75%) e ácidos graxos livres em proporção similar aos óleos vegetais comuns (FERRARI *et al.*, 2010). A fração insaponificável do óleo do café verde é constituída de esteróis, tocoferóis, fosfatídeos, ceramidas entre outros componentes minoritários cujas atividades biológicas têm sido comprovadas (OLIVEIRA, 2013).

Os óleos vegetais são amplamente usados em aplicações industriais, especificamente nos setores alimentícios, fármacos e cosméticos devido ao seu importante papel na formulação de produtos. Os lipídeos podem ser emolientes, emulsificantes, modificadores de viscosidade, agentes de propagação, dentre outras importantes funções, mas a aplicação específica do óleo vegetal depende de

sua composição. O óleo de café verde é rico em compostos fenólicos, particularmente ácidos clorogênicos, sendo que este possui alto potencial antioxidante (TURATTI, 2002).

Neste contexto, objetivou-se levantar informações práticas sobre a extração supercrítica do óleo essencial do café verde. Para tal, analisaram-se parâmetros como temperatura, pressão e tempo de extração, sendo que a análise destes parâmetros é de suma importância para se obter a taxa máxima de extração do óleo essencial.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Foi utilizado como matéria-prima grãos verde de café Arábica (*Coffea arabica*), cultivar (cv.) Catuaí Amarelo, adquirida no Clube Café de São Paulo no mês de fevereiro de 2012, conforme pode ser observada na Figura 1.



Figura 1 – Matéria prima: grão de café verde.

Primeiramente, as amostras foram moídas com o auxílio de um moedor comercial Cadence MDR301, e posteriormente foi realizado o peneiramento em um agitador de peneiras vibratórias, sendo parametrizado um diâmetro de partícula de 1mm.

### 2.1. Aparato Experimental

O equipamento utilizado para a extração supercrítica é constituído por uma câmara de extração encamisada para permitir o controle da temperatura, a partir de um banho termostatzado ( $\pm 0,1$  °C) (Tecnal<sup>®</sup> modelo TE-184), em aço inox, com altura de 30 cm e diâmetro interno de 2,345 cm (volume 518 mL). A pressão foi regulada através de um filtro regulador de ar Schulz<sup>®</sup> modelo global class), alimentado por um compressor Schulz<sup>®</sup> CSL 10/60 com capacidade máxima de 9,7 bar, e uma bomba Maximizador Maxpro<sup>®</sup> DLE-30-1-UU-M com razão de pressão 1:30 ( $\pm 5$  bar). Filtro de aço inox poroso Mott<sup>®</sup> com porosidade padrão de 100 microns, utilizado para que a amostra vegetal não fosse arrastada junto com o extrato. O solvente dióxido de carbono foi fornecido pela Air Liquide<sup>®</sup> com grau de pureza de 99,9%.

## 2.2. Planejamento Experimental

O planejamento experimental é um conjunto de técnicas utilizadas em estudos de processos para investigações qualitativas ou quantitativas, como ferramenta para avaliar os efeitos e relações de variáveis de entrada (fatores) sobre variáveis de saída (respostas). No estudo do processo de extração supercrítica de extrato do café verde, foi determinada a influência de 2 fatores, bem como suas possíveis interações: Temperatura (°C) e Pressão (bar).

Desta forma, optou por utilizar um planejamento fatorial completo  $3^2$ . Após escolher o tipo de planejamento definiu-se o nível de variação -1, 0 e +1 para cada um dos dois fatores em estudo. As variáveis e seus respectivos níveis de variação são expostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Fatores e níveis estudados durante a triagem no Planejamento Experimental

Fatores	Níveis de variação dos fatores		
	-1	0	+1
Temperatura (°C)	40	50	60
Pressão (bar)	180	220	260

Em seguida, à realização do planejamento aplicou-se a Metodologia das Superfícies de Resposta (MSR) com o objetivo de obter as condições ótimas de operação, para as análises estatísticas utilizou-se o software Statistica 6.0<sup>®</sup>.

## 2.3. Análise por Cromatografia em Camada Delgada

Para verificar a composição química do óleo foi utilizada a técnica de cromatografia em camada delgada. Os óleos obtidos foram dissolvidos em n-hexano (Pureza Analítica) e aplicados sobre placas de sílica Gel 60 F254 (Merck<sup>®</sup>) como fase estacionária. Paralelamente, foram preparadas as cubas cromatográficas contendo as fases móveis (eluentes) em diferentes proporções de solventes: n-hexano, clorofórmio, acetato de etila e etanol.

Para revelar as diferentes classes de compostos foram utilizados reveladores específicos, conforme descrito por Harbore (1998): anisaldeído sulfúrico para terpenóides e esteróides, Dragendorff para alcalóides, cloreto férrico 3% para flavonóides e taninos e luz UV em 356 nm para cumarinas.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando as variáveis independentes: Temperatura e Pressão nos ensaios experimentais (planejamento fatorial  $3^2$ ) da extração dos frutos de café Arábico Catuaí, com  $\text{CO}_2$  supercrítico resultaram em diferentes rendimentos (variável resposta), conforme pode ser visualizado na Tabela 2.

Tabela 2 – Matriz experimental fatorial completa  $3^2$  para o rendimento de extrato do café verde

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Rendimento (g de extrato/ g de café verde)
1	-1	2,8322
-1	-1	2,2575
1	0	2,8352
0	-1	3,6770
-1	0	3,4108
-1	1	3,5019
0	0	3,5404
0	1	3,0801
1	1	3,2114

Na Tabela 3, apresentam-se os valores obtidos para os efeitos referentes aos fatores Temperatura (°C) e Pressão (bar) na extração supercrítica realizada no café verde e seus respectivos índices estatísticos.

Tabela 3 – Cálculo dos efeitos e respectivos índices estatísticos

	Efeito	Erro Padrão	Teste de Student (3)	Nível p	-95% Limite de Confiança	95% Limite de Confiança
<b>Média/Interações</b>	<b>3,150</b>	<b>0,176</b>	<b>17,929</b>	<b>0,000378</b>	<b>2,59055</b>	<b>3,708673</b>

(1)Temperatura(°C)(L)	-0,097	0,430	-0,226	0,835914	-1,46655	1,272284
Temperatura(°C)(Q)	0,424	0,373	1,139	0,337534	-0,76162	1,610284
(2)Pressão(bar)(L)	0,342	0,430	0,795	0,484535	-1,02718	1,711651
Pressão(bar)(Q)	0,169	0,373	0,453	0,681355	-1,01717	1,354734
1L e 2L	-0,433	0,527	-0,821	0,471881	-2,10979	1,244587

Analisando-se a Tabela 3 e a Figura 2 do gráfico de Pareto, verifica-se que nenhum dos fatores estudados (Pressão e Temperatura) se mostrou significativo, como é confirmado pelos índices estatísticos apresentados.

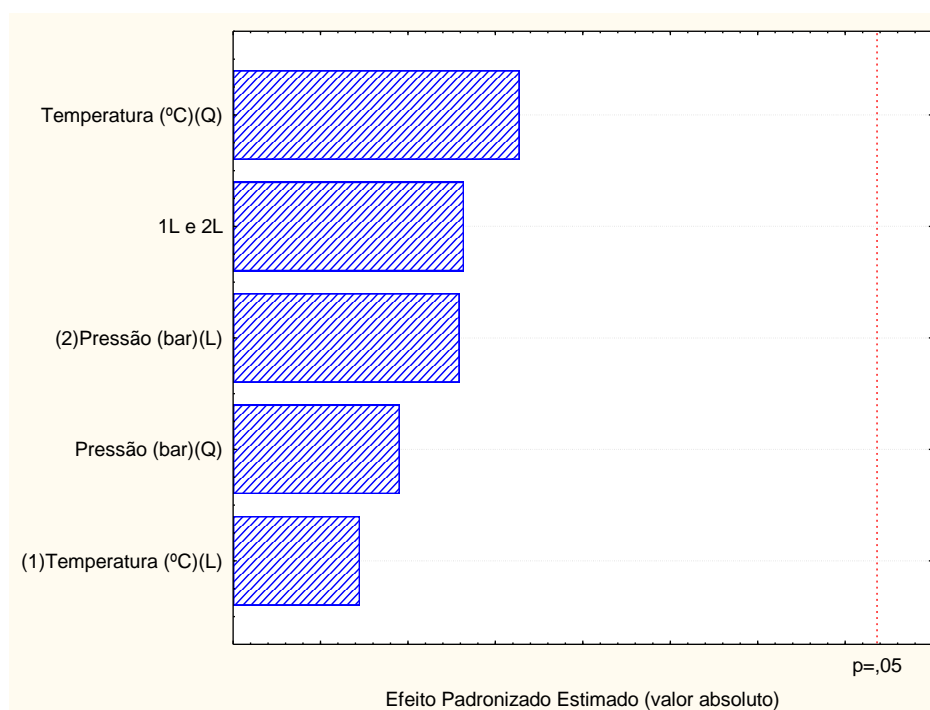


Figura 2 – Gráfico de Pareto.

Através da Figura 3 podem-se observar as curvas de nível correspondentes à superfície de resposta gerada pelo modelo quadrático.

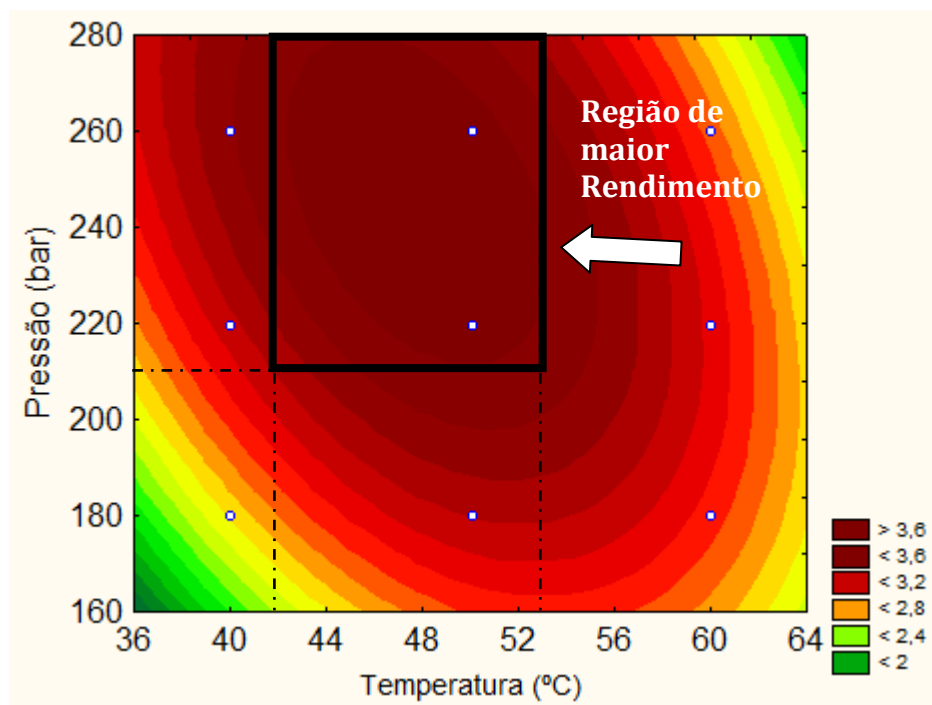


Figura 3 – Curvas de nível para os fatores Pressão e Temperatura.

Conforme mostra a Figura 3, constata-se que com o aumento da Pressão e uma região intermediária da Temperatura, encontra-se a região ótima de processo na pressão de 212 a 280 bar e temperatura de 42,1 a 53,3°C. O modelo para a extração supercrítica do café verde é representado pela Equação 1 (Coeficiente de Correlação é de 0,6985).

$$Rend = 3,145 - 0,048 T + 0,212 T^2 + 0,171 P + 0,084 P^2 - 0,216 T.P \quad (1)$$

Onde:

Rend = Rendimento da extração supercrítica (g de extrato/ g de café verde); T= Temperatura (°C) e P = Pressão (bar).

As análises fitoquímicas dos extratos do óleo de café verde, obtidos nos efeitos mencionados, revelaram a presença de substâncias como: alcalóides, esteróis, flavonóides e compostos terpenicos. Nas amostras analisadas, não foram identificadas substâncias como cumarinas e taninos.

## 4. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos é possível concluir que para a extração supercrítica do óleo essencial do café verde obteve-se um rendimento máximo de aproximadamente 3,68% em massa de extrato acumulada. Ainda, verificou-se que o planejamento experimental utilizado não mostrou-se

preditivo, pois os efeitos, pressão e temperatura, não foram significativos. Ainda, a tecnologia de extração supercrítica mostrou-se favorável para a obtenção de óleo essencial livre de solventes, mantendo muitas das características sensoriais e aromáticas, devido às condições brandas de processo. A análise fitoquímica revelou a presença de compostos da classe dos esteróis, flavonóides, alcaloides e terpenos em todos os extratos obtidos a partir do café verde.

## 5. REFERÊNCIAS

- a) FERRARI, M.; RAVERA, F.; ANGELIS, E. de; LICERANI, F. S.; NAVARINI, L. Interfacial properties of coffee oil. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010.
- b) HARBORE, J.B. *Phytochemical methods: A guide to modern techniques of plant analysis*. 3. ed. Chapman & Hall, 1998.
- c) LANÇAS, F. M. FLUÍDOS SUPERCRÍTICOS. *Revista Novas Tecnologias*, Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000;
- d) MAPA – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Disponível em < <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cafe/saiba-mais> Acesso > em 14 de abril de 2014.
- e) MOHAMED, R.S.; MANSOORI, G.A. The Use of Supercritical Fluid Extraction Technology in Food Processing. *Food Technology Magazine*, London, June 2002;
- f) OLIVEIRA, P. M. A. Óleo de grãos de café verde obtido por extração supercrítica, extração com fluido pressurizado e comparação da sua composição com o óleo de café extraído pelos pequenos produtores do estado de São Paulo – Análise da concentração de compostos bioativos. Pirassununga – São Paulo, 2013;
- g) SANDI, Dêlcio. Extração do óleo e diterpenos do café com  $\text{CO}_2$  supercrítico. Minas Gerais, 2003.
- h) SILVA, L. P. S.; MARTÍNEZ, J. Mathematical modeling of mass transfer in supercritical fluid extraction of oleoresin from red pepper. São Paulo, 2014.
- i) TURATTI, J.M. Extração e caracterização do óleo de café. II Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil. Campinas – São Paulo, 2002;
- j) VEGGI P. C.; CAVALVANTI, R. N.; MEIRELES, M. A. A. Production of phenolic-rich extracts from Brazilian plants using supercritical and subcritical fluid extraction: Experimental data and economic evaluation. São Paulo, 2014.