

Valorização da Borra de Café: Recuperação de Taninos

Mickael Vilar ^{a*}, Wilson Júnior ^a, Nidia Caetano ^{a,b,c *}

^a CIETI, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), Politécnico do Porto (P.Porto), R. Dr. Antonio Bernardino de Almeida 431, 4249-015 Porto, Portugal

^b LEPABE - Laboratory for Process Engineering, Environment, Biotechnology and Energy, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

^c ALiCE - Associate Laboratory in Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

Resumo

O elevado consumo mundial de café origina grande produção de resíduos. A borra (resíduo de extração) apresenta um grande potencial de contaminação devido à sua constituição (taninos, cafeína e polifenóis, entre outros compostos de elevado valor). Assim, a sua deposição, muitas vezes em condições descontroladas, representa um risco para o ambiente e perda de recursos. Neste trabalho pretendeu-se otimizar as condições de extração de taninos (composto de valor) em amostras de diferentes proveniências (cápsulas de café, borra de cafetarias, café não extraído). Os solventes testados neste trabalho foram água, acetona, metanol e etanol, tendo sido concluído que o solvente mais eficaz para a extração dos taninos foi a acetona à temperatura ambiente. A borra que apresentou uma maior abundância de taninos foi a proveniente de cápsulas, tendo sido possível recuperar 36,1 mg_{taninos} /100 g_{borra}. Da borra de cafetarias húmida, extraída com etanol em 2 contactos, recuperaram-se 64,0 mg_{taninos} /100 g_{borra}. O sucesso deste processo pode fomentar a redução da deposição descontrolada, com o desenvolvimento de uma indústria baseada em biorresíduos (borra), contribuindo para a criação de postos de trabalho e a produção de um bioproduto de valor, e para a dinamização da bioeconomia circular e a valorização dos biorresíduos.

Palavras-Chave: biorresíduos, borra de café, economia circular, taninos.

doi: 10.22181/aer.2022.1104

* Autor para correspondência. Corresponding author.
E-mail: vilar.mickael19@gmail.com & nsc@isep.ipp.pt

Valorization of Spent Coffee Grounds: Tannin Recovery

Mickael Vilar ^{a,*}, Wilson Júnior ^a, Nídia Caetano ^{a,b,c,*}

^a CIETI, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), Politécnico do Porto (P.Porto), R. Dr. Antonio Bernardino de Almeida 431, 4249-015 Porto, Portugal

^b LEPABE - Laboratory for Process Engineering, Environment, Biotechnology and Energy, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

^c ALiCE - Associate Laboratory in Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

Abstract

The world's high consumption of coffee leads to abundant waste production. The spent coffee grounds (SCG), obtained after coffee extraction, have a high potential for contamination due to their composition (tannins, caffeine and polyphenols, among other high-value compounds). Thus, their disposal, often in uncontrolled conditions, poses a risk to the environment and a loss of resources. This work aimed to optimize the extraction conditions of a valuable compound (tannins) in samples from different sources (SCG from capsules, SCG from cafeterias, un-extracted coffee). The solvents tested in this work were water, acetone, methanol and ethanol, and it was concluded that the most effective solvent for tannin extraction was acetone at room temperature. The SCG that yielded the highest recovery of tannins were those from spent coffee, yielding a recovery of 36.1 mg_{tannins} / 100 g_{SCG}. From the wet SCG from coffee shops, extracted with ethanol in 2 contacts, 64.0 mg_{tannins} / 100 g_{SCG} were recovered. The success of this process could contribute to a better management of SCG, fostering an industry based on bio-waste (SCG), contributing to the creation of jobs and the production of a valuable bioproduct, and to boosting the circular bioeconomy and the recovery of biowaste.

Keywords: biowaste, circular economy, spent coffee grounds, tannins.

doi: 10.22181/aer.2022.1104

* Corresponding author

E-mail: vilar.mickael19@gmail.com & nsc@isep.ipp.pt

1 Introdução

A borra de café é um dos resíduos mais abundantes do mundo, devido ao elevado consumo de café da população (Caetano et al. 2017, Rajesh Banu et al. 2020). Estes resíduos, de natureza orgânica, biológica, integram o fluxo de biorresíduos. Quando descartados descontroladamente, apresentam um elevado risco para o meio ambiente devido ao seu elevado potencial de contaminação, pois contêm compostos tóxicos como taninos, cafeína e polifenóis (Rajesh Banu et al. 2020). Atualmente, em Portugal, apenas uma pequena parte da borra de café é recolhida separadamente para valorização por compostagem, pelo que a maior parte da borra de café é depositada nos resíduos indiferenciados, sendo, portanto, maioritariamente depositada em aterros sanitários ou, alternativamente, incinerada, com a correspondente perda de recursos valiosos.

A borra de café, sendo um resíduo resultante da preparação de café, tem a sua disponibilidade diretamente relacionada com o consumo de café existente. É necessário realçar que, em média, por cada kg de café produzido, resultam 2 kg de borra húmida. Os dados de 2018 indicam que cada cidadão português, pertencente aos 80% da população que consome café, bebe 2,5 chávenas de café diariamente, o equivalente a uma média de 4,73 kg de café por pessoa e por ano (Statista 2022). A média de consumo de café na Europa é de 6,4 kg por pessoa e por ano, sendo que a nível mundial a média é de apenas 1,3 kg por pessoa e por ano (Organização Internacional do Café 2021). Estes dados mostram a quantidade de borra que é gerada com todo este consumo, e, estatisticamente, mostram a Europa com um consumo de café cerca de 5 vezes superior comparativamente ao resto do mundo, com a consequente produção de resíduos muito elevada.

Portugal é um país que regista um consumo de café significativo, prevendo-se para 2021, um consumo de 4,4 kg de café por pessoa e por ano (Statista 2022). Este valor é inferior ao de anos anteriores pois terá sido afetado pela pandemia de COVID-19, com a diminuição de afluência aos cafés, visto que enquanto na Europa 20% do consumo de café é realizado fora de casa e 80% em casa, em Portugal a situação é inversa, e a maioria do consumo de café é realizado fora de casa.

Antes de se decidir qual o melhor destino de fim-de-vida para este resíduo, é necessário conhecer as suas características físico-químicas, permitindo uma melhor otimização das aplicações pretendidas. A partir de estudos realizados sobre a caracterização da borra que provém de diferentes tipos de café e de diferentes países produtores, é possível traçar um perfil deste resíduo (Mata et al. 2018). A borra de café é um resíduo lenhocelulósico cujo teor de humidade é elevado, particularmente logo após a preparação do café. A fração seca da borra de café contém um teor apreciável de celulose e hemiceluloses, lenhina, lípidos, bem como proteínas (Saratale et al. 2020). Adicionalmente, a borra de café contém ainda constituintes potencialmente interessantes, como os taninos, compostos fenólicos antioxidantes e diversos macro e micronutrientes. A recuperação destes compostos pode permitir reduzir o impacto ambiental gerado pela sua deposição descontrolada, bem como reduzir a necessidade de utilizar outros recursos naturais ou produtos sintéticos. Tem ainda a vantagem de ser um recurso de baixo custo e de fácil obtenção.

Durante a preparação do café, a borra retém óleos (lípidos) como ácidos linoleico, palmítico, esteárico, oleico e linolénico (Campos-Vega et al. 2015), que podem ser utilizados para a produção de biodiesel (Caetano et al. 2013). Além dos óleos, ficam retidos cerca de 70% dos polissacarídeos presentes no grão de café torrado (Mussatto et al. 2011). As proteínas como leucina, valina, glutamina, histidina, cisteína e metionina também fazem parte da sua constituição em quantidades significativas – entre 13 e 17% (Campos-Vega et al. 2015).

A borra de café é um biorresíduo rico em polifenóis, micronutrientes que têm propriedades antioxidantes e anti-inflamatórias, sendo a recuperação destes compostos fenólicos de

elevada relevância. A cafeína também se encontra neste resíduo, contudo em baixa quantidade, uma vez que grande parte foi extraída pelo líquido (Panusa et al. 2013).

Para além de todos estes compostos, encontram-se também presentes os taninos, importantes para o nosso organismo com as suas propriedades antioxidantes, e que são o produto de valor que se pretende recuperar neste estudo. Os taninos pertencem a um grupo de compostos fenólicos com origem no metabolismo secundário das plantas, e são polímeros solúveis em água (exceto os de elevado peso molecular) com a capacidade de precipitar proteínas. Possuem um peso molecular elevado, entre 500 a 3000 Da, e apresentam na sua constituição grupos hidroxilo-fenólicos em quantidade necessária para ocorrer a formação de ligações cruzadas com proteínas (Battestin et al. 2004).

É possível encontrar estes compostos dentro do reino vegetal, tanto em espécies gimnospermas como angiospermas, sendo que a maioria dos vegetais o apresentam na sua constituição. A ocorrência dos taninos nas plantas varia de acordo com as condições climáticas e geográficas em que se encontram. Habitualmente estão presentes nas raízes, na casca, no lenho, nas folhas, nos frutos, na seiva e nas sementes; contudo, a maior ocorrência é nos vacúolos das plantas, onde não interferem no seu metabolismo, atuando apenas após a lesão e morte das plantas. Também existe uma percentagem de taninos em algumas madeiras, o que mostra que estes compostos fenólicos são muito abundantes na natureza, sendo a sua investigação e recuperação relevantes (Nozella 2001).

Os taninos têm variadas aplicações, desempenhando papéis fundamentais em diversos processos de produção. Um exemplo de aplicação é o da estabilização da cerveja, que é um produto suscetível a alterações na composição e na estabilidade físico-química, possui gás carbónico, álcool etílico, sais orgânicos e cerca de 800 compostos orgânicos. Para diminuir a concentração de proteínas na cerveja utiliza-se ácido tânico (tanino hidrolisável) para precipitar proteínas sob a forma de complexos tanino-proteicos, posteriormente retirados do produto final por sedimentação ou centrifugação seguida de filtração (Battestin et al. 2004).

Tendo sido reconhecida a importância e o valor dos taninos, este trabalho teve como objetivo recuperar taninos de borra de café recolhida sob formas distintas: em cápsulas ou em pó de cafetarias. Para o efeito foi avaliada a influência do solvente usado na extração (água, acetona, metanol e etanol), bem como das condições de extração (temperatura ambiente (T.A.) ou a 50 °C, em contacto simples ou em dois contactos), aplicadas à borra seca previamente. Realizaram-se ensaios de extração com etanol a borra de cafetarias húmida (conforme recolhida). Foram ainda realizadas extrações de taninos de café não residual (moagem fina e moagem grossa), a fim de comparar o teor de taninos na borra com o do café fresco.

2 Materiais e métodos

Recolheram-se amostras de borra de café provenientes de cápsulas domésticas de alumínio (BCA) e de cafetarias (BCC). A borra foi seca de imediato em estufa a 103 ± 2 °C (APHA 1999) e preservada em exsiccador até utilização. Adicionalmente, foram também adquiridas amostras de café não extraído (marca Continente, moagem fina, CFF, e moagem grossa, CFG), embalado em vácuo. Estas amostras foram usadas sem secagem.

2.1 Caracterização físico-química das amostras de borra de café

2.1.1 Determinação do teor de humidade

O teor de humidade foi determinado por método gravimétrico direto, com ciclos de secagem em estufa (WTB Binder), a 103 ± 2 °C, seguido de arrefecimento num exsiccador

até atingir a temperatura ambiente, e pesagem em balança analítica (METTLER AE 200). O processo terminou quando se atingiu um peso constante da amostra.

2.1.2 Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado de acordo com o método AOAC 923.03.44, colocando uma determinada massa de borra de café seca em estufa num cadinho previamente seco em mufla, e calcinando a amostra numa mufla (Vulcan A-550) a 550 ± 5 °C durante um período de tempo definido.

2.1.3 Determinação do poder calorífico

O poder calorífico superior (PCS) corresponde ao calor que é produzido pela combustão completa de uma determinada substância e da energia gasta na vaporização da água que se forma numa reação de oxidação. A determinação do poder calorífico superior da borra de café foi realizada de acordo com o procedimento descrito na norma ASTM D5865-10 (ASTM 2010), utilizando um calorímetro (PARR 6200 Calorimeter).

2.1.4 Determinação do teor de azoto

O teor de azoto foi determinado pelo método de Kjeldahl convencional, que se baseia na digestão da amostra por aquecimento com ácido sulfúrico concentrado num digestor (Raypa), juntamente com um catalisador. Seguiu-se a destilação, num destilador (Kjeltec system 1002 distilling unit) com solução de hidróxido de sódio a 40%, e a titulação com solução de ácido clorídrico de concentração conhecida em presença de um indicador. Determinou-se a quantidade de amoníaco e consequentemente a quantidade de azoto contido na amostra (Jiang et al. 2014).

2.1.5 Determinação do teor de Carbono Orgânico Total

O teor de carbono orgânico total foi determinado de acordo com o procedimento descrito no manual do Analisador de COT (Shimadzu, TOC-VCSN), com recurso ao módulo para amostras sólidas (TOC-V Series SSM-5000). Assim, foi determinado o teor de carbono total (CT) por combustão de uma amostra de borra seca a 900 °C e o teor de carbono inorgânico (CI) por combustão a 200 °C. O teor de carbono orgânico total (COT) foi calculado pela diferença CT-CI.

2.1.6 Determinação do teor de celulose bruta

O teor de celulose bruta foi determinado de acordo com os procedimentos descritos na norma Portuguesa NP-1005: 1974, recorrendo a uma manta de aquecimento (SELECTA), aparelho de filtração a vácuo juntamente com bomba de vácuo (Neuberger), balança analítica (METTLER AE 200), mufla (Vulcan A-550) e estufa (WTB Binder).

2.1.7 Determinação do teor de lenhina

Os teores de lenhina de Klason e solúvel, foram determinados de acordo com a norma TAPPI T222 om-06. De acordo com este método de determinação, a lenhina é definida como um componente da celulose insolúvel em ácido sulfúrico a 72% (TAPPI 2002). Para a determinação do teor de lenhina solúvel recorreu-se a um espectrofotómetro de UV-VIS (Shimadzu) para a medição da absorvência a um comprimento de onda de 205 nm, sendo o teor de lenhina total a soma entre a lenhina de Klason e a lenhina solúvel.

2.2 Extração e quantificação de taninos

2.2.1 Procedimento de extração de taninos

Para a extração de taninos foram realizados diversos ensaios em diferentes condições, de modo a identificar as condições que permitem obter o máximo rendimento possível. Assim,

foram realizados ensaios de extração de taninos de borra de cápsulas de café, BCA, borra de café corrente, BCC, e café por extrair (marca Continente) com moagem fina, CFF, e com moagem grossa, CFG. Os ensaios com CFF e CFG foram realizados para comparar o teor de taninos do café fresco com o da borra, BCC, e as diferentes moagens utilizadas permitiram comparar o potencial efeito da moagem na extração de taninos, devido às diferentes áreas de contacto entre a amostra e o solvente extrator. Foram testados diversos solventes (acetona 70% (v/v), etanol 70% (v/v), e metanol 80% (v/v) – preparados a partir dos reagentes p.a. (Panreac) – e ainda água desmineralizada), bem como o efeito da temperatura (50 °C e temperatura ambiente, 21-23 °C), com a finalidade de observar os efeitos do solvente e da temperatura no rendimento de extração, perfazendo 32 experiências (Quadro 1). As borras de café (BCA e BCC) foram previamente secas em estufa a 103 ± 2 °C, e armazenadas em exsiccador para utilização posterior.

Adicionalmente, procedeu-se a ensaios de extração de taninos de borra de cafetaria, BCC, conforme recolhida (com 53% de humidade) com etanol em múltiplos contactos, fazendo duas extrações sucessivas a partir da mesma amostra (BCC, CFF e CFG).

Quadro 1. Condições testadas na extração de taninos

Solvente	Condições	Humidade	Amostra
Acetona 70% v/v Etanol 70% v/v* Metanol 80% v/v Água**	50 °C	0%	BCA
			BCC
			CFF
			CFG
	T.A.	0%	BCA
			BCC
			CFF
			CFG
Etanol 2º Contacto Etanol	50 °C T.A.	0%	BCC
			CFF
			CFG
	50 °C T.A.	53%	BCC
			CFF
			CFG

T.A. – Temperatura ambiente (21-23 °C); BCA – Borra de cápsulas de café; BCC – Borra de café de cafetarias; CFF – Café não extraído, moagem fina; CFG – Café não extraído, moagem grossa; * exceto BCA; ** exceto CFF e CFG

Em cada ensaio, colocou-se, em frasco de vidro, 40 g de borra de café seca e 200 ml de solvente, e uma barra de agitação magnética. Colocou-se um frasco fechado numa placa de aquecimento com agitação magnética, à temperatura de 50 °C e outro apenas com agitação magnética à temperatura ambiente (T.A., 21-23 °C). A duração dos ensaios foi de 1 hora de contacto, com agitação. Após o tempo de contacto, as amostras foram filtradas sob vácuo (bomba de vácuo Vacuum Pump V-700) e o volume de filtrado foi medido. Na Figura 1 encontra-se um exemplo das amostras após o contacto com o solvente, antes e após a filtração.

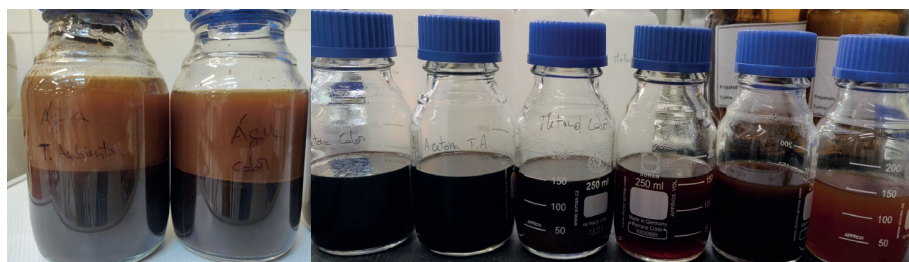


Figura 1. Amostras após o período de extração antes (esquerda) e após filtração (direita)

Nos ensaios de extração de taninos com múltiplas extrações, após o tempo de contacto deixou-se decantar o sólido, retirou-se o solvente por filtração para análise e adicionou-se igual volume do mesmo solvente, procedendo a uma segunda extração, exatamente nas mesmas condições dos ensaios da primeira extração.

Para os ensaios em que a amostra de borra de café, BCC, foi usada conforme recolhida (BCC_{húmida}), foi determinado previamente o teor de humidade da borra de modo a utilizar a mesma massa de borra seca.

2.2.2 Quantificação de taninos

Para a quantificação dos taninos, colocaram-se 1,58 ml de água, 0,1 ml de reagente de Folin e 20 µl de amostra, num tubo de ensaio, agitando vigorosamente e deixando repousar durante 5 min. Após repousar, acrescentaram-se 0,3 ml de solução de carbonato de sódio a 20% e incubou-se a 45 °C durante 30 min. Após o tempo de incubação, fez-se a leitura da absorvência da amostra da solução de taninos num espectrofotómetro UV-Vis (Shimadzu UV-160 A), ao comprimento de onda de 765 nm ($\lambda = 765$ nm). Os valores da concentração de taninos foram obtidos através da equação $y = 0,0156x + 0,0028$, com $R^2 = 0,9925$, em que x e y representam a concentração de taninos (mg/mL) e a absorvência medida, respetivamente.

3 Resultados

3.1 Caracterização da borra

Nesta seção apresentam-se as principais características físico-químicas da borra de café. Os parâmetros avaliados foram o teor de humidade, o teor de cinzas, o poder calorífico superior, o teor de azoto, o teor de carbono orgânico total, o teor de celulose bruta e o teor de lenhina. No Quadro 2 são apresentados os valores dos parâmetros avaliados (para a borra de café corrente, BCC, usada ao longo do trabalho), bem como os valores de referência encontrados na bibliografia, para a caracterização da borra de café.

Quadro 2. Resultados experimentais da caracterização de borra de café de cafetarias, BCC, e valores de referência

Parâmetro*	Este trabalho	(Arya et al., 2022)	(Mata et al., 2018)	(Ballesteros et al., 2014)	(Vardon et al., 2013)
Humidade (%)#	53,0	65,7	1,18 – 57,7	-	50-60
Cinzas (%)	1,4	1,91-2,2	0,43 – 2,2	1,3±0,1	1,80±0,17
Poder Calorífico Superior (MJ/kg)	21,4	19,3-19,5	19,0 – 26,9	-	23,4
Azoto (%)	0,4	1,71-2,2	1,9 – 2,3	2,79±0,1	2,4
Carbono Orgânico Total (%)	47,6	67,3-70,2	47,8 – 69,5	47,18±0,1	56,1
Celulose Bruta (%)	15,0	13,8-14,8	8,6 – 15,3	12,4±0,79	-
Lenhina Solúvel (%)	3,1	1,7-2,82	1,6 – 1,7	6,31±0,37	-
Lenhina de Klason (%)	39,4	28,2-31,9	30,9 – 31,9	17,59±1,56	-

* Todos os valores expressos em massa seca, exceto o teor de humidade.

Valor em base húmida

Os valores obtidos para a BCC neste trabalho encontram-se dentro das gamas de valores obtidas por outros autores. Excetuam-se o teor de azoto e o teor de lenhina Klason que podem ser diferentes devido ao processo de torrefação aplicado ou a características intrínsecas dos grãos de café usados.

3.2 Análise dos resultados obtidos

3.2.1 Efeito do solvente e da temperatura na extração de taninos

Comparando a quantidade de taninos extraídos da borra de café de cápsulas (BCA) pela água, metanol (80% v/v) ou acetona (70% v/v), concluiu-se que o rendimento em taninos foi máximo para a acetona, seguindo-se o metanol e por fim a água (Figura 2). Nestes ensaios, observou-se maior dificuldade em penetrar e voltar a molhar a borra seca quando foi usada água pura (observado durante a preparação do ensaio, visto que o volume total ocupado pela borra e solvente era maior quando foi usada água), e o tempo de filtração após o tempo de contacto foi muito superior ao dos restantes ensaios. Por outro lado, a acetona teve maior facilidade em molhar a BCA, motivo pelo qual o rendimento em taninos foi superior para a acetona. Assim, conclui-se que a água como solvente extrator não seria uma boa opção para utilização em grande escala. A temperatura não teve um efeito significativo na extração com acetona ou com metanol, mas, quando foi usada água, a temperatura mais alta facilitou a molhagem da BCA e, consequentemente, a extração de taninos.

No caso da BCC, de entre os três solventes testados inicialmente (acetona, metanol e água), a acetona também foi o solvente que se revelou mais eficaz para recuperação de taninos, independentemente da temperatura de extração. À temperatura ambiente a extração com acetona foi mais eficiente, sendo o pior resultado obtido com o metanol. Também à temperatura de 50 °C o metanol extraiu menos taninos do que a água (pouco mais de metade de rendimento de extração) e a acetona revelou-se o solvente mais eficaz. Note-se que o rendimento em taninos extraídos com acetona, metanol e água foi sempre significativamente maior para BCA comparativamente a BCC (Figura 2). A diferença entre a quantidade de taninos recuperados da BCA e BCC pode estar relacionada com as condições a que cada um destes tipos de borra foi submetido durante o processo de preparação do café, sendo que na borra das cápsulas a granulometria aparenta ser menor (não determinado experimentalmente).

A borra de café que apresentou uma maior abundância de taninos foi a proveniente de cápsulas de café (BCA), apresentando uma massa de taninos extraída de 36,2 mg de taninos por 100 g de amostra, usando a acetona como solvente e com o ensaio realizado à temperatura ambiente. Isto mostra que a temperatura de 50 °C e o consumo de energia associado à secagem e à manutenção daquela temperatura durante a extração não aumenta o rendimento da extração; contudo, isto apenas se verifica para alguns solventes. Como a BCA se encontra abrigada do ar (encapsulado), há maior preservação dos seus constituintes, o que justifica o maior rendimento de extração de taninos, quando se compara com a BCC (Figura 2). O rendimento em taninos obtido neste trabalho foi superior ao obtido por Low et al. (2015), que recuperaram um máximo de 21,0 mg de taninos por 100 g de borra quando a extração foi feita com uma solução de hidróxido de sódio a 5% (m/v) à temperatura de 100 °C, durante 30 min e com uma razão líquido-sólido de 8,2 (v/m). No estudo de Low et al. (2015), foi avaliado o efeito da concentração de hidróxido de sódio, temperatura de extração, relação líquido-sólido e tempo de extração, tendo concluído que o tempo de extração não tinha um efeito significativo no rendimento em taninos.

Foi ainda testado etanol (70% v/v) na extração de taninos de BCC, CFF e CFG, tendo sido concluído que este solvente permitia aumentar significativamente o rendimento em taninos extraídos, particularmente à temperatura mais alta (50 °C) no caso da BCC e do CFG, que parecem ter características granulométricas semelhantes, e em que a molhagem do café aparentou ser facilitada à temperatura mais elevada.

3.2.2 Efeito da granulometria do café

Os ensaios realizados com diferentes granulometrias de café fresco permitiram testar a hipótese de que a área de contacto afeta o rendimento de extração.

Comparando os resultados obtidos usando café não extraído moído com diferentes granulometrias, CFF e CFG (Figura 2), concluiu-se que os rendimentos de extração de taninos das amostras CFF (46,3 mg/100 g café) e CFG (45,0 mg/100 g café) com etanol (70% v/v) a 50 °C são apenas ligeiramente superiores para as partículas de menores dimensões. No entanto, usando acetona (70% v/v), o rendimento de extração de CFG foi significativamente superior (o dobro) do obtido a partir de CFF, sendo o comportamento oposto quando o metanol (80% v/v) foi o solvente. Assim, conclui-se que a granulometria, e, por conseguinte, a área de contacto, não é o único fator determinante da capacidade de extração, dependendo o potencial de extração de taninos também da natureza do solvente usado e das suas interações com o café, que, neste caso, não tinha sido molhado previamente.

3.2.3 Efeito da utilização do café

Comparando o rendimento da extração de taninos da BCC e do CFA e CFG, conclui-se que genericamente o café moído permite recuperar um maior teor de taninos, possivelmente porque durante a preparação do café com água a temperatura elevada e sob pressão, são extraídos do café parte dos taninos que este contém. No entanto, na borra de café, o teor de taninos passíveis de recuperação ainda é significativo (Figura 2).

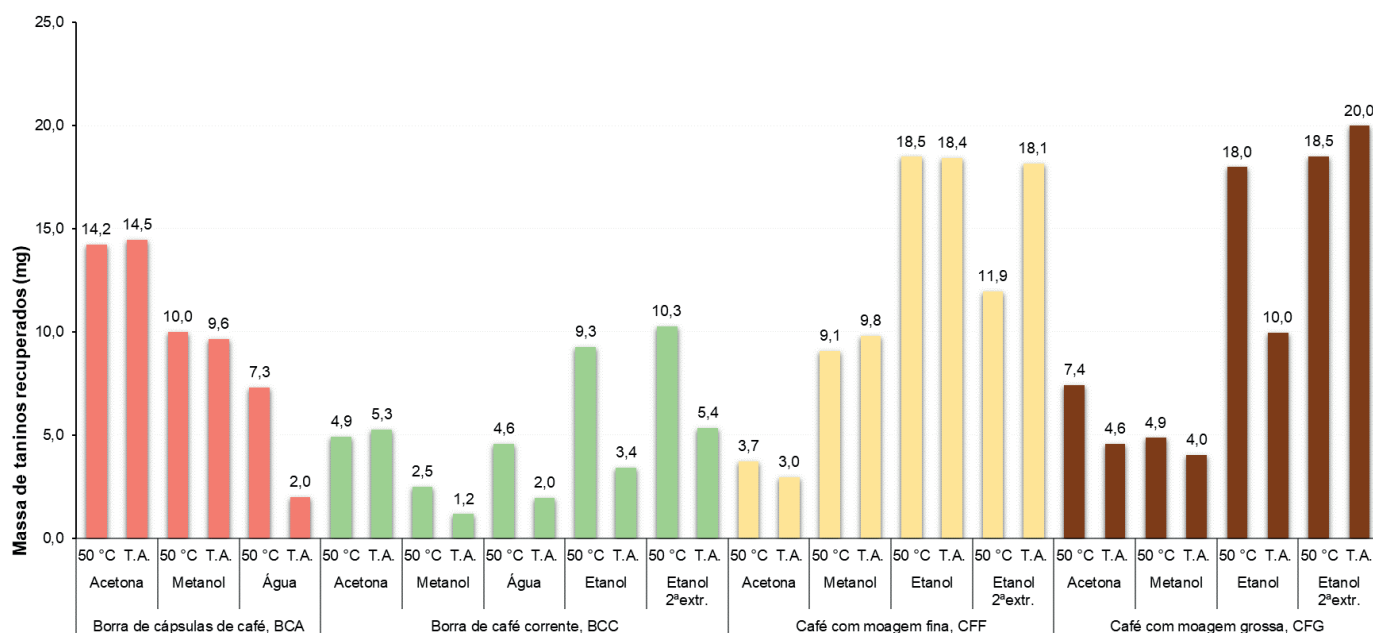


Figura 2. Quantidade de taninos recuperados (miligramas) das diversas amostras de borra de café e café com diferentes moagens (40 g), com distintos solventes e condições de extração

3.2.4 Efeito da extração em múltiplos contactos

A extração de BCC e do CFA e CFG com etanol (70% v/v) em dois contactos consecutivos de 1 h cada permitiu aumentar significativamente a recuperação de taninos, conforme se conclui da análise da Figura 2, sendo o rendimento da segunda extração superior na BCC e no CFG, independentemente da temperatura, mas significativamente menor para a segunda extração do CFF à temperatura de 50 °C.

3.2.5 Efeito da secagem prévia da borra

O processo de secagem da borra aumenta o consumo energético do processo, pelo que foi também testada a extração de taninos com etanol (70% v/v) aplicada a BCC comparativamente a BCC_{húmida} (conforme recolhida, 53% de humidade). Concluiu-se que a utilização da borra húmida permitiu recuperar logo no primeiro contacto cerca do dobro

dos taninos, independentemente da temperatura de extração, possivelmente devido ao facto de a borra já se encontrar molhada, facilitando a penetração do solvente e o seu contacto com a biomassa a extrair. No segundo contacto, à temperatura de 50 °C, ainda foi possível extrair taninos, embora em menor quantidade do que se o processo decorresse integralmente à temperatura ambiente. Assim, à temperatura de 50 °C foi possível recuperar nos dois contactos 64,0 mg_{taninos}/100 g_{BCC}húmida contra 49,0 mg_{taninos}/100 g_{BCC}seca, mas à temperatura ambiente foi possível recuperar nos dois contactos apenas 37,5 mg_{taninos}/100 g_{BCC}húmida contra 22,0 mg_{taninos}/100 g_{BCC}seca (Figura 3). Deste modo, a utilização da borra húmida, conforme recolhida, permite aumentar significativamente a recuperação de taninos, enquanto reduz o consumo de energia pela ausência da etapa de secagem da borra.

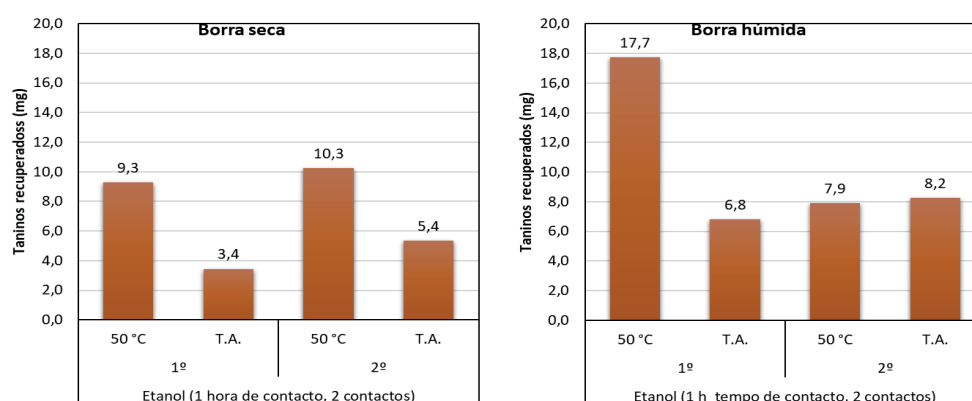


Figura 3. Quantidade de taninos recuperados (miligramas) de 40 g de BCC_{seca} (0% humidade, esquerda) e 85,1 g de BCC_{húmida} (53% humidade, direita) por extração com etanol (70% v/v)

Não existem na literatura aberta muitos estudos sobre a extração de taninos de borra de café. Analisando os resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que o máximo rendimento em taninos extraídos apenas num contacto foi obtido usando acetona a 70% (v/v) como solvente, à temperatura ambiente, sendo o correspondente rendimento em taninos de 36,1 mg/100 g de borra seca. Este valor é cerca de duas vezes o referido por Murthy & Madhava Naidu (2012) e 1,7 vezes o referido por Low et al. (2015). No entanto, se a extração for feita usando etanol a 70% (v/v), mas a partir de borra húmida, é possível recuperar apenas num contacto 44,2 mg_{taninos}/100 g de borra seca e, em dois contactos consecutivos, 64,0 mg_{taninos}/100 g de borra seca.

Os taninos recuperados da borra constituem um produto de valor elevado, útil na indústria alimentar (Battestin et al., 2004), particularmente se for usado um solvente não tóxico, como o etanol, que se revelou com um excelente potencial de extração. A borra extraída pode ainda ser utilizada para a produção de bioetanol ou biogás (Mata et al., 2018, Mussatto et al., 2011). Assim, a borra de café é um biorresíduo cuja valorização pode ajudar a fomentar uma bioeconomia mais circular, enquanto lhe é dado um destino mais adequado do ponto de vista ambiental, sobretudo se a sua valorização for enquadrada numa biorrefinaria de borra de café (Caetano et al., 2014; Rajesh Banu et al., 2020).

4 Conclusões e sugestões de trabalhos futuros

Face à necessidade de valorizar os biorresíduos, este trabalho tem elevada importância, pois potencia a criação de um setor industrial que explora uma grande quantidade de matéria-prima residual, a borra de café.

Neste trabalho, foi testada a utilização de diversos solventes: água, acetona (70% v/v), metanol (80% v/v) e etanol (70% v/v). Concluiu-se que, para a gama de condições testadas, o solvente mais eficaz para a extração dos taninos é a acetona à temperatura

ambiente. Usando este solvente nas condições referidas, foi possível recuperar 36,1 mg taninos/100 g de borra de café seco, usando acetona a 70% (v/v), o que é quase 2 vezes o valor referido em estudos anteriores. A utilização de etanol, em dois contactos sucessivos, permitiu aumentar ainda mais a recuperação de taninos, quando foi usada borra de café de cafetarias húmida (53% humidade), para cerca de 64,0 mg_{taninos}/100 g de borra seca. Este valor é ainda mais atrativo pois é cerca de 3,5 vezes superior ao máximo valor reportado na literatura, e o processo não carece de secagem prévia da borra.

Embora não tenha sido realizado um estudo de viabilidade económica, podemos admitir que o reaproveitamento deste biorrecurso iria gerar um grande número de postos de trabalho, bem como riqueza para a economia local, associados ao processo de recolha seletiva e de transformação deste biorresíduo em produto de valor, com potencial ainda para a valorização da borra extraída residual. Para o futuro, pretende-se realizar um *scale-up*, com quantidades superiores quer de amostra quer de solvente, e um estudo económico. Outra possibilidade seria a utilização de outros solventes, como por exemplo dióxido de carbono em condições supercríticas, ou de outras temperaturas.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado por: LA/P/0045/2020 (ALiCE), UIDB/00511/2020 e UIDP/00511/2020 (LEPABE) - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC); UIDB/04730/2020 (CIETI) financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Referências

- APHA (1999) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20ed, Washington DC.
- Arya S. S., Venkatram R., More P. R., Vijayan P. (2022). The wastes of coffee bean processing for utilization in food: a review. *Journal of Food Science and Technology* 59(2), 429-444. <https://doi.org/10.1007/s13197-021-05032-5>.
- ASTM (2010). *ASTM D5865-10 - Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke*. <https://www.astm.org/d5865-10.html>.
- Ballesteros L. F., Teixeira J. A., Mussatto S. I. (2014). Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. *Food and Bioprocess Technology* 7(12), 3493-3503. <https://doi.org/10.1007/s11947-014-1349-z>.
- Battestin V., Matsuda L. katsumi, Macedo G. A. (2004). Fonte de Aplicação de Taninos e Tanases em Alimentos. *Alim. Nutr. Araraquara* 15 (1), 63-72. <http://serv-bib.fcfa.unesp.br/seer/index.php/alimentos/article/view/58/75>.
- Caetano N. S., Caldeira D., Martins A. A., Mata T. M. (2017). Valorisation of Spent Coffee Grounds: Production of Biodiesel via Enzymatic Catalysis with Ethanol and a Co-solvent. *Waste and Biomass Valorization* 8(6), 1981-1994. <https://doi.org/10.1007/S12649-016-9790-Z/TABLES/12>.
- Caetano N. S., Silva V. F. M., Melo A. C., Mata T. M. (2013). Potential of spent coffee grounds for biodiesel production and other applications. *Chemical Engineering Transactions* 35, 1063-1068. <https://doi.org/10.3303/CET1335177>.
- Caetano N. S., Silva V. F. M., Melo A. C., Martins A. A., Mata T. M. (2014). Spent coffee grounds for biodiesel production and other applications. *Clean Technologies and Environmental Policy* 16(7), 1423-1430. <https://doi.org/10.1007/S10098-014-0773-0/TABLES/5>.
- Campos-Vega R., Loarca-Piña G., Vergara-Castañeda H. A., Dave Oomah B. (2015). Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. In *Trends in Food Science and Technology* 45 (1), 24-36. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.04.012>.

- Jiang B., Tsao R., Li Y., Miao M. (2014). Food Safety: Food Analysis Technologies/Techniques. *Encyclopedia of Agriculture and Food Systems*, 273-288. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52512-3.00052-8>.
- Low J. H., Rahman W. A. W. A., Jamaluddin J. (2015). The influence of extraction parameters on spent coffee grounds as a renewable tannin resource. *Journal of Cleaner Production* 101, 222-228. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.03.094>.
- Mata T. M., Martins A. A., Caetano N. S. (2018). Bio-refinery approach for spent coffee grounds valorization. *Bioresource Technology* 247, 1077-1084. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.106>.
- Murthy P. S., Madhava Naidu M. (2012). Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review. *Resources, Conservation and Recycling* 66, 45-58. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2012.06.005>.
- Mussatto S. I., Carneiro L. M., Silva J. P. A., Roberto I. C., Teixeira J. A. (2011). A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. *Carbohydrate Polymers* 83(2), 368-374. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.07.063>.
- Nozella E. F. (2001). *Determinação de taninos em plantas com potencial forrageiro para ruminantes*. Dissertação de Mestrado em Ciências. Área de Concentração: Energia Nuclear na Agricultura. Universidade de São Paulo.
- Organização Internacional do Café (2021). A tendência altista dos preços do café prosseguiu em junho de 2021, pois preocupações com a oferta de importantes origens continuaram sendo um fator-chave no mercado.
- Panusa A., Zuorro A., Lavecchia R., Marrosu G., Petrucci R. (2013). Recovery of natural antioxidants from spent coffee grounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61(17), 4162-4168. <https://doi.org/10.1021/jf4005719>.
- Rajesh Banu J., Kavitha S., Yukesh Kannah R., Dinesh Kumar M., Preethi Atabani A. E., Kumar G. (2020). Biorefinery of spent coffee grounds waste: Viable pathway towards circular bioeconomy. *Bioresource Technology* 302, 122821. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122821>.
- Saratale G. D., Bhosale R., Shobana S., Banu J. R., Pugazhendhi A., Mahmoud E., Sirohi R., Kant Bhatia S., Atabani A. E., Mulone V., Yoon J.-J., Seung Shin H., Kumar G. (2020). A review on valorization of spent coffee grounds (SCG) towards biopolymers and biocatalysts production. *Bioresource Technology* 314, 123800. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123800>.
- Statista (2022). Coffee - Portugal | Statista Market Forecast. https://www.statista.com/outlook/cmo/hot-drinks/coffee/portugal?fbclid=IwAR28uANZh8II55XNrcgAlaIYLzvSGK5GDF_7LPdry3SDYy8aOH7jHDppiE (acedido em 18 Setembro 2021).
- TAPPI (2002). *TAPPI T 222 - Acid-insoluble lignin in wood and pulp* | Engineering360. https://standards.globalspec.com/std/10402544/TAPPI_T_222.
- Vardon D. R., Moser B. R., Zheng W., Witkin K., Evangelista R. L., Strathmann T. J., Rajagopalan K., Sharma B. K. (2013). Complete utilization of spent coffee grounds to produce biodiesel, bio-oil, and biochar. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 1(10), 1286-1294. <https://doi.org/10.1021/sc400145w>.