



LORRANY RAMOS DO CARMO

**CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE CAFÉ VERDE E A
SOLUBILIDADE**

LAVRAS – MG

2019

LORRANY RAMOS DO CARMO

**CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE CAFÉ VERDE E A
SOLUBILIDADE**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia de Alimentos, para a obtenção do título de Bacharel.

Ms. Gabriel Ribeiro Carvalho
Orientador

Prof^ª. Dra. Fabiana Queiroz
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2019**

LORRANY RAMOS DO CARMO

**CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE CAFÉ VERDE E A
SOLUBILIDADE**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia de Alimentos, para a obtenção do título de Bacharel.

APROVADO em 25 de novembro de 2019
Ms. Gabriel Ribeiro Carvalho DCA/UFLA
Dra. Fabiana Queiroz DCA/UFLA
Dr. Alexandre de Paula Peres DCA/UFLA

Ms. Gabriel Ribeiro Carvalho
Orientador

Prof^a. Dra. Fabiana Queiroz
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2019**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por sempre me mostrar o caminho certo, sendo essencial em minha vida, socorro presente nas horas de angústia.

À Universidade Federal de Lavras, em especial ao Departamento de Ciência dos Alimentos, disponibilizando laboratórios e materiais para concretização deste trabalho e pela oportunidade de evolução e crescimento pessoal e profissional que me foi dada. Sou grata a todo o corpo docente, à direção e a administração desta instituição.

À FAPEMIG pela concessão da bolsa de estudos por apoiar financeiramente.

Ao meu grande amigo e orientador Gabriel Ribeiro Carvalho, pelo suporte nos momentos de desespero, apoio, dedicação, confiança e incentivo, que tornou possível a realização deste sonho. Obrigada por compartilhar comigo sua sabedoria, seu tempo e sua experiência.

Aos meus pais, Alcides e Rosa, exemplos de amor, carinho, honestidade e perseverança, modelos a serem seguidos, que me proporcionaram a melhor educação e lutaram para que eu estivesse concluindo mais essa etapa da minha vida. Sei o quanto vocês se doaram para a realização desse sonho.

As minhas queridas amigas Talma e Andrea pelo companheirismo no meu dia a dia. Ao Bruno que me apoiou em todos os momentos, soube compreender quando eu não podia estar presente e me deu forças para vencer mais essa etapa da minha vida.

E por fim, a todos que de alguma forma tocaram meu coração e me transmitiram energias positivas, confiança e apoio.

RESUMO

Óleo de café verde pode ser extraído por solventes e é utilizado na indústria de alimentos, farmacêutica e na produção de cosméticos, sendo a temperatura um dos parâmetros que influenciam no desempenho da extração por solventes. O objetivo do trabalho é avaliar o efeito da temperatura na solubilidade do óleo de café verde nos solventes isopropanol e etanol entre as temperaturas de 298K a 328K, e quantificar a razão mássica de solvente na fase refinado e extrato, caracterizar o óleo com relação ao seu teor de ácidos graxos livre, a oxidação do óleo, e determinar o coeficiente de expansão térmica. A miscibilidade entre o etanol e óleo aumenta à medida que a temperatura se eleva, com isopropanol determinou-se que em 298 K os compostos se solubilizam por completo. O perfil de ácidos graxos foi encontrado através de cromatografia gasosa, observando que os principais compostos encontrados foram ácidos linoleico e palmítico. Com relação ao índice de acidez foi encontrado $4,768 \pm 0,013$ mg de KOH/g de óleo e o índice de iodo obtido 93,2628 g I₂ / 100g de óleo. O coeficiente de expansão térmica obtido foi $5,8359 \times 10^{-4}$ °C, observou-se que o óleo de café verde apresenta algumas características similares a outros óleos estudados e uma solubilidade crescente com aumento da temperatura, sendo o isopropanol com melhor eficiência.

Palavras-chave: extração por solventes; óleos vegetais; cromatografia gasosa.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Reação de esterificação genérica para a formação de triacilglicerol.	4
Figura 2 - Comportamento da solubilidade do óleo de café verde em etanol nas temperaturas estudadas	15
Figura 3 - Perfil de ácidos graxos do óleo de café verde, de acordo com área relativa do pico cromatográfico	18
Figura 4 - Gráfico de $\ln (d_0/d)$ versus (T_0-T) para óleo de café verde.....	19

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Solubilidade do solvente etanol $w(s)$ no óleo de café verde $w(o)$ em função da temperatura.	14
Tabela 2- Solubilidade do óleo de café verde (w_o) no solvente etanol em função da temperatura.	15
Tabela 3: Solubilidade do óleo de café verde ($w(o)$) nas fases: etanoica.....	16

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	1
2- OBJETIVOS	2
2.1 Objetivo geral	2
2.2 Objetivos específicos	2
3- REFERENCIAL TEÓRICO	2
3.1 Café	2
3.2 Óleos vegetais	4
3.3 Características do óleo de café verde	5
3.4 Extração sólido-liquido	6
3.5 Solventes	7
3.5.1 Isopropanol	7
3.5.2 Etanol	8
4- MATERIAL E MÉTODOS	9
4.1 Material	9
4.2 Metodologia das análises	9
4.2.1 Solubilidade do óleo nos solventes	9
4.2.2 Índice de acidez	10
4.2.3 Cromatografia para quantificação dos ácidos graxos	11
4.2.4 Determinação do coeficiente de expansão térmica	12
4.2.5 Determinação do índice de iodo por cálculo	13
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO	14
5.1 Solubilidade do óleo nos solventes	14
5.2 Índice de acidez	16
5.3 Cromatografia para quantificação dos ácidos graxos	17
5.4 Determinação do coeficiente de expansão térmica	19
5.5 Determinação do índice de iodo por cálculo	20
6- CONCLUSÃO	21
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	22
ANEXO A	28

1- INTRODUÇÃO

O café está entre as bebidas mais comercializadas e apreciadas no mundo, e o Brasil é o maior produtor e exportador mundial, atingindo 81 % da produção no início do século XX, indicando que o setor cafeeiro é de grande importância para economia do país. Sendo *Coffea arabica L.* é a espécie com maior importância econômica para o continente americano, seguida pelo café *Coffea canephora* (robusta) com teores de óleo presentes principalmente no endosperma do fruto em torno de 18% e 11,5%, respectivamente.

Óleos vegetais são extraídos de diferentes plantas e podem ser utilizados como fonte de alimento e na produção de cosméticos, lubrificantes, tintas, fármacos, biodiesel, entre outros. O óleo de café verde é constituído por: triacilgliceróis (75,2%), ácidos graxos livres (8,5%) e por uma fração menor de não glicerídeos: esteróis (3,4%), tocoferóis (0,06%), fosfatídeos (0,1-0,5%) e diterpenos (0,4%) (Oliveira et.al., 2014). Sua composição possui bioativos presentes, como os fenólicos, apresentam ação antioxidante, em particular os polifenóis, como os ácidos clorogênicos que impedem a propagação de processos oxidativos (TSUKUI et al, 2014). O óleo de café possui elevado valor comercial, principalmente na indústria de cosméticos, como emoliente e como bloqueador de radiação ultravioleta do sol, apresenta conteúdo de matéria insaponificável inerentes ao óleo como o cafestol, kahweol e seus monoésteres (CHARTIER et al., 2013).

A extração de óleos vegetais por solvente é uma operação unitária que consiste em um processo de transferência de massa de uma matriz sólida para uma fase líquida, envolvendo mecanismo de lixiviação. O óleo de café verde pode ser obtido de diversas maneiras, como por prensagem mecânica a frio, extração com solventes, com fluido supercrítico (SFE) aquosa enzimática. Alguns parâmetros podem influenciar no desempenho da extração por solventes, como: tempo de residência que a matriz fica em contato com o solvente, tamanho da partícula, temperatura de extração e número de estágios. A temperatura é um dos mais importantes parâmetros durante a extração, aumentando a solubilidade do óleo no solvente e diminuindo a viscosidade da solução, o que facilita a transferência de massa durante o processo.

O solvente mais utilizado para obtenção de óleos vegetais por extração sólido líquido é o hexano, apresentando como desvantagem a alta toxicidade. Com o intuito de reduzir a dependência tecnológica dos derivados de petróleo, preservar a saúde do manipulador e

preservar o meio ambiente, existe interesse na busca de alternativas para substituição deste solvente orgânico na extração de óleos vegetais. Solventes alternativos alcoólicos são estudados para substituição do hexano, como etanol e isopropanol, por serem provenientes de fontes renováveis e considerados menos insalubres.

2- OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Caracterizar o óleo de café verde e avaliar o efeito da temperatura na solubilidade nos solventes isopropanol e etanol.

2.2 Objetivos específicos

- Quantificar a razão mássica de solvente: óleo na fase rica em solvente (extrato) e na fase oleosa (refinado) em diferentes temperaturas.
- Caracterizar o óleo de café verde em seu teor de ácidos graxos livres e oxidação.
- Obter uma equação da solubilidade em relação à temperatura para etanol e isopropanol, comparando os comportamentos.
- Determinar o coeficiente de expansão térmica do óleo de café verde a partir da densidade em função da temperatura.

3- REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Café

O café chegou ao Brasil em 1727 e em 1850 o país se torna o maior produtor mundial, com 40% da produção mundial, atingindo 81 % no início do século XX. A bebida está entre as mais comercializadas e apreciadas no mundo, sendo o Brasil o maior produtor e exportador no mundo, indicando que o setor cafeeiro é de grande importância para economia do país. Em 2016 foram produzidas 51,4 milhões de sacas (ABIC, 2016) e em 2018 o café representou 2,05% das exportações brasileiras com previsão de crescimento de 8,55% para o ano de 2019 (BRASIL, 2019). A espécie com maior importância econômica para o continente americano é o *Coffea Arabica L.*, seguida pelo café *Coffea canephora* (robusta). O conteúdo de óleo do café Arábica está em torno de 12% a 18%, já o Robusta apresenta um teor menor de óleo, entre 10 ou 11,5%, (QUAST; AQUINO, 2004).

O consumo interno no país também vem crescendo nos últimos anos, segundo a Associação Brasileira de Café (ABIC, 2018), o consumo de café no Brasil aumentou 4,80 % no período de novembro de 2017 a outubro de 2018 em relação ao mesmo período dos anos 2016 a 2017, mantendo o país como segundo maior consumidor de café no mundo. Os Estados Unidos ocupa primeiro lugar em consumo, consumindo 25,8 milhões de sacas por ano e o Brasil 21,5 milhões, porém de acordo com a EMBRAPA (2017), é esperado que a demanda brasileira alcance a norte-americana até 2021, quando deverá atingir 25 milhões de sacas, considerando uma projeção da taxa média anual de crescimento de mais de 3% ao ano.

O processamento de sementes de oleaginosas é uma das mais importantes atividades do agronegócio brasileiro, devido à utilização dos seus produtos na indústria alimentícia, farmacêutica e cosmética. As sementes também são utilizadas para fins energéticos, como produção de biodiesel, impulsionando as instituições de pesquisas no aperfeiçoamento ou novas alternativas para o processo de extração (EMBRAPA, 2017).

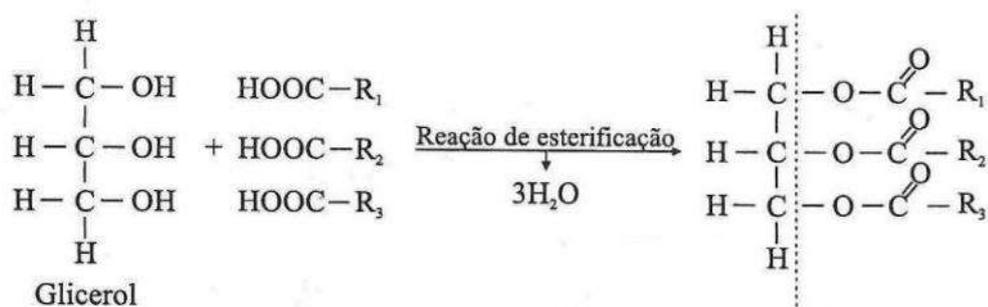
A composição química do grão de café cru varia de acordo com a espécie (MONTEIRO; FARAH, 2006), cultivar (MARTÍN; PABLOS; GONZÁLEZ, 1997) e também com diversos fatores tais como: métodos empregados na colheita, processamento e armazenamento dos grãos, entre outros (RIBEIRO et al., 2016). Os principais constituintes dos grãos de café cru Arabica são os carboidratos (40 – 65,5 %), onde a celulose e hemicelulose são os carboidratos insolúveis majoritários, com teores de 41-43 %, e 5-10 %, respectivamente. Os carboidratos solúveis constituem 6 – 12,5 % do grão, correspondendo a essa classe os monossacarídeos (frutose, glucose, galactose, arabinose), oligossacarídeos (sucrose, rafinose, estaquiase) e polissacarídeos (polímeros de galactose, manose e arabinose) (DURÁN, 2017). Compostos nitrogenados também estão presentes na composição do café, como cafeína (0,7-1,4%), trigonelina (1-1,2%), aminoácidos (0,2 -0,8%) e proteínas (11-13%) (SANTOS; VIEIRA, 2010). Além dos compostos fenólicos, dos quais os ácidos clorogênicos são os principais constituintes atingindo níveis de até 14%, com base na matéria seca, dentre eles: ácidos cafeoilquínicos (6,2%), dicafeoilquínico (1,4%) e criptoclorogênico (0,44%) (FARAH; DONANGELO, 2006).

3.2 Óleos vegetais

Os óleos vegetais são extraídos de diferentes plantas e utilizados principalmente como fonte de alimento e na produção de cosméticos, lubrificantes, tintas, fármacos, biodiesel, entre outros. Óleos e gorduras são substâncias hidrofóbicas e fazem parte de um grupo de compostos denominado lipídios e são classificados em dois grupos: glicerídeos e não glicerídeos, de acordo com a presença ou ausência de glicerol (ARAÚJO, 2004).

Óleos vegetais são geralmente constituídos em mais de 90% de glicerídeos, sendo a maior parte formada por triacilgliceróis que são formados através da reação de esterificação, por uma molécula de éster de glicerol com três ácidos graxos (Figura 1) (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

Figura 1-Reação de esterificação genérica para a formação de triacilglicerol.



Fonte: Araújo (2004).

Os ácidos graxos apresentam distintos números de carbono e graus de insaturação, existindo uma diversidade de combinações moleculares de triacilgliceróis nos alimentos (ARAÚJO, 2004). Os não-glicerídeos presentes nos óleos vegetais são fosfatídeos, ceras, esteróis, carotenoides e outros componentes lipossolúveis (MORETTO; FETT, 1998).

A solubilidade de solventes orgânicos em óleos vegetais varia de acordo com a constituição química, com a temperatura e pressão no sistema (SEMENOV et al., 2018). Em uma mesma espécie botânica, a composição do óleo pode variar devido às condições climáticas, agronômicas, qualidade da matéria-prima e o método de extração, podendo sofrer também modificações durante o período de estocagem (GALVÃO et al., 2013). São três aspectos que devem ser considerados ao avaliar solubilidade: polaridade, as forças de atração molecular e o tamanho da cadeia carbônica.

A solubilidade é um dos parâmetros para a seleção de solventes na indústria para extração de óleos vegetais, refino do óleo bruto e processos relacionados à produção de biodiesel (GALVÃO et al., 2013).

3.3 Características do óleo de café verde

O conteúdo lipídico dos grãos de café verde varia entre 7 e 17% e estão substancialmente presentes no endosperma do fruto (SPEER; KÖLLING-SPEER, 2001). Estudo de Oliveira et al. (2014) com grãos de Café Arábica determinou a composição do óleo de café verde, sendo constituído pelos glicerídeos: triacilgliceróis (75,2%), ácidos graxos livres (8,5%) e a fração de não glicerídeos presentes majoritariamente são: esteróis (3,4%), tocoferóis (0,06%), fosfatídeos (0,1-0,5%) e diterpenos (0,4%). Além de conter uma porcentagem de cera (0,2 a 0,3%), localizada principalmente na camada externa dos grãos, a qual possui efeito antioxidante quando aplicada em alimentos e gorduras (ROSA, 2014).

Os compostos bioativos presentes, como os fenólicos, apresentam ação antioxidante, em particular os polifenóis, como os ácidos clorogênicos por impedir a propagação de processos oxidativos (TSUKUI et al, 2014) e possuir efeitos hipotensores (SHIMODA; SEKI; AITANI, 2006). O café verde é conhecido por possuir maiores concentrações dos ácidos clorogênicos, o qual possui a atribuição de sintetizar compostos que após os processos de torrefação, serão responsáveis pelos aspectos característicos da bebida como cor, sabor e cheiro, no entanto, o processo de torra promove sua degradação ou incorporação na formação de novos compostos bioativos, principalmente pela reação de Maillard (XAVIER, 2017), tornando então o óleo de café verde uma alternativa viável para o aproveitamento desse composto. Outros metabólitos secundários presentes no café são diterpenos (1,9%): cafestol e caveol, óleos insaponificáveis, encontrados em menor quantidade na sua forma livre (0,02%), mas principalmente esterificados (0,85%) aos ácidos palmítico, linoléico e esteárico. Estudos mostram que os ésteres de palmítico destes diterpenos e sua forma livre atuam como antioxidantes e mostram propriedades anticarcinogênicas (CHARTIER et al., 2013).

Estudos de Rocha, Reis e Chaves (2013) mostraram que os grãos de café verde da espécie arábica apresentaram 8 a 10% de óleo na sua composição e os principais componentes encontrados deste óleo foram: ácido palmítico (46,1%), ácido linoleico (32,9%),

ácido oleico (8,0%), ácido esteárico (6,6%) e araquídico (1,9%), o que torna o seu uso interessante em alimentos e cosméticos.

A importância do óleo de café se deve a seu elevado valor comercial, é normalmente usado como emoliente na indústria de cosméticos, e como bloqueador de luz do sol nociva, entre 280 a 320 nanômetros, devido ao seu conteúdo de matéria insaponificável inerentes ao óleo como o cafestol e kahweol e seus monoésteres (ALVAREZ; RODRÍGUES, 2000), além da sua atividade antioxidante para cremes e pomadas para tratamento de pele seca, envelhecimento e outros (OLIVEIRA et al., 2014) apresentando ação anticarcinogênica (TSUKUI, 2013).

O óleo de café verde pode ser obtido por prensagem mecânica a frio extração com solventes, porém esses métodos demandam tempo e apresentam dificuldades no processo (S.S.2012), outros métodos de extração são: com fluido supercrítico (SFE) (AZEVEDO, 2008a; BITENCOURT et al., 2018) e aquosa enzimática.

3.4 Extração sólido-líquido

A extração de óleos vegetais por solvente é uma operação unitária que consiste em um processo de transferência de massa de uma matriz sólida para uma fase líquida, envolvendo mecanismo de lixiviação. Nas indústrias são utilizados extratores contínuos de múltiplos estágios, onde a matriz sólida com alto teor de óleo é colocada em contato em contracorrente com solvente puro (SAWADA et al., 2014).

Alguns parâmetros podem influenciar no desempenho da extração por solventes, tais como: tempo de residência que a matriz fica em contato com o solvente, tamanho da partícula, temperatura de extração e número de estágios. A temperatura é um importante parâmetro durante a extração, aumentando a solubilidade do óleo no solvente e diminuindo a viscosidade da solução, o que facilita a transferência de massa durante o processo.

O solvente mais utilizado para obtenção de óleos vegetais por extração sólido líquida é o hexano, apresentando como desvantagem a alta toxicidade. Com o intuito de reduzir a dependência tecnológica dos derivados de petróleo, preservar a saúde do manipulador e preservar o meio ambiente existe interesse na busca de alternativas para substituição deste solvente orgânico na extração de óleos vegetais (DELFIN-HOSSEIN et al., 2017). Sol-

ventes alternativos alcoólicos são estudados para substituição do hexano, como etanol e isopropanol, por serem provenientes de fontes renováveis e considerados menos insalubres.

3.5 Solventes

3.5.1 Isopropanol

O isopropanol, também conhecido como álcool isopropílico, é constituído por uma cadeia de três carbonos e uma hidroxila ligada no carbono secundário. Sua estrutura orgânica permite que ele tenha menor afinidade com a água, tornando sua separação mais fácil, devido a maior extensão de sua cadeia carbônica. Atualmente, o maior mercado de isopropanol está localizado no Pacífico Asiático, seguido da América do Norte (GOMES, 2016). No Brasil, existe apenas um produtor de isopropanol com grande demanda de importação (PIRES, 2017).

A toxicidade do isopropanol é relativamente baixa para os seres humanos, onde a exposição excessiva a este solvente causa irritação no nariz, olhos e garganta, também pode causar problemas de depressão no sistema nervoso central. Os efeitos são passageiros e não causam perigo, porque são de baixo peso molecular e podem ser impedidos com o fim da exposição. Existe perigo toxicológico relacionado à produção, devido ao uso de ácido sulfúrico, que por sua vez causa câncer no trato respiratório por contato excessivo (DUTTA, 2012).

O isopropanol é comumente usado como um ingrediente em muitos produtos médicos, cosméticos, plásticos, perfumes, desinfetantes e limpadores na indústria eletrônica. Também pode ser usado como extrator em alguns produtos industriais e de consumo, como na fabricação de concentrado de alimentação de farinha de peixe, revestimento, água de breu e misturas de lipídeos. Os componentes da solução aquosa de isopropanol têm atraído muito interesse de pesquisas relacionadas a extração em todo o mundo (HAN et al., 2017).

Estudo de Naidu et al. (2008) mostra a comparação da extração de conservas de café verde preparadas a partir da espécie *Coffea arabica* descamadas e pulverizadas, com misturas solventes de isopropanol e água em diferentes proporções (80:20; 70:30 e 60:40) e suas propriedades antioxidantes foram investigadas. Observando-se que o maior rendimento das conservas se deu quando se utilizou a proporção de isopropanol e água 60:40. O teor total de polifenóis foi determinado e considerado mais alto (31,7-32,2%) nessa pro-

porção; em uma concentração de 200 ppm, o café em conserva exibiu 92% de atividade antioxidante, em comparação com 95% para o BHA. As conservas foram analisadas por HPLC e três compostos fenólicos podem ser identificados: o ácido clorogênico, principal composto dos extratos purificados ($56 \pm 10\%$), ácido cafeico e grupo ácido quinínico.

Azevedo (2008a) demonstra em seu estudo a extração de cafeína, óleo de café e ácidos clorogênicos de grãos de café verdes usando CO₂ supercrítico puro e CO₂ supercrítico modificado com etanol (5% p/p) e isopropanol (5% p/p) a diferentes temperaturas e pressões. Em todas as misturas um aumento na pressão resultou em um aumento na quantidade de óleo extraído, a extração de cafeína aumentou inicialmente e subsequentemente diminuiu com a pressão, devido ao fato da molécula de cafeína ser complexadas com os ácidos clorogênicos e a baixa concentração de co-solventes não foram suficientes para quebrar essa ligação e solvatar a molécula de cafeína. Os ácidos clorogênicos foram extraídos apenas quando o isopropanol foi usado como co-solvente, sendo mais eficiente que o CO₂ puro e CO₂-etanol. O uso do co-solvente foi importante para o rendimento com aumento de temperatura de extração da cafeína e do óleo de café verde.

3.5.2 Etanol

O etanol ou álcool etílico é uma substância orgânica obtida da fermentação de açúcares, hidratação do etileno ou redução de acetaldeído, sendo a cana de açúcar uma das principais matérias-primas geradoras. Atualmente, a cana-de-açúcar ocupa uma média de 8,77 milhões de hectares em todo o país, produzindo 646 milhões de toneladas, sendo que seu histórico de cultivo tem sido alterado em virtude da expansão do cultivo no Bioma Cerrado, deixando a tradição de cultivo na costa nordestina e fluminense (CONAB, 2018; IBGE, 2017). O Centro-Sul brasileiro congrega as maiores unidades de processamento de cana do país. Esta região foi responsável pela produção de cerca de 26,1 bilhões de litros de etanol o equivalente a, aproximadamente, 94% da produção nacional (UNICA, 2018). O uso do etanol no processo de extração de óleos vegetais pode ser bastante atrativo economicamente no país (RODRIGUES, 2010). A adoção de tecnologia adequada pode possibilitar a substituição de solventes não sustentáveis, por solventes GRAS (Generally Recognized as Safe).

Estudos de utilização do etanol como solvente para obtenção de óleos vegetais têm sido realizados desde o início do século 20. Os japoneses já utilizavam a extração industri-

al do óleo de soja com etanol no início do século XX, no entanto, não deram continuidade ao processo devido ao elevado custo do solvente em comparação com o hexano na época (RODRIGUES, 2010). Rotta et al. (2017) avaliou a possibilidade de utilização do etanol como agente de extração de óleo em sementes de soja em função das seguintes variáveis: temperatura (30 - 70°C) e razão solvente/óleo (10 - 20 g de etanol/g de óleo). Constatou-se, através de cálculos de eficiência de extração por gravimetria com base na quantidade de óleo presente nas 10g de amostra em relação à quantidade extraída, que a utilização de maiores razões etanol/óleo e temperaturas são mais eficientes. Com isso, afirmou-se que o etanol é uma alternativa viável para a substituição do hexano em processos de extração de óleo de soja.

O etanol pode ser considerado como uma alternativa ecologicamente sustentável ao processo de extração, por ser produzido através de fontes renováveis. As propriedades químicas permitem verificar que os riscos operacionais oferecidos pelo etanol são menores do que aqueles oferecidos pelo hexano, apresentando maiores temperaturas de inflamação (22°C) e menor toxicidade (MERCK, 2006).

4- MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

O óleo de café verde foi adquirido por doação pela indústria Cooxupé, localizada em Guaxupé, obtido da extração por prensagem a frio. Os solventes etanol e isopropanol usados no estudo apresentavam 99,8% de pureza, da marca Sigma-Aldrich (St. Louis, US). O óleo de café e solventes foram usados sem tratamento prévio. Os experimentos foram realizados no ano de 2018, no Departamento de Ciência dos Alimentos, na Universidade Federal de Lavras, campus Lavras.

4.2 Metodologia das análises

4.2.1 Solubilidade do óleo nos solventes

Para determinar a solubilidade foram pesados aproximadamente 4 g do óleo e 4 g do respectivo solvente, instantaneamente fechados em tubos de ensaio com tampa rosqueada. A mistura foi acondicionada em banho termostático (Nova Instruments, Piracicaba, São Paulo) por um período de 4 horas ininterruptas, com frequência de agitação 3,7 Hz e tem-

peratura controlada. Em triplicata, a solubilidade foi calculada nas temperaturas de 298 K, 308 K, 318 K e 328 K. Após o período de agitação, a mistura foi mantida no banho, em repouso, com a temperatura correspondente por 16 horas, formando duas fases no interior do tubo, a fase superior rica em solvente e a inferior em óleo. Recolheu-se uma amostra da fase oleosa auxiliada por seringa de vidro e agulha com massas determinadas. Posteriormente, uma amostra da fase oleosa foi colocada em uma placa de Petri com massa determinada em balança analítica (Genesis Científica, Goiânia, Goiás). A amostra foi inserida na estufa na temperatura de 378 K por 12 horas para secagem do solvente e posteriormente colocada em dessecador com sílica.

Considerou-se a fase oleosa composta de óleo (o) e solvente (s), sendo as frações mássicas nesta fase obtidas a partir das equações 1 e 2:

$$w[s]=m[s]/(m[s]+m[o]) \quad (4.1)$$

$$w[s]+w[o]=1 \quad (4.2)$$

Onde:

$w[i]$: fração mássica do componente i ;

$m[i]$: massa do componente i no sistema.

Sendo o componente óleo designado por $i=o$, e o solvente $i=s$.

Para avaliar diferenças significativas na solubilidade em relação à variação das temperaturas estudadas foi realizada Análise de Variância (ANOVA) e posteriormente o teste de Tukey para comparar as médias ($p<0,05$). Utilizando metodologia similar, foram determinadas as frações mássicas de óleo e etanol também na fase do solvente.

4.2.2 Índice de acidez

O índice de acidez está correlacionado com estado de conservação do óleo, pois no processo de decomposição de glicerídeos como hidrólise, oxidação ou fermentação, altera a concentração dos íons hidrogênio presentes no óleo, acelerada por aquecimento e pela luz, sendo a rancidez ocasionando a formação de ácidos graxos livres. O índice de acidez é comumente definido como a massa (mg) de hidróxido de potássio necessária para neutralizar uma certa quantidade da amostra (g) (IAL, 1985).

Para determinar o índice de acidez do óleo pesou-se 2 g do óleo de café verde em um frasco Erlenmeyer de 125 mL, adicionou 25 mL de solução de éter-álcool (2:1) neutra e duas gotas do indicador fenolftaleína e homogeneizou-se a solução. Titulou-se com solução de hidróxido de sódio 0,1 M até o aparecimento da coloração rósea, persistindo por 30 segundos. O índice de acidez foi calculado de acordo com a equação 4.3.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{v \cdot f \cdot 5,61}{P} \quad (4.3)$$

Onde:

v = n° de mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 M gastos na titulação

f = fator de correção da solução de hidróxido de sódio

P = massa (g) da amostra

4.2.3 Cromatografia para quantificação dos ácidos graxos

A análise cromatográfica foi realizada no Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras (DQI/UFLA). As amostras de óleo de café verde foram extraídas em solução etanólica a 55°C, onde os ácidos graxos foram submetidos a esterificação antes da análise de cromatografia gasosa. A separação e identificação de ácidos graxos ocorreu em cromatógrafo gasoso (marca Shimadzu, modelo CG2010, Tóquio, Japão), com injetor *split* na razão de 1:20, coluna capilar SP 2560 (100 m x 25 mm x 0,2 µm) e acoplado a um software para identificação.

As condições cromatográficas foram: volume injetado: 1 µL, temperatura inicial da coluna: 140° C por 5 minutos, aumentada a uma taxa de 4°C/minuto até a temperatura final da coluna de 240°C, permanecendo nessa temperatura por 30 minutos; O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio em fluxo.

Os diferentes ácidos graxos foram identificados por comparação aos tempos de retenção apresentados pelo padrão cromatográfico, constituído por uma mistura de vários ácidos graxos. A quantificação dos ácidos graxos foi realizada por normalização da área dos picos encontrados.

4.2.4 Determinação do coeficiente de expansão térmica

O coeficiente de expansão térmica (β) indica a variação de volume específico (V) provocada pela variação da temperatura (T) em pressão (P) constante, sendo definido como:

$$\beta = \left(\frac{1}{V}\right) * \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) \quad (4.4)$$

Em um sistema termodinâmico simples com massa constante de um fluido isotrópico, podemos descrever uma equação do estado que relacione as três coordenadas mensuráveis (temperatura (T), pressão (P), volume(V)), a qual pode ser solucionada com qualquer uma das três coordenadas expressas em função das outras duas:

$$dV = \frac{\partial V}{\partial T} * dT + \frac{\partial V}{\partial P} * dP \quad (4.5)$$

Estudo de Caciari (2005) demonstra que combinando a definição de compressibilidade isotérmica (equação 4.6) e a equação 4.4 que demonstra o coeficiente de expansão térmica, nos leva a equação 4.7:

$$\kappa = \left(\frac{1}{V}\right) * \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right) \quad (4.6)$$

$$\frac{dV}{V} = \beta * dT - \kappa * dP \quad (4.7)$$

Obtêm-se através da integração da equação 4.7, considerando que os experimentos foram realizados em mesma pressão, e que a densidade do material corresponde á razão da massa pelo volume que ocupa, a seguinte equação:

$$\ln\left(\frac{d_0}{d}\right) = \beta * (T - T_0) \quad (4.8)$$

Em que:

d_0 : densidade na temperatura T_0 ;

d : densidade na temperatura T .

Essa fórmula prediz que com a variação da temperatura existe também variação na densidade do material, relacionado ao seu coeficiente de expansão.

Assim, para determinação do coeficiente de expansão, foram pesados um picnometro, previamente tarado conforme ANEXO A, com capacidade de 25 mL em uma balança semi-analítica (VidroLabor, São Paulo, Brasil). Em um Becker 100 mL foram colocados aproximadamente 50 mL de óleo de café verde e com auxílio de uma Incubadora Refrigerada (Marconi, modelo MA 830 A, Piracicaba, Brasil) elevou-se a temperatura do óleo a 298, 308, 318, e 328 K confirmando a temperatura desejada através de um termômetro de mercúrio. Com auxílio de uma pipeta plástica preencheu o picnometro com o óleo em cada das temperaturas e aferem-se os pesos.

Após esse procedimento os dados foram aplicados na Equação 4.8, onde foi possível determinar o coeficiente de expansão térmica do óleo de café verde, a partir da análise de regressão linear, sendo o coeficiente angular da reta obtida pelo gráfico de $\ln(d_0/d)$ versus $(T-T_0)$ corresponde numericamente ao seu valor. Nos cálculos consideramos T_0 a temperatura ambiente de 25°C (298 K) e d_0 a densidade do óleo nessa temperatura.

4.2.5 Determinação do índice de iodo por cálculo

O índice de iodo determina a quantidade média de insaturações do óleos, relacionada com a susceptibilidade à rancidez oxidativa, podendo ser também utilizado para determinar adulteração em óleos e gorduras (PEIXOTO; SANTANA; ABRANTES, 1998). Determinou-se o índice de iodo no óleo de café verde a partir da composição de ácidos graxos insaturados, obtidos a partir da análise por cromatografia em fase gasosa, seguindo cálculo descrito por Instituto Adolfo Lutz - IAL (1985). É expresso em massa de iodo absorvida por grama de amostra (% de iodo absorvida).

$$\begin{aligned} \text{índice de iodo dos ácidos graxos livres} = & (\% \text{ ácido palmitoléico} * 0,990) + \\ & (\% \text{ ácido oléico} * 0,8986) + (\% \text{ ácido linoléico} * 1,810) + (\% \text{ ácido linolênico} * \\ & 2,735) + (\text{ácido gadoléico} * 0,8175) + (\% \text{ ácido erúxico} * 0,7497) \end{aligned} \quad (4.9)$$

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Solubilidade do óleo nos solventes

Conhecer o comportamento da fase oleosa e fase solvente é de grande importância para o processo de extração, pois geram informações que auxiliam na posterior purificação dos produtos (GALVÃO et al., 2013), na determinação das melhores condições para a operação (GONÇALVES; BATISTA; MEIRELLES, 2002), otimização e simulação de novos processos que requerem um modelo termodinâmico que possa descrever adequadamente o sistema (SILVA et al., 2010).

Na tabela 1 estão apresentados os dados da solubilidade do óleo de café nos solventes etanol e isopropanol, em função da temperatura.

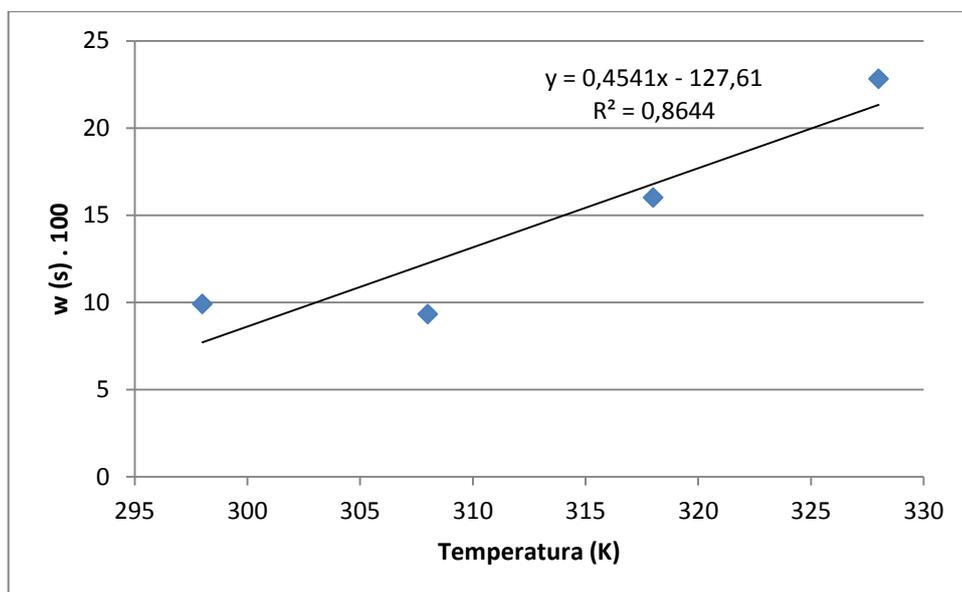
Tabela 1- Solubilidade do solvente etanol w(s) no óleo de café verde w(o) em função da temperatura.

T(K)	Etanol			
	w(o) . 100	δ	w(s) . 100	δ
328	77,1751 ^c	$\pm 0,0015$	22,824881 ^c	$\pm 0,0023$
318	83,9830 ^b	$\pm 0,0002$	16,0169761 ^b	$\pm 0,0071$
308	90,6624 ^a	$\pm 0,0001$	9,33756514 ^a	$\pm 0,0001$
298	90,0849 ^a	$\pm 0,0068$	9,91506475 ^a	$\pm 0,0001$

- Os tratamentos com mesma letra não apresentam diferenças significativas ($p > 0,05$);

A partir dos dados apresentados, observa-se que a solubilidade do óleo de café verde no etanol aumenta com a elevação da temperatura da temperatura, ou seja, a miscibilidade entre os dois compostos é aumentada à medida que a temperatura aumenta (Figura 2). Pelo teste de Tukey, as médias dos resultados na temperatura de 308 e 298K não apresentaram diferença significativa entre 308 e 298K ($p > 0,05$). Os resultados indicam que em temperatura de 328 K a fase oleosa apresenta 22,8% de etanol e 9,91% em temperatura de 298K.

Figura 2 - Comportamento da solubilidade do óleo de café verde em etanol nas temperaturas estudadas



Silva et al. (2010) determinou resultado concordante para sistemas compostos com diferentes óleos vegetais (óleo de canola, óleo de milho, óleo de *Jatropha curcas* e óleo de polpa de macaúba) e etanol na mesma faixa de temperatura. Resultado esperado, pois segundo a temperatura influencia significativamente na variação da viscosidade do óleo e a solubilidade do soluto (THOMAS, 2003), e à medida que se tem um aumento na temperatura a viscosidade do óleo diminui, portanto, penetrando com mais facilidade nos poros das partículas e aumentando a quantidade de óleo extraída (ZACHI, 2007).

Tabela 2- Solubilidade do óleo de café verde $w(o)$ no solvente etanol em função da temperatura.

T(K)	Isopropanol			
	$w(o). 100$	δ	$w(s). 100$	δ
328	*	*	*	*
318	*	*	*	*
308	*	*	*	*
298	95,5734	$\pm 0,0007$	4,42657	0,0007

- * A solubilidade do isopropanol no óleo de café a partir da temperatura de 308 K foi completa, uma vez que não apresentou diferença de fases.

Segundo estudo de Galvão et al. (2013), o isopropanol se solubilizou por completo nos óleos vegetais analisados (óleo de canola, milho, girassol e soja) na temperatura de

298K, neste trabalho foi possível observar que a partir da temperatura de 308 K o solvente solubilizou por completo no óleo, formando apenas uma fase, por não haver diferença na composição das fases inferior e superior. Não sendo possível obter equação para representar o comportamento.

Tabela 3: Solubilidade do óleo de café verde (w(o)) nas fases: etanoica.

T(K)	Fase etanoica	
	w(o)	δ
328	0,20034706 ^d	$\pm 0,0083$
318	0,18706514 ^c	$\pm 0,0006$
308	0,14633966 ^b	$\pm 0,0016$
298	0,11819134 ^a	$\pm 0,0004$

- Os tratamentos com mesma letra não apresentam diferenças significativas ($p > 0,05$);

Com base nos resultados apresentados na tabela 3 pode-se observar que a solubilidade do óleo de café verde no solvente etanol aumentou com a elevação da temperatura, e a porcentagem encontrada do óleo em fase etanoica, a 328K, foi de 20%. Porém, o solvente isopropanol apresenta melhor comportamento com relação à solubilidade do óleo de café verde devido a completa miscibilidade em temperatura ambiente (298K).

A solubilidade dos alcoóis estudados em óleos vegetais pode ser explicada através da polaridade das moléculas implicadas no sistema, pois óleos são compostos com cadeias carbônicas grandes, com natureza apolar ou fracamente polar, sendo insolúveis em água e solúveis em solventes apolares. A solubilidade de álcoois em substâncias apolares diminui com o aumento de sua cadeia carbônica, pois a cadeia carbônica aumenta se tornando a parte mais considerável da molécula (MARTINS, 2013). A constante dielétrica de solventes é capaz de fornecer uma medida aproximada da polaridade de um solvente, pois mede a tendência do solvente de cancelar parcialmente a intensidade de campo elétrico, de uma partícula carregada imersa nela (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2009). O solvente etanol com constante dielétrica de 24,5 é mais polar que o isopropanol com constante dielétrica de 18,3, tendo menor afinidade com o óleo de café verde.

5.2 Índice de acidez

O índice de acidez é uma medida que pode indicar o grau de pureza e o estado de deterioração do óleo, sendo um importante indicador da qualidade do óleo (KARDASH;

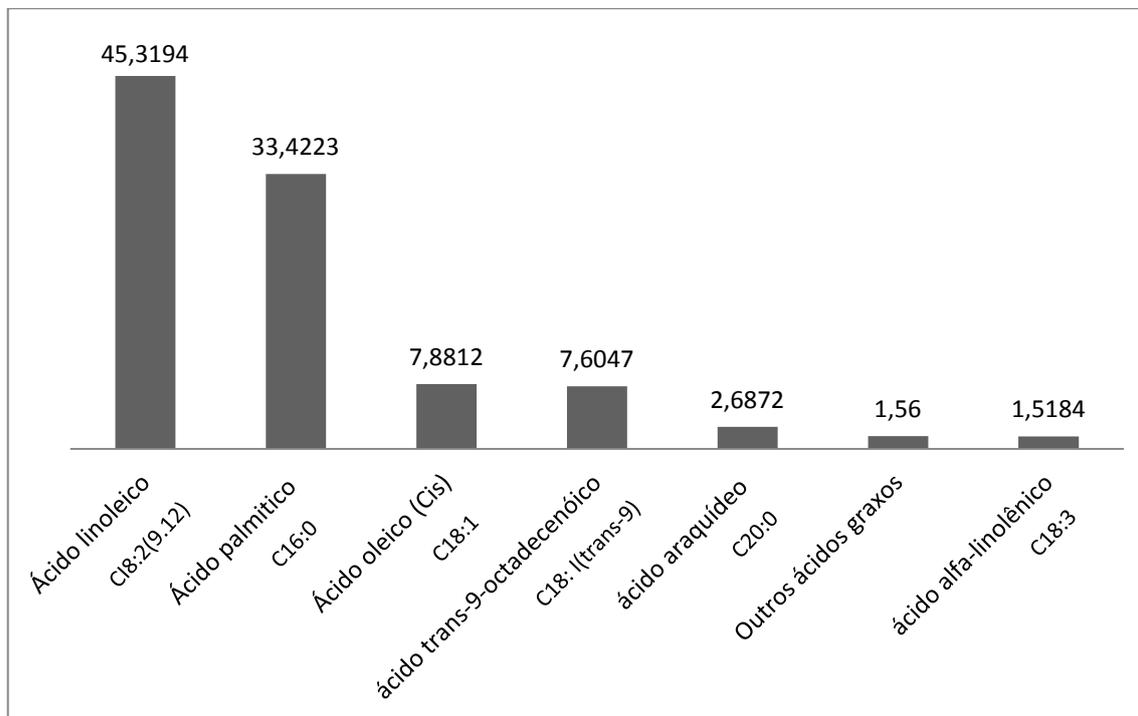
TUR'YAN, 2004), conhecido como rancidez hidrolítica, sendo através dela ocorre à decomposição de glicerídeos que é acompanhada pela formação de ácidos graxos livres, ocorre juntamente com o oxigênio, onde a auto-oxidação pode ser aumentada com a presença de luz e calor que atuam como catalisadores. Portanto, um alto índice de acidez indica um alto nível de deterioração do óleo, uma medida que pode ser determinada como massa (mg) de KOH requerida para neutralizar os ácidos graxos livres em 1g de amostra.

O óleo de café verde analisado apresentou índice de acidez de $4,768 \pm 0,013$ mg de KOH/g de óleo, ou $0,476 \pm 0,001$ %, resultado encontrado também por Tuttari (2001) indica que óleo de café verde (variedade Arábica) apresenta 4,5 mg de KOH/g de óleo, o qual não obteve-se alteração durante 6 meses de estocagem, pois a enzima lipase que provoca um maior teor de acidez, devido a liberação de ácidos graxos livres, está presente dentro dos grãos, e após a extração o contato é cessado e conseqüentemente a acidez estabiliza, caso não exista nenhum meio de decomposição de glicerídeos.

5.3 Cromatografia para quantificação dos ácidos graxos

A Figura 1 mostra o perfil de ácidos graxos do óleo de café verde encontrados, através de cromatografia gasosa. A Figura 3 foi construída de acordo com a área dos picos encontrados no cromatograma, observando que os principais ácidos graxos encontrados foram ácido linoleico (45,32%) e ácido palmítico (33,42%), seguidos pelo ácido oleico (7,88%) e ácido trans-9-octadecenóico (7,60%). Também foi possível determinar picos referentes aos ácidos araquídeo (2,88%) e alfa-linolênico (1,52%). O perfil de ácidos graxos é semelhante ao descrito por Azevedo (2008b) e Wagemaker et al. (2011).

Figura 3 - Perfil de ácidos graxos do óleo de café verde, de acordo com área relativa do pico cromatográfico .



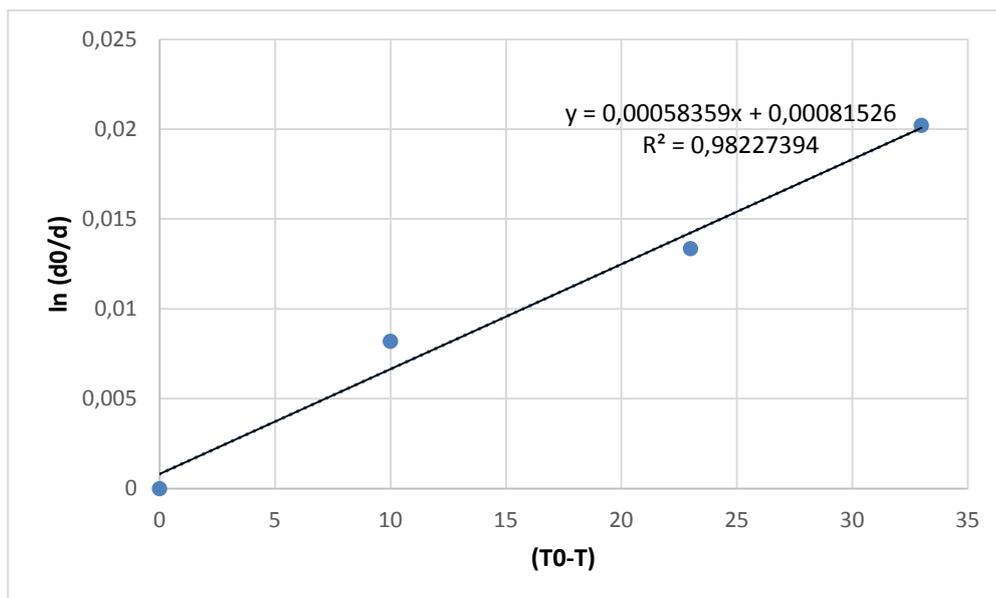
A solubilidade de compostos orgânicos é diretamente relacionada com a estrutura molecular, especialmente com a polaridade das ligações e da espécie química. Óleos vegetais são majoritariamente compostos por ésteres de ácidos carboxílicos e glicerol, de tamanho relativamente elevado, apresentando natureza apolar e sendo insolúveis em água e solúveis em solventes apolares, a solubilidade dos óleos vegetais diminui à medida que a massa molecular dos ésteres presentes em sua composição aumenta (MARTINS, 2013).

Estudo de Klein e Schulz (1989) calculou o efeito do número de carbonos da estrutura molecular de óleos vegetais extraídos das sementes de com a solubilidade dos mesmos em CO₂ supercrítico, através da determinação do peso molecular dos triglicerídeos por cromatografia, sendo que a pequena variação na composição de ácidos graxos das sementes afetou significativamente a solubilidade do óleo em CO₂. O ácido linoleico foi o composto com maior pico pelo cromatograma, este possui 18 carbonos e duas insaturações, por outro lado o palmítico, com quantidades significativas no óleo, apresenta 16 carbonos apenas com ligações simples. Como mencionado, o óleo de café verde contém ácidos graxos de cadeia longa e apolares, por esse motivo tende a apresentar maior solubilidade em solventes apolares, sendo necessário o uso de variação e temperatura para aumentar a solubilidade do óleo em solventes polares como o etanol e isopropanol.

5.4 Determinação do coeficiente de expansão térmica

O coeficiente de expansão térmica para o óleo de café verde foi determinado a partir da análise de regressão linear, com base na equação 4.5, obtendo-se $5,8359 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $R^2 = 0,98$. Na figura 4 pode-se observar o gráfico $\ln(d_0/d)$ versus (T_0-T) , utilizado para a análise de regressão linear.

Figura 4 - Gráfico de $\ln(d_0/d)$ versus (T_0-T) para óleo de café verde.



A partir desse resultado observa-se que um aumento na temperatura de 10°C , o aumento no volume é da ordem de 5,83 litros para cada mil litros de óleo de café verde, pois está relacionado com a inclinação da reta obtida na equação (0,00058359). O óleo de café apresenta assim um coeficiente de expansão térmica de $5,8359 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Estudo de Canciam (2005) determina um valor de $7,4355 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para o coeficiente de expansão térmica do óleo de algodão; Canciam (2012) indica um valor de $7,4676 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para óleo de soja e Barañano, Tebas e Pinheiro (2019) estipula o valor de $7,83216 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para o óleo de bagaçu. Com base nos valores apresentados de estudos podemos observar que o coeficiente de expansão térmica do óleo de café verde está próximo de outros óleos vegetais. Essa proximidade pode ser relacionada às forças intermoleculares estabelecidas. Santos e Vieira (2010) demonstram em estudo que entre o coeficiente de expansão térmica e a energia de ligação química existe uma correlação, em que fluidos em que as ligações químicas são fortes apresentam baixos coeficientes de expansão térmica. Durante o aumento de temperatura as partículas do material consequentemente aumentam a frequência e a am-

plitude de vibração e como as forças de repulsão são sempre maiores que as forças de atração, a distância média entre as partículas também aumenta (PADILHA, 1997).

O coeficiente de expansão térmica é uma importante propriedade termofísica a ser estudada, pois está relacionado com a reação dos fluidos à aplicação de calor, sendo uma propriedade que fornece uma medida da variação da densidade em resposta a uma mudança na temperatura (CALLISTER, 2002). O estudo do comportamento da dilatação térmica dos óleos possibilita avaliação dos possíveis impactos nos sistema de medição volumétrico decorrentes da variação da temperatura, sendo um importante índice no projeto de instalações e equipamentos, além de ser dado para estimar outras propriedades físico-químicas (como a entalpia de vaporização) (CANCIAM, 2012).

5.5 Determinação do índice de iodo por cálculo

O índice de iodo é uma medida da quantidade média de insaturação dos óleos, expresso em termos da massa de iodo absorvido por 100 gramas de amostra (% de iodo absorvido), sendo denominado um índice de estrutura dos compostos graxos e pode ser influenciado pela presença de materiais acompanhantes, pois esses índices geralmente dependem das quantidades de todos os componentes de uma mistura. É utilizado para fins analíticos, tendo sido relacionado a várias propriedades físicas e químicas, além de ter sido usado como método de controle de qualidade em hidrogenações, na avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras (KNOTHE, 2005).

A partir do perfil de ácido graxos apresentados na figura 3, foi possível o índice de iodo da amostra de óleo de café verde com auxílio da formula 4.9:

$$\begin{aligned} \text{índice de iodo dos ácidos graxos livres} = & (0 * 0,990) + (7,881 * 0,8986) + \\ & (45,3194 * 1,810) + (1,5184 * 2,735) + (0 * 0,8175) + (0 * 0,7497) \end{aligned} \quad (5.1)$$

$$\text{índice de iodo dos ácidos graxos livres} = 93,2628 \text{ g I}_2 / 100\text{g de óleo} \quad (5.2)$$

O resultado encontrado é próximo ao observado por Oliveira et al. (2006) de $95.5 \pm 5.6 \text{ g I}_2 / 100 \text{ g}$ de óleo de café verde utilizando metodologia de Wijs (AOCS, 1988). Valores semelhantes também foram encontrados por Araújo et al. (2019) para óleos extraídos da borra de café, obtidos por diferentes condições de extrações com CO_2 em alta pressão e etanol, encontrando valores entre 90,34 a 93,05 $\text{g I}_2 / 100 \text{ g}$ de óleo.

6- CONCLUSÃO

A solubilidade do etanol nos óleo de café verde aumentou à medida que a temperatura se eleva, com isopropanol determinou-se que em 298 K os compostos se solubilizam por completo.

A miscibilidade do óleo no etanol aumentou à medida que elevou a temperatura, porém no isopropanol obtêm maior eficiência por ser completamente miscível a temperatura ambiente.

O perfil de ácidos graxos foi encontrado através de cromatografia gasosa, observando que os principais ácidos graxos encontrados foram ácidos linoleico e palmítico.

Através do coeficiente de expansão térmica observou-se o comportamento óleo à aplicação de calor, concluindo que um aumento na temperatura de 10°C, o aumento no volume é da ordem de 5,83 litros para cada mil litros de óleo de café verde.

Caracterizou-se o óleo pelo seu teor de ácidos graxos livres, apresentando acidez de $4,768 \pm 0,013$ mg de KOH/g de óleo e quantificou-se a oxidação do óleo com teor de $93,2628$ g I₂ / 100g de óleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIC. Associação Brasileira da Indústria de Café. **Desempenho do setor até 2016 - Indicadores de desempenho da cafeicultura Brasileira**. 2016. Disponível em: <<http://abic.com.br/estatisticas/desempenho-do-setor/>>. Acesso em: 16 nov. 2019.

ABIC. Associação Brasileira da Indústria de Café. **Indicadores da Indústria de Café – 2018**. 2018. Disponível em: <<http://abic.com.br/estatisticas/indicadores-da-industria/indicadores-da-industria-de-cafe-2018/>>. Acesso em: 16 nov. 2019.

ALVAREZ, A. M. R.; RODRÍGUEZ, M. L. G. Lipids in pharmaceutical and cosmetic preparations. **Grasas y aceites**, v. 51, n. 1-2, p. 74-96, 2000.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos**. 3. ed. Viçosa: UFV, 2004. 478 p.

ARAUJO, M. N. et al. Enhanced extraction of spent coffee grounds oil using high-pressure CO₂ plus ethanol solvents. **Industrial Crops & Products**, v. 141, n. 1, p. 1-16, 2019.

AZEVEDO, A. B. A. et al. Extraction of caffeine, chlorogenic acids and lipids from green coffee beans using supercritical carbon dioxide and co-solvents. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 3, p. 543-552, 2008a.

AZEVEDO, A. B. A. et al. Extraction of green coffee oil using supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 44, n. 2, p. 186-192, 2008b.

AOC Official Method CD 1-25; “Iodine Value of fats and oils – Wijs Method”- Official Method and Recommended Practices of the American Oil Chemist’s Society, editado por D. Firestone, 5^a ed., AOCS.Champaign. 1998.

BARAÑANO, A. G.; TEBAS, S. O. G.; PINHEIRO, P. F. Coeficiente de expansão térmica do óleo de babaçu, biodiesel de babaçu e energia de ativação de escoamento do óleo de babaçu. **Engevista**, v. 21, n. 2, p. 341-348, 2019.

BITENCOURT, R. G. et al. High pressure phase equilibrium of the crude green coffee oil – CO₂ – ethanol system and the oil bioactive compounds. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, n. 1, p. 49-57, 2018.

BRASIL. Ministério da Economia, Indústria, Comércio Exterior e Serviços. **Balança comercial brasileira: acumulado do ano**. Brasília, DF, 2019. Disponível em: <<http://www.mdic.gov.br/comercio-exterior/estatisticas-de-comercio-exterior/balanca-comercial-brasileira-acumulado-do-ano>>. Acesso em: 08 nov. 2019.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2002. 450 p.

CANCIAM, C. A. Predição do coeficiente de expansão térmica do óleo de algodão. **Publicatio UEPG – Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias**, v. 11, n. 3, p. 27-31, 2005.

CANCIAM, C. A. Predição do coeficiente de expansão térmica do óleo de girassol através da aplicação da análise de regressão linear. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 6, n. 2, p. 852-863, 2012.

CHARTIER, A. et al. Optimization of the isolation and quantitation of kahweol and cafestol in green coffee oil. **Talanta**, v. 15, n. 117, p. 102-111, 2013.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de cana de açúcar: primeiro levantamento, maio 2018**. v. 5, n. 1. Brasília: CONAB, 2018. 66 p. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/component/k2/item/download/17727_4e54c5103a0ab4a15529e35307c79b2e>. Acesso em: 14 nov. 2019.

DELFAN-HOSSEINI, S. et al. Effect of extraction process on composition, oxidative stability and rheological properties of purslane seed oil. **Food Chemistry**, v. 222, p. 61-66, 2017.

DURAN, C. A. A. et al. Café: aspectos gerais e seu aproveitamento para além da bebida. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 107-134, 2017.

DUTIA, P. **Isopropyl alcohol: A techno-commercial profile**. 2012. Disponível em: <[http://www.chemicalw3-eekly.com/Profiles/Iso propyl_Alcohol.pdf](http://www.chemicalw3-eekly.com/Profiles/Iso%20propyl_Alcohol.pdf)>. Acesso em: 01 nov. 2018.

EMBRAPA. **Brasil consome 21,5 milhões de sacas de café em 2017**. Communication Socioeconomic and environmental studies. Embrapa Coffee. 2018. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/cafe/busca-de-noticias/-/noticia/31768082/brasil-consome-215-milhoes-de-sacas-de-cafe-em-2017>>. Acesso em: 16 nov. 2019.

FARAH, A.; DONANGELO, C. M. Phenolic compounds in coffee. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 18, n. 1, p. 23-36, 2006.

FARAH, A., MONTEIRO, M., CALADO, V., & TRUGO, L. C. Correlation between the chemical attributes of coffee and cup quality. **Food Chemistry**, v. 98, Issue: 2, p. 373-380, 2006

GALVÃO, A. C. et al. Solubilidade do metanol, etanol e isopropanol em óleos vegetais a diferentes temperaturas e pressão atmosférica. **Ciência e Natura**, v. 35 n. 2, p. 311-317, 2013.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. 136 p. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GOMES, G. C. C. Métodos de preparação industrial de solventes e reagentes químicos: Isopropanol (CAS 67-63-0). **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 6, p. 2138-2146, 2016.

GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid equilibrium data for the system corn oil + oleic acid + ethanol + water at 298.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 47, p. 416-420, 2002.

GUIA RELACRES. Calibração de material volumétrico. **Guia relacre nº 1**, ed 03. Nov. 2009.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER J. **Fundamentos de Física 3 - Eletromagnetismo**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC editora, 2009.

HAN, C. et al. Study on the Components of Isopropanol Aqueous Solution. **Optik**, v. 155, p. 307-314, 2017.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Nova publicação do IBGE analisa a dinâmica territorial da cana-de-açúcar**. Rio de Janeiro: Agência IBGE Notícias, 2017. Disponível em: <<https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-noticias/2013-agencia-de-noticias/releases/19013-nova-publicacao-do-ibge-analisa-a-dinamica-territorial-da-cana-de-acucar.html>>. Acesso em: 14 jul. 2018.

IAL. Instituto Adolfo Lutz. **Normas Analíticas do IAL**. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985. p. 255.

KARDASH, E.; TUR'YAN, Y. I. Acid Value Determination in Vegetable Oils by Indirect Titration in Aqueous-alcohol Media. **Croatica Chemica Acta**, v. 78, n. 1, p. 99-103, 2005.

KLEIN, T.; SCHULZ, S. Measurement and model prediction of vapor-liquid equilibria of mixtures of rapeseed oil and supercritical carbon dioxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 28, n. 7, p. 1073–1081, 1989.

KNOTHE, G. The history of vegetable oil-based diesel fuels. In: KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. (Eds.). **The biodiesel handbook**. Champaign, Illinois: AOCS Press, 2005.

MARTÍN, M.; PABLOS, F.; GONZÁLEZ, A. G. Discrimination between arabica and robusta green coffee varieties according to their chemical composition. **Talanta**, v. 46, n. 6, p. 1259-1264, 1997.

MARTINS, C.R.; LOPES, W.A.; ANDRADE, J.B.. Solubilidade das substâncias orgânicas. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 8, p. 1248-1255, 2013 .

MERCK. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos: n-Hexano**. São Paulo: Merck, p. 7, 2006b.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos**. 1. ed. Varela: São Paulo, 1998.

NAIDU, M. M. et al. Studies on extraction and antioxidant potential of green coffee. **Food Chemistry**, v. 107, n. 1, p. 377-384, 2008.

OLIVEIRA, L. S. et al. Proximate composition and fatty acids profile of green and roasted defective coffee beans. **LWT - Food Science and Technology**, v. 39, n. 3, p. 235–239, 2006.

OLIVEIRA, P. M. A. et al. Enrichment of diterpenes in green coffee oil using supercritical fluid extraction—Characterization and comparison with green coffee oil from pressing. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 95, p. 137-145, 2014.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia: microestrutura e propriedades**. São Paulo: Hemus, 1997. 349 p.

PEIXOTO, E. R. M.; SANTANA, D. M. N.; ABRANTES, S. Avaliação dos índices de identidade e qualidade do azeite de oliva - proposta para atualização da legislação brasileira. **Ciência & Tecnologia em Alimentos**, v. 18, n. 4, p. 444-452, 1998.

PIRES, J. R. **Desidrogenação do isopropanol com catalisador a base de cobre**. 2017. 55 p. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Engenharia Química)-Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2017.

QUAST, L. B.; AQUINO, A. D. Oxidação dos lipídios em café arábica (*Coffea Arabica* L.) e café robusta (*Coffea canephora* P.). **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 22, n. 2, p. 325-336, 2004.

RIBEIRO, D. E. et al. Interaction of genotype, environment and processing in the chemical composition expression and sensorial quality of Arabica coffee. **African Journal of Agricultural Research**, v. 11, n. 27, p. 2412-2422, 2016.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, Instituto Mauá de Tecnologia, 2004. 184 p.

ROCHA, C. C.; REIS, C.; CHAVES, A. R. M. **Caracterização qualitativa de ácidos graxos como componentes dos óleos de grão de café verde, café torrado e borra de café**. Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, 8., 2013, Salvador. **Anais...** Salvador, 2013. *online*.

RODRIGUES, C. E. C.; ARACAVALA, K. K.; ABREU, F. N. Thermodynamic and statistical analysis of soybean oil extraction process using renewable solvent. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 45, n. 11, p. 2407-2414, nov. 2010.

ROSA, R. H. **Extração de diterpenos de café verde: modelagem fenomenológica e caracterização de parâmetros via método lattice boltzmann**. 2014. 80 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais)-Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2014.

ROTTA, E. H. et al. Avaliação da extração de óleo de soja com etanol. **Revista de estudos ambientais**, v. 19, n. 1, p. 27-35, 2017.

SANTOS, C. C. A.; FRAGA, I. M. Influência do índice de acidez do óleo extraído da bacaba (*Oenocarpus distichus* mart.), na reação de transesterificação via catálise básica para produção de biodiesel. **Revista química industrial**, v. 742, n. 1, p. 1-6, 2014.

SANTOS, D. Q.; VIEIRA, D. F. Determinação de coeficiente de expansão térmica do biodiesel e seus impactos no sistema de medição volumétrico. **Revista Eclética Química**, v. 35, n. 4, p. 107-112, 2010.

SAWADA, M. M. et al. Effects of different alcoholic extraction conditions on soybean oil yield, fatty acid composition and protein solubility of defatted meal. **Food Research International**, v. 62, p. 662-670, 2014.

SEMENOV, K. N. et al. Pressure and temperature dependence of light fullerenes solubility in n-heptane. **Journal of Molecular Liquids**, v. 268, p. 569-577, 2018.

SILVA, C. A. S. et al. Mutual solubility for systems composed of vegetable oil + ethanol + water at different temperatures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, n. 1, p. 440-447, 2010.

SHIMODA, H.; SEKI, E.; AITANI, M. Inhibitory effect of green coffee bean extract on fat accumulation and body weight gain in mice. **BMC Complementary and Alternative Medicine**, v. 6, n. 9, p. 1-9, 2006.

SPEER, K.; KÖLLING-SPEER, I. Coffee: recent developments. In: CLARKE, R. J.; VITZTHUM, O. G. (Eds.). **Chemistry I: Non-volatile compounds: Lipids**. Oxford: Blackwell Science, 2001. p. 33-49.

THOMAS, G. **Análise teórico-experimental da extração de óleo de soja em instalação industrial do tipo Rotocell**. 2003. 125 p. Tese (Doutorado em Engenharia)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

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.

TURATTI, J.M.. **Extração e caracterização de óleo de café. II Simpósio de Pesquisa dos cafés do Brasil. 2001**

UNICA. União da Indústria de Cana-de-açúcar. Produção: etanol total 2017/2018. São Paulo: UNICA, 2018. Disponível em: <http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-mo-gem.php?idMn=31&tipoHistorico=2&acao=visualizar&idTabela=1983&produto=etanol_tptal&safraIni=2017%2F2018&safraFim=2017%2F2018&estado=RS%2CSC%2CPR%2CSP%2CRJ%2CMG%2CES%2CMS%2CMT%2CGO%2CDF>. Acesso em: 14 jul. 2018.

WAGEMAKER, T. A. L. et al. Sun protection factor, content and composition of lipid fraction of green coffee beans. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 469-473 2011.

XAVIER, M.R. **Compostos bioativos, atividade antioxidante e antiproliferativa de duas cultivares do café arábica (*Coffea arabica* L.)**. 2017. 100p. Dissertação (mestrado em Biologia Vegetal) – Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória. 2017.

ZACHI, R. **Influência da Temperatura no Processo de Extração de Óleo de Soja em Leito Fixo**. 2007. 118 p. Dissertação (Mestrado em Modelagem Matemática)-Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, Ijuí, 2007.

ANEXO A – Calibração do picnômetro

Para calibrar o picnômetro seguiu metodologia segundo GUIA RELACRE (2009).

Inicialmente foi necessário pesar o picnômetro com tampa, limpo, seco e vazio. Colocou-o em uma superfície plana e horizontal e encheu de água em temperatura ambiente, registrada com auxílio de um termômetro, até o topo. Logo em seguida colocou a tampa, verificando se ficaram aprisionadas bolhas e garantindo bom fechamento da tampa.

Removeu e limpou com papel absorvente o excesso de água que transbordou através do orifício da tampa, limpando com papel absorvente. Pesou o picnômetro com a água e registrou o valor da massa.

A diferença entre a massa do picnômetro com água e a massa do picnômetro vazio permitirá determinar a massa da água contida no picnômetro.