EXTRAÇÃO SUSTENTÁVEL DE ÁCIDO 5-CAFEOILQUÍNICO A PARTIR DE CAFÉ VERDE UTILIZANDO NOVOS SOLVENTES PARA O DESENVOLVIMENTO DE INGREDIENTE FUNCIONAL

Palavras-Chave: ULTRASSOM DE ALTA INTENSIDADE, COSMO-RS, COMPOSTOS FENÓLICOS.

Autores(as):

ANNA GIULIA CORREIA MENINO, FCA – UNICAMP,
ÉRICA KAORI MATSUSAKA IJICHI, FCA-UNICAMP,
DR. FELIPE SANCHEZ BRAGAGNOLO, FCA-UNICAMP,
Drª. MONIQUE MARTINS STRIEDER (Coorientadora), FCA-UNICAMP
Prof. Dr. MAURÍCIO ARIEL ROSTAGNO (Orientador), FCA-UNICAMP

INTRODUÇÃO:

O ácido 5-cafeoilquínico (5-CQA) é um dos compostos fenólicos mais abundantes em matrizes vegetais, sendo o café sua principal fonte de consumo direto. Este composto possui efeitos benéficos reconhecidos à saúde, como por exemplo, a redução do risco de doenças neurodegenerativas e a regulação do metabolismo (Lu, et al., 2020). Além de suas propriedades funcionais, a presença de extratos de café contendo 5-CQA contribui para o enriquecimento das características sensoriais dos alimentos, agregando valor ao produto final. Dessa forma, o desenvolvimento de produtos enriquecidos com extratos de café contendo este composto fenólico torna-se uma estratégia promissora para potencializar seus efeitos benéficos. Além disso, é importante destacar que a maior concentração desse composto é encontrada no café verde, antes do processo de torrefação, uma vez que a torra promove a degradação térmica parcial do seu conteúdo.

A obtenção de extratos de café pode ser realizada através de diferentes métodos empregando distintos solventes, sendo que as misturas de água e etanol tem se demonstrado mais eficientes para a extração de 5-CQA (Strieder, et al., 2023). No entanto, ao utilizar misturas hidroetanólicas etapas adicionais são necessárias antes da aplicação do extrato para remoção do solvente. Nesse sentido, a utilização de solventes eutéticos pode ser uma vantagem quando formulados com componentes alimentícios com alta seletividade para o 5-CQA, pois o extrato juntamente com o solvente pode ser aplicado diretamente em formulações alimentícias. Assim, o uso de ferramentas *in silico* para desenvolvimento e seleção de solventes é essencial. O COnductor-like Screening MOdel for Realistic Solvents (COSMO-RS) é uma ferramenta usada para a predição de propriedades termo físicas de misturas, derivando suas informações de cálculos mecânicos quânticos. Ela tem se demonstrado eficiente para predição de misturas eutéticas visando a extração de um composto alvo (Strieder et al., 2024).

Por outro lado, as técnicas de extração que vem sendo estudadas para obtenção de extratos a partir do café são agitação, Soxhlet, ultrassom, microondas, e fluidos pressurizados (Bondam et al., 2022). Dentre essas, a de ultrassom de alta intensidade (HIUS) vem se destacando por permitir altos rendimentos de extração em curtos tempos de processo e é mais fácil de ser operada com solventes mais viscosos, como é o caso dos solventes eutéticos. A tecnologia HIUS é caracterizada pela aplicação de energia acústica em meios líquidos em frequências acima de 20 kHz e altas intensidades acústicas (> 1 W/cm^2) (Mason, et al., 1996). Essa energia promove o fenômeno da cavitação acústica, que consiste na compressão e descompressão simultâneas do meio devido à subsequente formação e eclosão de microbolhas. Este fenômeno favorece a extração de compostos bioativos, pois produz fissuras e poros nas estruturas físicas das matrizes vegetais, além de promover aumento da temperatura do meio extrator (Knorr, et al., 2004). Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é a extração de 5-CQA a partir de café arábica verde visando à obtenção de extratos que possam ser aplicados diretamente em produtos alimentícios, sem a necessidade de etapas de separação adicionais.

METODOLOGIA:

2.1 Materiais

Café arábica verde foi adquirido em um comércio local de Limeira-SP e, em seguida, submetido à moagem. Após a moagem, o material foi peneirado utilizando peneiras do tipo Tyler, sendo as frações retidas nas malhas de 180 µm, 300 µm e 500 µm misturadas e empregadas neste estudo.

2.2 Seleção do solvente

A escolha dos componentes utilizados para alimentar o COSMO-RS baseou-se na seleção de compostos com potencial aplicação em alimentos. Esses compostos foram selecionados das bases de dados apresentadas nos estudos de Omar, et al. (2023) e Bragagnolo, et al. (2024) os quais reúnem potenciais compostos naturais para a formulação de solventes eutéticos. As combinações de cada composto foram escolhidas com base nos valores do coeficiente de atividade de diluição infinita ($\ln \gamma^{\infty}$) em relação ao 5-CQA, (menores valores indicam maior solubilidade para o 5-CQA).

2.3 Preparo do solvente

A mistura sugerida por COMO-RS que apresentou baixo $\ln \gamma^{\infty}$ em relação ao 5-CQA foi formulada na relação molar de 1:1:1 adicionada de 10% água (em base mássica). Após pesada, a mistura foi homogeneizada sob aquecimento ~80 °C até a formação de uma mistura translucida.

2.4 Extração

A HIUS extração do 5-CQA a partir de café verde foi realizada utilizando ultrassom do tipo sonda de 20 kHz (Ultronique, São Paulo, Brazil). A relação de solvente/massa de material (S/F) foi de 10, ou seja,

foram utilizados 3 g de café verde moído para 30 g de solvente. O solvente foi pesado em um tubo Falcon de 50 mL e aquecido em banho-maria até atingir a temperatura de extração (50 °C). Após alcançar os 50 °C, o café moído foi adicionado ao tubo e acoplado no sistema de extração por HIUS. A potência nominal de 400 W do HIUS foi mantida em todas as extrações e foram avaliados o tempo de extração (0,4 – 4,6 min) e a proporção de água adicionada ao solvente formulado (10 – 57%) por meio de um delineamento composto central rotacional (DCCR). Após a extração, a temperatura do sistema foi medida e 10 g de água foram adicionados a mistura para favorecer a filtração para separação do material sólido. Assim, essa mistura foi filtrada empregando papel filtro e logo foi diluída e preparada para análise de 5-CQA.

2.5 Identificação e quantificação do 5-CQA

O método para identificação e quantificação de 5-CQA nos extratos de café seguiu o protocolo descrito por Strieder, et al. (2024) por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Arranjo de Diodos (HPLC-PDA). A identificação do composto foi realizada comparando seu tempo de retenção e espectros UV-vis com seu padrão de referência e a quantificação empregando uma curva padrão (0,5 a 200 ppm).

2.6 Análise estatística

A extração dos compostos fenólicos do café foi avaliada através de um DCCR, apresentado na Tabela 1, incluindo quatro pontos axiais e cinco pontos centrais, totalizando treze ensaios. Os dados foram analisados usando o Minitab 18® software com nível de confiança de 90% ($p \leq 0,1$).

Tabela 1. Delineamento composto central rotacional (DCCR).

Número do ensaio	Porcentagem de água (%)	Tempo (min)
1	0 (34)	0 (2,5)
2	0 (34)	0 (2,5)
3	+ 1 (50)	-1 (1,0)
4	0 (34)	-1,41 (0,4)
5	- 1 (17)	-1 (1,0)
6	- 1,41	0 (2,5)
7	0 (34)	0 (2,5)
8	0 (34)	0 (2,5)
9	0 (34)	0 (2,5)
10	0 (34)	+ 1,41 (4,7)
11	- 1 (17)	+ 1 (4,0)
12	+ 1 (50)	+ 1 (4,0)
13	+ 1,41 (57)	0 (2,5)

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

3.1 Identificação do 5-CQA

Através da análise de HPLC-PDA foi possível identificar o 5-CQA e outros dois compostos previamente identificados: ácido 3-cafeoilquínico (3-CQA) e ácido 3-O-feruloil-D-quínico ou ácido 4-O-feruloil-D-quínico (FQA) foram quantificados (Strieder et al., 2024).

3.2 Rendimento de extração

A Figura 1 apresenta os resultados obtidos quanto ao efeito da porcentagem de água no solvente e o tempo de extração no rendimento de extração do (A) 3-QCA, (B) 5-CQA e (C) FQA e (D) na temperatura final do processo de extração.

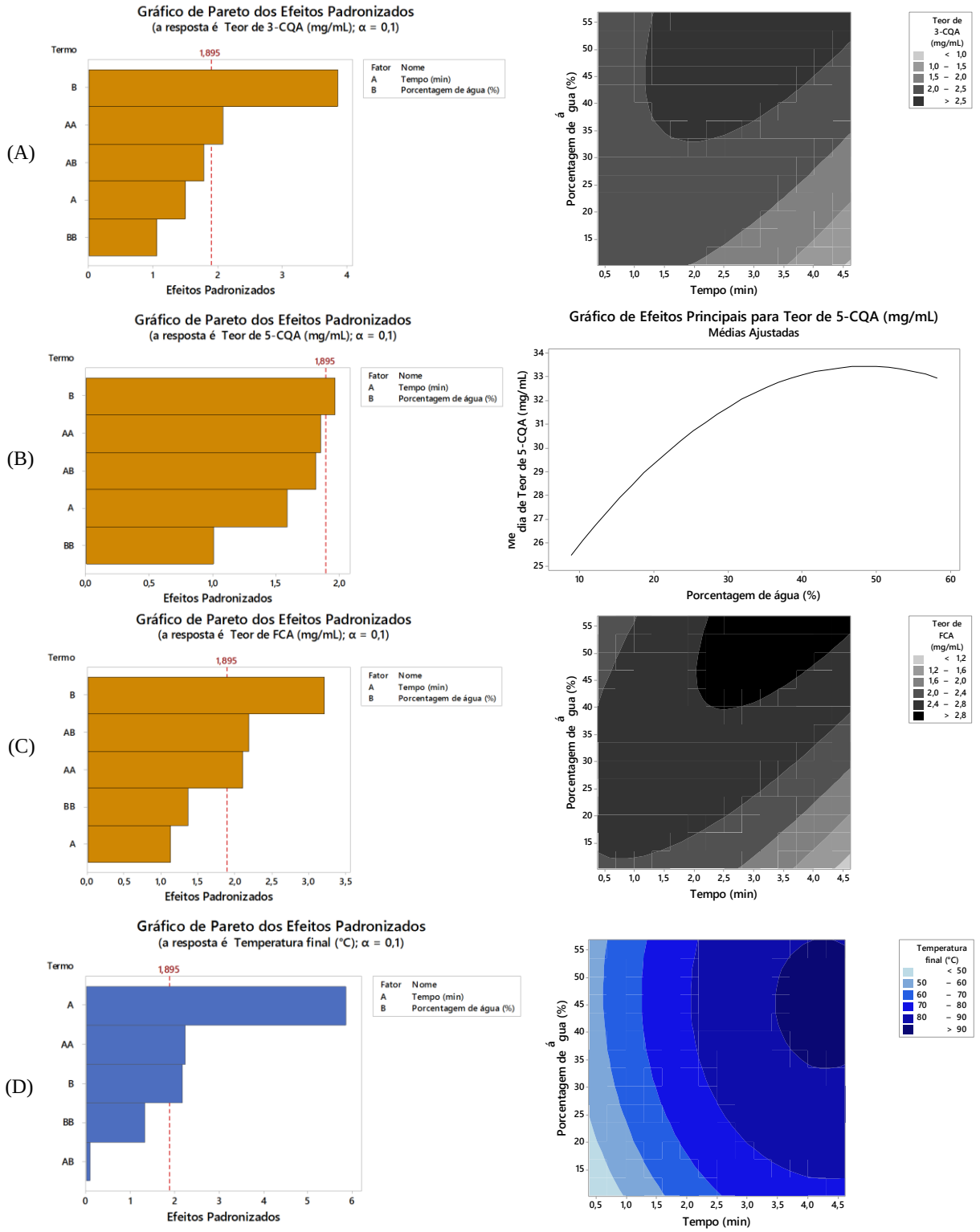

Figura 1 – Gráficos de Pareto e superfícies de contorno demonstrando os efeitos da porcentagem de água no solvente e tempo de HIUS extração no rendimento de (A) 3-CQA, (B) 5-CQA e (C) FQA e na (D) temperatura final do processo.

A porcentagem de água no solvente foi o fator que mais afetou o rendimento de extração de todos os compostos, indicando que uma maior porcentagem (57%) favoreceu a extração. A Figura 1D também indica que os processos realizados com maiores porcentagens de água no solvente apresentaram uma maior temperatura final no processo, indicando que a temperatura gerada pela aplicação de energia acústica pode ter favorecido a transferência de massa e consequentemente a extração dos compostos. O tempo de extração teve um efeito significativo ($p < 0,1$) quadrático na extração de 3-QCA (Figura 1A) e FQA (Figura 1C), indicando que um tempo intermediário de extração (entre 0,4 e 4,6) favoreceu a extração desses compostos. Isso pode ter ocorrido porque o aumento do tempo de extração aumenta a temperatura final da extração até ~90 °C o que pode ter promovido a degradação térmica dos compostos (Figura 1D). Nesse sentido, visando maximizar o rendimento de todos os compostos, determinou-se a condição ótima de 57% de água no solvente e de 3,25 min de extração. Os próximos experimentos envolverão a validação do resultado otimizado, comparando o rendimento de extração obtido no ponto otimizado com o obtido pela utilização de solventes convencionais. Além disso, posteriormente o extrato será avaliado quando a sua estabilidade em produto alimentício.

CONCLUSÕES:

O atual projeto demonstrou uma abordagem promissora e sustentável para a obtenção de 5-CQA a partir de café arábico verde, utilizando um novo solvente natural de grau alimentício. A metodologia empregou o software COSMO-RS para a formulação do solvente, validando seu potencial para o desenvolvimento de ingredientes funcionais. A porcentagem de água no solvente teve um papel crucial na extração de 5-CQA, sendo que solventes com maior teor de água apresentaram resultados significativamente superior. Em contrapartida, a otimização do tempo de extração revelou um ponto de máxima eficiência em 3,25 min. O prolongamento do tempo além desse ponto não resultou em ganhos, mas sim em um aumento da temperatura que pode ter induzido a degradação dos compostos bioativos, caracterizando um comportamento parabólico para o rendimento.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a FAPESP (#2021/12264-9, #2022/10469-5) pelo financiamento da pesquisa.

BIBLIOGRAFIA

Bondam, A. L., et al. Phenolic compounds from coffee by-products: Extraction and application in the food and pharmaceutical industries. Trends in Food Science & Technology, (2022) 123, 172-186.

Bragagnolo, F. S., et al. Revisiting natural deep eutectic solvents (NADES) as extraction media and ready-to-use purposes. TrAC Trends in Analytical Chemistry, (2024) 175, 117726.

Omar, K. A., and Sadeghi, R. Database of deep eutectic solvents and their physical properties: A review. Journal of Molecular Liquids, (2023) 384, 121899.

Strieder M. M., et al. The impact of using an expansion gas with high-intensity ultrasound on the pressurized liquid extraction of bioactive compounds from an industrial coffee solid residue. Innovative Food Science and Emerging Technologies (2024), 92, 103575. (https://doi.org/10.1016/j.ifset.2024.103575).