

AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FITOQUÍMICOS NA CASCA DE CAFÉ SECA (*Coffea arabica*)

RESUMO

O café é uma bebida amplamente consumida no mundo. Para a produção do café, gera-se a quantidade equivalente de resíduo sólido, representando um problema ambiental se descartado inadequadamente, contudo, é uma matriz rica em compostos bioativos que podem ser utilizados pela indústria. Para o reaproveitamento do resíduo, há a necessidade de uma extração eficiente desses compostos, com esse objetivo o seguinte trabalho foi elaborado visando obter a melhor tecnologia de extração dos compostos bioativos na casca de café. A extração relatada utiliza agitação magnética durante duas horas, enquanto a adaptada neste trabalho utiliza banho ultrassônico e metade do tempo. As análises realizadas foram de compostos fenólicos totais, flavonoides, taninos condensados e atividade antioxidante pelos métodos de captura do radical DPPH e redução do ferro (FRAP). Os resultados obtidos indicam que as extrações são similares para a extração dos polifenóis totais, entretanto, distintas quanto à atividade antioxidante, tendo mais eficiência aquela que faz uso do princípio da cavitação. Dessa forma, a extração adaptada por esse trabalho é mais eficiente, dentro das condições estudadas, e possui menos tempo de extração.

INTRODUÇÃO

O café é uma bebida amplamente consumida no mundo, o que é atribuído às suas características sensoriais da bebida, além de ser um ótimo estimulante psicoativo e possuir benefícios para a saúde (BUSCH; FRANÇA HOLANDA, 2022). O consumo mundial de café no que se refere ao ano-cafeeiro de 2020-21 foi estimado em 167,01 milhões de sacas de 60 kg, representando um crescimento de 1,9% em relação ao ano anterior, que foi de 163,9 milhões de sacas, cabe ressaltar que nos últimos 10 anos-cafeeiros o crescimento médio do consumo mundial foi coincidentemente de 1,9% ao ano, de acordo com a Organização Internacional do Café (OIC).

Para efetuar a produção do café, a quantidade de resíduo sólido que é gerada no processamento é equivalente a quantidade de café produzido. Assim, a produção de café gera milhões de toneladas de resíduos, que se não dispostos de maneira adequada, podem acarretar em danos severos ao meio ambiente (BRUM *et al.*, 2008). O problema do resíduo está em sua toxicidade ao meio ambiente, causa pelos compostos fenólicos, taninos e a cafeína, que ao serem descartados de maneira inadequada, podem gerar problemas como morte dos animais e plantas, causado pela deficiência de oxigênio e a alta acidez; proliferação de microorganismos indesejados; contaminação de águas para o uso doméstico e industrial; e proliferação de odores desagradáveis (WOLDESENBET *et al.*, 2014).

A reutilização dos resíduos como matéria-prima reduz o número do material descartado e minimiza o seu impacto negativo ambiental, ideia alinhada com a sustentabilidade (REIS e FERNANDES, 2021). O resíduo de café é rico em compostos bioativos, como os polifenóis e outros compostos antioxidantes. Estes compostos bioativos têm recebido grande importância devido à segurança e seu potencial nutricional e terapêutico. Inúmeras plantas e seus resíduos têm sido reportadas como fontes viáveis de extração de compostos que são responsáveis pela manutenção e prevenção de doenças (JHA e SIT, 2021)

Contudo, há uma enorme diversidade de compostos bioativos em diferentes resíduos, sendo essencial que para cada matriz haja um método eficiente para a extração, para melhorar sua entrega em aplicações alimentícias. Essa extração é baseada em diversos fatores como a tecnologia, a amostra e solventes de extração, tendo uma

escassez de literatura quanto a extração de compostos bioativos em resíduos de café (MORE, JAMBRAK e ARYA, 2022).

OBJETIVOS

Geral: comparar os métodos de extração de compostos bioativos na casca de café.

Específicos: avaliar entre os métodos de extração sob agitação ou por ultrassom assistida, o que extrai de maneira mais eficiente os compostos bioativos da casca do café e conseqüentemente o maior potencial antioxidante.

MATERIAIS E MÉTODOS

O extrato da casca do café foi obtido por dois métodos: 1 - *Extração sob agitação*, realizada conforme Larrauri *et al.* (1997) adaptado por Oliveira *et al.* (2019), utilizando uma razão de 1,5 g de amostra para 80 mL de solvente total. Foram pesadas 1,5 g de amostra em erlenmeyer e adicionados 40 mL de metanol 50 %, colocadas sob agitação com barra magnética em temperatura ambiente e protegido de luz durante 1 hora. Após esse período, o material foi centrifugado a 6000 rpm durante 15 minutos e o sobrenadante coletado. Em seguida, o precipitado foi submetido a uma nova extração utilizando agora acetona 70 %. Após a segunda extração o sobrenadante foi coletado e adicionado ao primeiro; 2 - *Extração assistida por banho ultrassom*, a extração da casca do café foi realizada adaptando o método proposto por Oliveira *et al.* (2019), o qual foi descrito anteriormente, pela modificação da agitação com a barra magnética pelo banho ultrassom por 30 minutos. Os extratos obtidos foram submetidos às análises de fenólicos totais, fenólicos totais, taninos condensados e análise da capacidade antioxidante pelo método do FRAP e DPPH.

Os fenólicos totais foram analisados pelo método de Folin-Ciocalteu conforme Singleton and Rossi (1965) com modificações de Fu *et al.* (2011), onde a reação foi composta por 1000 µL de reagente Folin (10%), 800 µL de carbonato de sódio (7,5%) e 200 µL de amostra, armazenado durante 120 minutos em ausência de luz e a leitura realizada em espectrofotômetro a 760 nm. O resultado foi expresso em miligrama de ácido gálico (GAE) por grama de amostra (mg GAE.g⁻¹).

Os flavonoides totais foram determinados usando o método de cloreto de alumínio de acordo com o procedimento descrito por Meda *et al.* (2016) com algumas modificações. Para o ensaio foram utilizados 1,0 mL de amostra e 1,0 mL de solução metanólica de cloreto de alumínio a 2% e deixados reagir por 30 min na ausência de luz e a leitura realizada em espectrofotômetro a 420 nm. O resultado foi expresso em micrograma equivalente a rutina por grama de amostra (mg de ER.g⁻¹).

Os taninos condensados foram determinados segundo Makkar e Becker (1993), onde o ensaio foi realizado com 0,25 mL de amostra, 1,5 mL de vanilina 4% em metanol e 0,750 mL de ácido clorídrico 37% em tubo de ensaio. Em seguida, as amostras foram agitadas em vortex, mantidas em ausência de luz durante 15 minutos e lidas a 500 nm em espectrofotômetro. O resultado foi expresso em micrograma equivalente ao padrão o por grama de amostra (mg de CA.g⁻¹).

O método de determinação antioxidante por meio da redução do ferro - FRAP foi conforme Rufino *et al.* (2006), utilizando 30 µL de amostra, 90 µL de água e 900 µL do reagente FRAP. A reação foi armazenada em estufa protegida de luz durante 30 minutos a temperatura de 37°C, com a leitura a 595 nm. Os resultados foram expressos em TEAC (atividade antioxidante equivalente ao Trolox) por grama de amostra (mmol TEAC.g⁻¹).

O método antioxidante de captura do radical 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH) foi realizado segundo Rufino *et al.* (2008) utilizando 25 µL de amostra e 975 µL de reagente DPPH, armazenado em ambiente escuro por 30 minutos, e a leitura executada

no comprimento de onda 515 nm. Os resultados foram expressos em TEAC (atividade antioxidante equivalente ao Trolox) por grama de amostra (mmol TEAC.g^{-1}).

Todas análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos como média seguida do desvio padrão. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e para comparações entre as médias foi utilizado o teste de Tukey ($p < 0,05$) por meio do software Minitab 18®.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela a seguir tem-se os resultados obtidos para as análises efetuadas em ambos os extratos de casca de café.

Tabela 1 - Dados das análises fitoquímicas dos diferentes extratos de casca de café.

Análises	Extração da casca de café.	
	Agitação	Banho ultrassom
Fenólicos totais (mg GAE.g^{-1})	$18,61 \pm 0,93^a$	$18,54 \pm 0,42^a$
Flavonóides totais (mg RE.g^{-1})	$2,27 \pm 0,15^a$	$1,49 \pm 0,05^b$
Taninos condensados (mg CE.g^{-1})	$4,36 \pm 0,13^a$	$4,35 \pm 0,14^a$
DPPH (mmol TEAC.g^{-1})	$29,83 \pm 2,64^b$	$36,07 \pm 0,55^a$
FRAP (mmol TEAC.g^{-1})	$148,80 \pm 1,50^b$	$162,15 \pm 4,27^a$

*Letras diferentes indicam diferença estatística significativa com $p < 0,05$

Ambos os extratos apresentaram um alto teor de compostos bioativos, indicando que podem ser utilizados como matéria prima pela indústria química e assim diminuir o descarte inadequado e não proveitoso de um resíduo da agroindústria do café. A alta eficiência da extração desses compostos pode ser justificada pelo uso dos solventes metanol e acetona em conjunto. Os compostos fenólicos são conhecidos por terem polaridade, o uso de solventes polares aumenta a eficiência da extração, a mistura 1:1 entre álcool e água tende a aumentar o rendimento da extração dos compostos bioativos. Já a acetona, reage fortemente com compostos fenólicos porque consegue ser uma aceitadora de ligação de hidrogênio. O que está relacionado com a capacidade desse solvente extrair compostos antioxidantes fortes como os carotenóides, vitamina C e luteína (DEWI *et al.*, 2022; SILVA *et al.*, 2022).

Na extração dos polifenóis, os diferentes métodos de extração demonstraram comportamentos similares na extração de fenólicos totais e taninos condensados, mas divergiram quanto ao teor de flavonoides. A extração mais eficiente dos flavonóides pode estar relacionada ao tempo de extração, uma vez que a extração sob agitação o contato entre amostra e solvente foi de duas horas, enquanto em banho ultrassom o tempo foi reduzido pela metade. O valor análogo para ambas no quesito polifenóis total pode estar relacionada a cavitação promover a extração de mais polifenóis que não pertencem à classe dos flavonoides.

No quesito atividade antioxidante, ambas obtiveram respostas similares, uma vez que o teor de polifenóis totais se apresentam equivalentes. Contudo, o método relatado em literatura se demonstra inferior possuindo uma atividade inferior àquele extraído sob agitação, o que indica que a extração sob agitação não promove as condições necessárias para a extração de todos os compostos bioativos presentes na matriz do resíduo, sendo a cavitação um processo mais eficiente para a promoção da solubilidade desses compostos na matriz sob as condições estudadas neste trabalho.

CONCLUSÃO

A casca do café apresentou teores de fenólicos totais, flavonóides totais, taninos condensados e capacidade antioxidante. Os resultados para os métodos de extração sob agitação e ultrassom foram distintos, tendo a extração de polifenóis totais equivalentes e uma atividade antioxidante superior para o método ultrassom, provavelmente devido ao teor de flavonóides. Assim, o método que obteve resultados mais eficientes para extração dos compostos bioativos, atividade antioxidante e além de reduzir o tempo de extração pela metade foi a extração por ultrassom assistida.

REFERÊNCIAS

- BRUM, S. S.; BIANCHI, M. L.; SILVA, V. L. D.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. D. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1048-1052, 2008.
- BUSCH, P. F.; FRANÇA HOLANDA, J. N. Potential use of coffee grounds waste to produce dense/porous bi-layered red floor tiles. **Open Ceramics**, v. 9, n., p. 100204, 2022.
- DEWI, Shinta R. et al. Investigating the role of solvent type and microwave selective heating on the extraction of phenolic compounds from cacao (*Theobroma cacao* L.) pod husk. **Food and Bioproducts Processing**, 2022.
- FU, L. et al. Antioxidant capacities and total phenolic contents of 62 fruits. **Food Chemistry**, 129, n. 2, p. 345-350, 2011/11/15/ 2011.
- JHA, Avinash Kumar; SIT, Nandan. Extraction of bioactive compounds from plant materials using combination of various novel methods: A review. **Trends in Food Science & Technology**, 2021.
- MAKKAR, Harinder PS; BECKER, K. Vanillin-HCl method for condensed tannins: effect of organic solvents used for extraction of tannins. **Journal of Chemical Ecology**, v. 19, n. 4, p. 613-621, 1993.
- MEDA, A. et al. Determination of the total phenolic, flavonoid and proline contents in Burkina Faso honey, as well as their radical scavenging activity. **Food chemistry**, v. 91, n. 3, p. 571-577, 2005.
- MORE, Pavankumar Ramdas; JAMBRAK, Anet Režek; ARYA, Shalini Subhash. Green, environment-friendly and sustainable techniques for extraction of food bioactive compounds and waste valorization. **Trends in Food Science & Technology**, 2022.
- ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO CAFÉ (OIC)**. Relatório sobre o mercado de Café – outubro 2021. Disponível em <http://www.consorcioesquisacafe.com.br/images/stories/noticias/2021/dezembro/relatorio_oic_outubro_2021.pdf>. Acesso em 24 de junho de 2022.
- RUFINO, M. d. S. M. et al. Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pelo método de redução do ferro (FRAP). **Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical**, 2007., 2006.
- RUFINO, M. d. S. M. et al. Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre DPPH. **Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical**, 2007., 2008.
- SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, 16, n. 3, p. 144, 1965.
- SILVA, Sandra S. et al. Using Biobased Solvents For The Extraction Of Phenolic Compounds From Kiwifruit Industry Waste. **Separation and Purification Technology**, p. 122344, 2022.
- WOLDESENBET, A. G.; WOLDEYES, B.; CHANDRAVANSI, B. S. J. I. J. O. R. I. E.; SCIENCE. Characteristics of wet coffee processing waste and its environmental impact in Ethiopia. v. 2, n. 4, p. 1-5, 2014.