

CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS BIOATIVOS E POTENCIAL ANTIOXIDANTE DA BORRA DE CAFÉ

NICOLE MANTOANI¹
VICTOR G. DURAU¹
DAYANNE R. M. ANDRADE²
ANA L. K. COELHO^{2*}
LUCIANA I. MAFRA²

O café é uma das bebidas mais consumidas no mundo e, conseqüentemente, em decorrência de tamanha produção, enormes quantidades de resíduos são geradas, sendo a borra de café um dos principais subprodutos do processo. Sabe-se que existem diversos compostos bioativos em sua composição, tais como compostos fenólicos, aminoácidos, minerais, que podem gerar potencial interesse para diversos segmentos da indústria, como o farmacêutico e o cosmético. Deste modo, o presente estudo teve por objetivo caracterizar tais compostos bioativos e a potencial capacidade antioxidante *in vitro* da borra. Para tanto a amostra foi avaliada em duas condições (“seca” e “*in natura*”), e sua extração foi realizada com diferentes solventes (água, etanol e misturas binárias de ambos em diferentes proporções). Os extratos obtidos foram analisados quanto ao teor de compostos fenólicos totais e flavonoides, bem como quanto a atividade antioxidante *in vitro* pelos métodos de DPPH, FRAP e ABTS, por meio de espectrofotômetro. Os resultados mostram que as amostras “seca” ou “*in natura*” apresentaram similaridades, não influenciando nos resultados. O solvente responsável pelos maiores valores de bioativos e capacidade antioxidante *in vitro*, em praticamente todas as análises, foi o etanol 75%, sendo esse considerado o melhor solvente para futuros estudos de aplicação na indústria alimentícia ou cosmética.

PALAVRAS-CHAVE: RESÍDUO; POTENCIAL APROVEITAMENTO; EXTRAÇÃO; *Coffea sp.*; APLICAÇÃO.

¹Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química/Universidade Federal do Paraná.

²Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia Química/Universidade Federal do Paraná.

*E-mail para correspondência: analeticiakoelho@gmail.com

1 INTRODUÇÃO

O café é uma das bebidas mais consumidas globalmente e também uma das bebidas não alcoólicas mais populares (BALZANO et al., 2020). Atualmente, de acordo com a CONAB (2020) e a Associação Brasileira da Indústria de Café Solúvel (ABICS, 2021), a maior produção e consumo de café ocorrem nas Américas, com o Brasil liderando as exportações com uma produção anual de 61,62 milhões de sacas. Essa produção e consumo consideráveis geram diversificados subprodutos (ANDRADE et al., 2012), formados ao longo da cadeia produtiva do café, resultando no descarte de aproximadamente 50% dos sólidos como resíduos (SANTOS, 2018). No caso do café solúvel, esse valor é ainda maior, devido à geração de resíduos como borra de café, além da casca, polpa e mucilagem. De acordo com Andrade et al. (2012), a produção de café solúvel gera cerca de 4,5 toneladas de borra de café para cada tonelada de café produzida, o que equivale a 50 a 65% da quantidade inicial de grãos utilizada no processo.

A borra de café consiste em um subproduto sólido que é caracterizado por apresentar um tamanho de partícula fino, alta carga orgânica e teor de umidade (aproximadamente 80%). Geralmente é utilizada nas próprias indústrias de café para a geração de combustível nas caldeiras (BALZANO et al., 2020; SILVA; PASQUIM, 2018). Além disso, estudos exploram sua aplicação como bio sorvente devido às propriedades funcionais, como a capacidade de retenção de água e óleo, bem como sua atividade emulsificante (BALZANO et al., 2020; MOUSTAFA et al., 2017). Pesquisas recentes indicam que esse resíduo é fonte de diversos compostos que podem gerar um potencial interesse para as indústrias alimentícias, farmacêuticas e de cosméticos principalmente considerando o potencial bioativo presente nesse subproduto (RAMÓN-GONÇALVES, 2019; LÓPEZ-LINARES et al., 2021).

A extração por solvente é um dos métodos mais utilizados para a extração de compostos bioativos da borra de café, e é vista como uma alternativa para aumentar o valor agregado dos resíduos gerados durante a produção do café (ANDRADE et al., 2012). Os compostos bioativos da borra de café são geralmente extraídos utilizando métodos tradicionais como extração com solventes polares, etanol ou metanol, extração em Soxhlet com hexano ou extração por ebulição (LÓPEZ-LINARES, et al. 2021). De acordo com Bondam et al. (2022), a obtenção de extratos ricos em compostos fenólicos depende do método de extração utilizado, assim como dos parâmetros de extração, teor de solvente e a matéria prima.

A utilização da borra de café com o propósito de analisar compostos bioativos e a capacidade antioxidante *in vitro* tem como finalidade agregar valor aos subprodutos provenientes do processamento do café, promovendo, assim, a sustentabilidade ambiental. Com esse intuito, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a extração da borra de café empregando diferentes solventes (etanol, água e a mistura desses solventes em diferentes proporções), utilizando o equipamento ultra-turrax, em amostras armazenadas em diferentes condições ("seca" e "*in natura*"). Foram analisados o teor dos compostos fenólicos totais, flavonoides e realizadas as análises de DPPH, FRAP e ABTS visando determinar a combinação mais eficaz de amostra e solvente para a extração dos compostos. Essa etapa é crucial para viabilizar futuras

aplicações, possivelmente na indústria alimentícia ou cosmética, aproveitando todo o potencial desses extratos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As análises de caracterização dos compostos bioativos e atividade antioxidante da borra de café foram realizados nos laboratórios do Programa de Pós-graduação em Alimentação e Nutrição (PPGAN), da Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba – PR.

2.1 Amostra

A amostra utilizada para as análises foi a borra de café resultante do processo industrial de fabricação de café solúvel. Essa amostra foi concedida pela empresa Café Iguaçu e originou-se na fábrica de Cornélio Procópio (PR).

A amostra recebida foi dividida em duas partes. Uma parte da amostra foi seca utilizando estufa com circulação de ar por 5 dias a 40 °C, até que a umidade estivesse inferior a 5% e embaladas a vácuo em uma quantidade aproximada de 500 g, a fim de manter a integridade. Essas amostras foram denominadas de amostras “secas”. A outra parte da amostra permaneceu “*in natura*”, sendo mantida congelada em freezer a –10 °C. Essa amostra também foi analisada quanto a sua umidade utilizando a balança determinadora de umidade por infravermelho.

2.2 Procedimento experimental

A extração dos compostos bioativos da borra de café foi conduzida de acordo com a metodologia proposta por De Souza et al. (2022), com algumas modificações. Os extratos foram obtidos por meio de uma extração sólido-líquido utilizando um ultra-turrax, com uma proporção de 1 parte de sólido para 20 partes de solvente. Foram avaliadas as amostras “secas” e as “*in natura*”, considerando o teor de umidade para a pesagem das amostras “*in natura*”. No processo, foram testadas diferentes proporções de água e etanol como solventes, tanto para as amostras secas quanto para as amostras “*in natura*”, nas seguintes condições: 1 - 100% água, 2 - 100% etanol, 3 - 50% água + 50% etanol, 4 - 75% água + 25% etanol e 5 - 25% água + 75% etanol.

A extração foi realizada utilizando um Ultra-turrax (modelo IKA T25 D, Staufen, Alemanha) a uma velocidade de 10.000 rotações por minuto, durante 5 minutos, a uma temperatura de 25 °C. Em seguida, os extratos foram filtrados utilizando papel filtro quantitativo e armazenados em tubos tipo *falcon* a -20 °C até a realização das análises.

A determinação do teor de compostos fenólicos totais (TPC) seguiu a metodologia proposta por Singleton & Rossi (1965), enquanto a avaliação do teor de flavonoides totais (TFC) foi conduzida de acordo com o método descrito por Zhishen et al. (1999). A capacidade antioxidante *in vitro* foi avaliada por meio do método de captura do radical livre estável DPPH (1,1-difenil-2-picril-hidrazila), conforme modificado por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995), além do método de captura do radical 2,2'-azinobis-(3-etilbenzoatiazolona-9-ácido) (ABTS), proposto por Re et al. (1999). A capacidade antioxidante *in vitro*

através da atividade de redução do ferro foi realizada de acordo com Benzie e Strain (1996). Para todos esses métodos, foram feitas adaptações para a utilização em microplacas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de média \pm desvio padrão obtidos para a caracterização dos compostos bioativos (TPC e TFC) para as amostras "*in natura*" e "secas" são apresentados em base seca na Tabela 1.

TABELA 1 – RESULTADOS DAS ANÁLISES DO TEOR DE FLAVONOIDES TOTAIS E DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS EM BASE SECA.

Amostra	TFC (mg CE/g de amostra)	TPC (mg AGE/g de amostra)
Borra S 1	0,62 \pm 0,15 ^d	0,55 \pm 0,16 ^e
Borra S 2	8,92 \pm 1,12 ^b	5,97 \pm 1,35 ^b
Borra S 3	5,86 \pm 0,56 ^c	3,39 \pm 0,36 ^d
Borra S 4	1,49 \pm 0,29 ^d	1,36 \pm 0,55 ^e
Borra S 5	11,42 \pm 1,50 ^a	5,60 \pm 0,45 ^{bc}
Borra U 1	0,87 \pm 0,21 ^d	0,77 \pm 0,46 ^e
Borra U 2	8,33 \pm 2,38 ^b	4,14 \pm 1,39 ^{cd}
Borra U 3	4,46 \pm 0,53 ^c	1,19 \pm 0,11 ^e
Borra U 4	1,64 \pm 0,28 ^d	1,39 \pm 0,22 ^e
Borra U 5	9,30 \pm 1,40 ^b	8,56 \pm 1,36 ^a

LEGENDA: S – amostra "seca"; U – amostra "*in natura*". Os números estão relacionados ao solvente utilizado: 1- 100% água, 2 – 100% etanol; 3 – 50% água + 50% de etanol; 4 – 75% água + 25% etanol; 5 – 25% água + 75% etanol. Valores de probabilidade obtidos pela análise de variância unifatorial. Diferentes letras na mesma coluna representam resultados diferentes ($p < 0,01$) de acordo com o teste de comparação múltipla de Tukey.

É possível verificar uma grande variação no teor de flavonoides, tanto nas amostras secas quanto nas "*in natura*". No entanto, ao compararmos os solventes utilizados, observa-se uma similaridade estatística em relação aos tratamentos. Nesse contexto, os tratamentos 2 e 5 (com extrações em etanol 100% e 75%, respectivamente) foram os mais representativos.

Com relação aos compostos fenólicos totais, também foi possível verificar similaridade entre os processos. No entanto, a extração com etanol 75%, apenas na amostra "*in natura*", apresentou resultados superiores aos demais (8,56 \pm 1,36 mg AGE/g).

Na Tabela 2, observa-se que as amostras de borra "seca" apresentaram uma variação de 1,37 a 26,22 μ mol de TE/g de amostra seca para o ABTS, de 3,35 a 40,35 μ mol de TE/g de amostra seca para o DPPH e de 5,56 a 40,48 μ mol de TE/g de amostra seca para o FRAP. Quanto às amostras de borra "*in natura*", os valores variaram de 2,11 a 27,07 μ mol de TE/g de amostra seca para o DPPH, de 3,77 a 41,50 μ mol de TE/g de amostra seca para o DPPH e de 6,96 a 42,16 μ mol de TE/g de amostra seca para o FRAP. Foi possível observar, semelhante às análises anteriores, uma similaridade entre os processos na maioria dos casos, mas não entre os solventes analisados. Da mesma forma, as amostras que apresentaram as

maiores quantidades em relação ao ABTS, DPPH e FRAP foram aquelas extraídas com etanol a 75%.

TABELA 2 – RESULTADOS DAS ANÁLISES DE ABTS, FRAP E DPPH EM BASE SECA.

Amostra	ABTS (μmol de TE/ g de amostra seca)	DPPH (μmol de TE/ g de amostra seca)	FRAP (μmol de TE/ g de amostra seca)
Borra S 1	$1,37 \pm 0,07^e$	$3,35 \pm 1,90^g$	$5,56 \pm 0,35^e$
Borra S 2	$13,35 \pm 1,95^c$	$28,01 \pm 1,77^e$	$14,81 \pm 1,87^d$
Borra S 3	$14,11 \pm 1,08^c$	$32,69 \pm 1,63^c$	$39,89 \pm 1,81^a$
Borra S 4	$2,84 \pm 1,36^{de}$	$3,92 \pm 0,34^g$	$13,61 \pm 0,62^d$
Borra S 5	$26,22 \pm 2,05^a$	$40,35 \pm 0,72^a$	$40,48 \pm 4,34^a$
Borra U 1	$2,11 \pm 0,97^{de}$	$3,77 \pm 1,73^g$	$6,96 \pm 0,57^e$
Borra U 2	$18,61 \pm 1,69^b$	$35,99 \pm 1,75^b$	$18,60 \pm 1,62^c$
Borra U 3	$14,63 \pm 1,44^c$	$30,00 \pm 1,54^d$	$33,49 \pm 1,29^b$
Borra U 4	$4,66 \pm 1,50^d$	$10,32 \pm 2,03^f$	$14,52 \pm 0,65^d$
Borra U 5	$27,07 \pm 2,83^a$	$41,50 \pm 0,34^a$	$42,16 \pm 3,58^a$

LEGENDA: S – amostra “seca”; U – amostra “*in natura*”. Os números estão relacionados ao solvente utilizado: 1- 100% água, 2 – 100% etanol; 3 – 50% água + 50% de etanol; 4 – 75% água + 25% etanol; 5 – 25% água + 75% etanol. Diferentes letras na mesma coluna representam resultados diferentes ($p < 0,01$) de acordo com o teste de comparação múltipla de Tukey.

Os valores mais baixos foram obtidos ao utilizar 100% de água como solvente, como também foi constatado durante a caracterização dos compostos bioativos (TPC e TFC).

Andrade (2022) variou as concentrações de etanol e água durante a extração por ultrassom dos compostos bioativos da borra de café arábica. Os resultados para DPPH variaram de 5,61 a 196,29 μmol de TE/g de amostra seca, para ABTS de 34,70 a 616,93 μmol de TE/g de amostra seca e para o FRAP de 49,28 a 620,24 μmol de TE/g de amostra seca. Os valores da capacidade antioxidante *in vitro* da borra de café obtidos no presente artigo foram inferiores aos apresentados por Andrade (2022) para as amostras extraídas com 100% de água e etanol 25% em todos os três métodos, incluindo o método ABTS. Os extratos obtidos com etanol 100%, etanol 50% e etanol 75% apresentaram valores próximos aos relatados por esses autores.

Silva et al. (2021) investigaram diferentes métodos de extração (ultrassom, banho-maria) em amostras “*in natura*” e secas de borra de café arábica, usando etanol, água e uma mistura dos dois (1:1) como solventes. Constataram que os valores das amostras “*in natura*” para FRAP, extraídos pelo método de banho-maria, foram maiores do que os para as amostras secas. O maior valor foi encontrado no extrato obtido com a mistura de solventes (2639,4 μmol de TE/g de amostra seca). No caso do ultrassom, o valor mais alto para o FRAP ocorreu nas amostras secas que utilizaram apenas etanol como solvente (3136,4 μmol de TE/g de amostra seca). Esses valores foram maiores que os encontrados em outros trabalhos como o de Andrade (2022).

Estudos futuros podem ser realizados para comparar diferentes técnicas, conforme proposto por Silva et al. (2021), como ultrassom, banho-maria e ultraturrax, assim como avaliando os fatores como tempo e temperatura, além do solvente utilizado e da amostra, como foi verificado nesse trabalho.

4 CONCLUSÃO

Com base nas análises realizadas, observou-se pouca diferença entre as amostras seca e “*in natura*”. Além disso, foi possível verificar o etanol 75% seria a opção mais eficaz de solvente para a extração dos compostos bioativos presentes na borra de café, considerando os valores de capacidade antioxidante *in vitro*.

CHARACTERIZATION OF BIOACTIVE COMPOUNDS AND ANTIOXIDANT POTENTIAL OF SPENT COFFEE GROUNDS

ABSTRACT: Coffee is one of the most consumed beverages in the world, and, consequently, due to this large production, substantial amounts of waste are generated, with spent coffee grounds being one of the main byproducts of the process. It is known that they contain various bioactive compounds, such as phenolic compounds, amino acids, and minerals, which may have potential applications in diverse industry segments, such as pharmaceutical and cosmetics. Thus, this study aimed to characterize these bioactive compounds and the potential *in vitro* antioxidant capacity of spent coffee grounds. The sample was evaluated in two conditions (“dried” and “*in natura*”), and its extraction was performed using different solvents (water, ethanol, and binary mixtures of both in different proportions). The obtained extracts were analyzed for total phenolic and flavonoid content, as well as for *in vitro* antioxidant activity using DPPH, FRAP, and ABTS methods through spectrophotometry. The results indicate that the samples “dried” or “*in natura*” showed similarities, not influencing the outcomes. The solvent responsible for the highest values of bioactive compounds and *in vitro* antioxidant capacity, in practically all analyzes, was ethanol 75%, considered the best solvent for future application studies in the food or cosmetic industries.

Keywords: Waste; Potential utilization; Extraction; *Coffea sp.*; Application.

REFERÊNCIAS

- ABICS, Associação Brasileira das indústrias de café solúvel. **Manual de café solúvel para baristas: técnicas de processos**. 2021. Disponível em: <http://consorciopesquisacafe.com.br/arquivos/consorcio/consumo/ABICS_m anual_cafe_soluvel_tecnicas_de_processos.pdf>. Acesso em: 07 dez. 2022.
- ANDRADE, S. de F. **Potencial bioativo de extratos obtidos a partir do resíduo industrial do café torrado utilizando a técnica de ultrassom assistida**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2022.
- ANDRADE, K. S. et al. Supercritical fluid extraction from spent coffee grounds and coffee husks: Antioxidant activity and effect of operational variables on extract composition. **Talanta**, v. 88, p. 544-552, 2012.

- BALZANO, M. et al. Spent espresso coffee grounds as a source of anti-proliferative and antioxidant compounds. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 59, p. 102254, 2020.
- BENZIE, I. F.F.; STRAIN, J. J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": the FRAP assay. **Analytical biochemistry**, v. 239, n. 1, p. 70-76, 1996.
- BONDAM, A. F. et al. Phenolic compounds from coffee by-products: Extraction and application in the food and pharmaceutical industries. **Trends in Food Science & Technology**, 2022.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of free-radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT-Food Science and Technology**, 28, 25-30, 1995.
- CONAB. **Comparativo de área em produção, produtividade e produção de café – Safras 2019 e 2020**. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/component/k2/item/download/30366_62ebb278db77448de4e4a307af46f3b9>. Acesso em: 07 dez. 2022.
- DE SOUZA, P. G. et al. Natural Extracts from Eugenia brasiliensis Lam Leaves to Improve the Shelf-Life of Fresh Tomatoes. **Waste and Biomass Valorization**, p. 1-12, 2022.
- JANISSEN, B.; HUYNH, T. Chemical composition and value-adding applications of coffee industry by-products: A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 128, p. 110-117, 2018.
- LÓPEZ-LINARES, J. C. et al. A biorefinery approach for the valorization of spent coffee grounds to produce antioxidant compounds and biobutanol. **Biomass and Bioenergy**, v. 147, p. 106026, 2021.
- MOUSTAFA, H. et al. Utilization of torrefied coffee grounds as reinforcing agent to produce high-quality biodegradable PBAT composites for food packaging applications. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 2, p. 1906-1916, 2017.
- RAMÓN-GONÇALVES, M. et al. Extraction, identification and quantification of polyphenols from spent coffee grounds by chromatographic methods and chemometric analyses. **Waste Management**, v. 96, p. 15-24, 2019.
- RE, R. et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free radical biology and medicine**, v. 26, n. 9-10, p. 1231-1237, 1999.
- SANTOS, A. L.. **Recuperação de compostos bioativos do resíduo do processamento do café (silverskin): otimização do processo de**

extração; caracterização química, capacidade antioxidante e toxicidade dos extratos. 2018. 136 f. Tese (Doutorado em Química) – Setor de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

SILVA, M. D.O. et al. Obtaining Bioactive Compounds from the Coffee Husk (*Coffea arabica* L.) Using Different Extraction Methods. **Molecules**. p. 26 – 46, 2021.

SILVA, M. I de A.; PASQUIM, T. B. S., **ACOFFEE – Industria de café Solúvel.** TCC (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2018.

SINGLETON, V. L.; ROSSI JR., J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic–phosphotungstic acid reagent. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, p. 144–158, 1965.

ZHISHEN, J.; MENGEHENG, T.; JIANMING, W. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. **Food Chemistry**, v. 64, p. 555–559, 1999.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Federal do Paraná (UFPR) pelo suporte técnico e o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pelo suporte financeiro concedido, por meio do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (PIBITI) e do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC).