

**Mestrado Integrado em Engenharia Química**

***Desenvolvimento de soluções têxteis valorizadas  
pela utilização de subprodutos da indústria do  
café***

**Dissertação de Mestrado**

de

**Ana Margarida Cunha Gomes Costa Ferreira**

**Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação**

realizado em

**CeNTI- Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes**



**Orientador na FEUP: Doutor Fernando Pereira**

**Orientador na CeNTI: Mestre Ana Cardoso**



**Departamento de Engenharia Química**

**Julho de 2018**

## Agradecimentos

Ao longo desta jornada foram várias as pessoas que me apoiaram e contribuíram para a concretização do presente projeto.

Um agradecimento ao Doutor Fernando Pereira, meu orientador da FEUP, pelo acompanhamento e sugestões dadas no decurso do projeto, que em muito contribuíram para o seu desenvolvimento.

Gostaria de agradecer à Mestre Ana Cardoso, minha orientadora do CeNTI, pelo seu apoio e dedicação demonstrado ao longo desta jornada.

Agradeço a todas as pessoas do CeNTI, contudo não poderia deixar de expressar o meu sincero agradecimento à Ana Magalhães e à Catarina Costa, por todo o apoio, dedicação e amizade demonstrados ao longo deste projeto, seria impossível a concretização desta dissertação sem a vossa ajuda.

Um agradecimento à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e mais concretamente, ao Departamento de Engenharia Química, pela oportunidade que me concedeu para a realizar a dissertação em ambiente empresarial.

Este trabalho teve o apoio do Laboratório Associado LSRE-LCM - Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984 - financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P.

Agradeço à minha família, Eduardo e todos os meus amigos e colegas de estágio pelo apoio e compreensão em certos momentos difíceis durante o percurso académico.

Obrigada a todos!



## Resumo

Este projeto teve por objetivo principal aferir do potencial de valorização de compostos obtidos a partir de borras de café (ou *spent coffee grounds*, SCG), subproduto da indústria de café, em aplicações têxteis. Este subproduto está amplamente presente no dia a dia de todos nós, uma vez que o café é uma das bebidas mais apreciadas em todo o mundo.

O estudo baseou-se numa dupla valorização, em que numa primeira fase se realizou a extração dos compostos antioxidantes (sobrenadante), pelo processo de autohidrólise. O extrato resultante da autohidrólise foi utilizado numa segunda fase, para a produção de carvões, para a adsorção de odores indesejáveis.

A primeira valorização foi estudada adotando um planeamento fatorial completo para estudar a influência de três variáveis, designadamente a temperatura de extração, a razão água (L)/borras de café (S) e o tempo de extração, na atividade antioxidante dos compostos resultantes do processo de extração. A temperatura de extração e a razão L/S parece ter desempenhado um papel importante na extração dos compostos com propriedades antioxidantes. As condições ótimas de extração obtidas - temperatura de 190 °C, razão L/S de 10 mL/g e tempo de 30 min - resultaram numa percentagem de inibição do radical ABTS (ou atividade antioxidante) de  $83 \pm 5$  %. Por conseguinte, procedeu-se à coloração de têxteis com a fração de compostos obtida, em que foi notória a influência positiva do poder antioxidante da solução na fixação da cor ao têxtil (avaliada em termos da exposição à luz solar).

A segunda valorização consistiu na produção de carvões, ocorrendo por ativação química (Q) às temperaturas de 550, 650 e 750 °C e ativação física (F) a 750 °C. Determinaram-se as isotérmicas B.E.T com o intuito de caracterizar os carvões, tendo-se obtido as seguintes áreas BET ( $S_{BET}$ ): 508, 745, 1061 e 264 m<sup>2</sup>/g respetivamente. Com vista à aplicação têxtil, procedeu-se à avaliação das amostras de carvão obtidas em termos da sua capacidade de retenção de odores relativamente ao 2-nonenal (marcador do odor corporal), por GC-FID segundo um procedimento adaptado da norma ISO 17299-3: 2014, tendo-se obtido percentagens de redução de odor superiores para a ativação química relativamente à ativação física, o que é concordante com os valores de área superficial obtidos.

A dupla valorização da borra de café proposta neste projeto permitiu obter compostos com atividade antioxidante e carvões ativados, com potencial de valorização em aplicações têxteis, numa perspetiva de simbiose industrial.

**Palavras Chave (Tema):** Borras de café, Valorização, Têxteis Funcionais, Atividade antioxidante, Carvão ativado, Adsorção de odores indesejáveis



## Abstract

The aim of the project was to determine the valorisation potential of compounds obtained from spent coffee grounds (SCG), a by-product of the coffee industry, in textile applications. This by-product is widely present in our everyday lives since coffee is one of the most appreciated beverages in the world.

Foremost, the study consisted of a double recovery, in which in the first step were extracted antioxidant compounds (supernatant) by the autohydrolysis process. The resulting extract was then used in a second step of the process, the coal production for undesirable odours adsorption.

For the first valorisation was implemented a complete factorial planning to study the influence of three variables, namely extraction temperature, water (L) / coffee grounds (S) ratio and extraction time, on the antioxidant activity of the compounds that resulted of the extraction process. The extraction temperature and the L / S ratio evinced an important role in the extraction of compounds with antioxidant properties. The optimum extraction conditions - temperature of 190 ° C, L / S ratio of 10 mL / g and time of 30 min - resulted in a percentage inhibition of the ABTS (or antioxidant activity) radical of  $83 \pm 5\%$ . Therefore, the textile colouring was made with the supernatant, in which was notorious the positive influence of the solution antioxidant power for textile colour fixation (evaluated in terms of the exposure to sunlight).

The second valorisation consisted of the production of activated carbon, through chemical activation (Q) at 550, 650 and 750 °C and physical activation (F) at 750 °C. In order to characterize the coals, were determined the N<sub>2</sub> isotherms at -196 °C, obtaining the following specific superficial areas ( $S_{BET}$ ): 508, 745, 1061 and 264 m<sup>2</sup>/g respectively. Afterwards, the viability of textile application of activated carbons samples was evaluated in terms of their odour-retaining capacity against 2-nonenal (body odour marker) by GC-FID according to a procedure adapted from ISO 17299- 3: 2014, in which higher percentages of odour reduction were obtained for the chemical activation samples when compared to physical activation samples, corroborating with the obtained surface area values.

Lastly, the coffee grounds double valorisation proposed in this project allowed to obtain compounds with antioxidant activity and activated carbon, which has valorisation potential for textile applications, in a perspective of industrial symbiosis.

**Key words:** Spent Coffee Ground, Valorisation, Funcional textiles, Antioxidant activity, Activated carbon, Undesirable odors adsorption.



## Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

*Assinar e datar*

---



# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto .....	1
1.2	Apresentação da Empresa .....	1
1.3	Contributos do Trabalho.....	2
1.4	Organização da Tese .....	2
<b>2</b>	<b>Contexto e Estado da Arte .....</b>	<b>4</b>
2.1	História e economia da Indústria do café .....	4
2.2	Da baga de café ao resíduo.....	4
2.3	Potencial de valorização das borras de café.....	6
2.3.1	Extração de compostos antioxidantes.....	7
2.3.2	Produção de carvões ativados .....	9
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos .....</b>	<b>11</b>
3.1	Preparação das borras de café .....	11
3.2	Extração de compostos antioxidantes .....	11
3.2.1	Planeamento experimental.....	12
3.3	Caraterização da fração contendo compostos antioxidantes .....	13
3.3.1	Determinação da atividade antioxidante (ABTS) .....	13
3.3.2	Deteção de Açúcares Redutores (DNS) .....	14
3.3.3	Determinação do Carbono Orgânico Total (TOC).....	16
3.3.4	Determinação do tamanho médio das partículas.....	16
3.4	Aplicação têxtil de compostos antioxidantes .....	16
3.4.1	Avaliação da solidez da cor à exposição solar .....	17
3.5	Produção de Carvões Ativados .....	17
3.5.1	Caraterização dos grupos químicos funcionais.....	18
3.5.2	Caracterização térmica das borras de café .....	18
3.5.3	Produção de carvões ativados por ativação química .....	19
3.5.4	Produção de carvões ativados por ativação física.....	19

---

<b>3.6</b>	<b>Caracterização de Carvões</b> .....	<b>20</b>
3.6.1	Determinação do rendimento.....	20
3.6.2	Análise da <i>isotérmica de adsorção de N<sub>2</sub></i> .....	20
3.6.3	Determinação das propriedades desodorantes .....	20
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b> .....	<b>22</b>
<b>4.1</b>	<b>Extração de compostos antioxidantes</b> .....	<b>22</b>
4.1.1	Planeamento experimental.....	22
<b>4.2</b>	<b>Caracterização da fração contendo compostos antioxidantes</b> .....	<b>23</b>
4.2.1	Determinação da atividade antioxidante (ABTS) .....	23
4.2.2	Deteção de Açúcares Redutores (DNS) .....	26
4.2.3	Determinação do carbono orgânico total (TOC) .....	27
4.2.4	Avaliação da influência das variáveis no processo de extração por autohidrólise .....	30
<b>4.3</b>	<b>Aplicação têxtil de compostos antioxidantes</b> .....	<b>34</b>
<b>4.4</b>	<b>Produção de Carvões Ativados</b> .....	<b>35</b>
4.4.1	Caracterização dos grupos químicos funcionais .....	35
4.4.2	Caracterização térmica das borras de café .....	36
4.4.3	Determinação do carbono fixo.....	37
4.4.4	Produção de carvões ativados por ativação química e física.....	39
4.4.5	Análise Isotérmica de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a 196 °C.....	39
4.4.6	Determinação das propriedades desodorantes .....	40
<b>5</b>	<b>Conclusões</b> .....	<b>42</b>
<b>6</b>	<b>Avaliação do trabalho realizado</b> .....	<b>45</b>
6.1	Objetivos Realizados .....	45
6.2	Outros Trabalhos Realizados.....	45
6.3	Limitações e Trabalho Futuro .....	45
6.4	Apreciação Final .....	46
<b>7</b>	<b>Referências</b> .....	<b>47</b>
Anexo 1	Composição química das SCG .....	49
Anexo 2	Método espectrofotométrico com ABTS.....	50

---

<b>Anexo 3</b>	<b>Dispersão dinâmica da luz (DLS) .....</b>	<b>52</b>
<b>Anexo 4</b>	<b>Método espectrofotométrico com DNS .....</b>	<b>53</b>
<b>Anexo 5</b>	<b>Validação do modelo obtido pela ferramenta estatística <i>Design Of Experiments</i></b> <b>55</b>	
<b>Anexo 6</b>	<b>Análise termogravimétrica (TGA) .....</b>	<b>57</b>
<b>Anexo 7</b>	<b>Análise por cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama (GC- FID)</b>	<b>61</b>



## Lista de Figuras

<i>Figura 1. Estrutura da baga de café [5].</i>	4
<i>Figura 2. Reator (e banho de óleo) usado no processo de extração por autohidrólise dos compostos antioxidantes a partir da borra de café.</i>	11
<i>Figura 3. Evolução do radical ABTS quando adicionado a um composto antioxidante.</i>	13
<i>Figura 4 - Reação do DNS na presença de açúcares redutores.</i>	15
<i>Figura 5. Resultados obtidos pelo método de ABTS: %inibição do radical para cada amostra.</i>	24
<i>Figura 6. Comparação dos resultados do método espectrofotométrico com ABTS aplicado às BR e BS.</i>	25
<i>Figura 7. Determinação do tamanho das partículas em suspensão por DLS.</i>	26
<i>Figura 8. Relação entre % Inibição e a concentração de açúcares redutores.</i>	27
<i>Figura 9. Relação entre % Inibição do radical e o TOC.</i>	28
<i>Figura 10. Relação entre % Inibição do radical ABTS e os valores de TOC e a concentração de açúcares redutores, determinadas pelo método espectrofotométrico com DNS.</i>	29
<i>Figura 11. Gráfico de Pareto: efeito dos fatores estudados na % inibição.</i>	31
<i>Figura 12. Superfície de resposta para o efeito da Temperatura e Razão L/S na % Inibição.</i>	33
<i>Figura 13. Representação da região ótima de operação para % Inibição superior a 80 % e ponto ótimo selecionado.</i>	33
<i>Figura 14. Amostras sujeitas a coloração e exposição á luz solar, com fração de compostos antioxidantes extraídos da borra de café.</i>	34
<i>Figura 15. Espectros FTIR-ATR das amostras BS e BR.</i>	36
<i>Figura 16. Termogramas das amostras BRKOH 1:1, BR e BS.</i>	38
<i>Figura 17. Isotérmicas de adsorção obtidas para os carvões produzidos e com ativação química (A a C) e física (D).</i>	40
<i>Figura 18. Comparação da % Redução do composto odorífero para as amostras de carvão produzidos e com ativação física (D) e química (A e C).</i>	41
<i>Figura 19. Curva de calibração do marcador Glucose.</i>	53
<i>Figura 20. Gráfico Box Cox resultante da análise do planeamento fatorial.</i>	55
<i>Figura 21. Distribuição normal dos resíduos.</i>	55
<i>Figura 22. Distribuição dos resíduos internos versus ordem de execução do ensaio.</i>	56
<i>Figura 23. Distribuição dos resíduos externos versus ordem de execução do ensaio.</i>	56
<i>Figura 24. Curva de TGA e respetiva derivada para amostra BS.</i>	57

*Figura 25. Curva de TGA e respetiva derivada para amostra BSKOH 4:1. .... 57*

*Figura 26. Curva de TGA e respetiva derivada para amostra BSKOH 1:1. .... 58*

*Figura 27. Curva de TGA e respetiva derivada para amostra BSKOH 1:4. .... 58*

*Figura 28. Curva de TGA e respetiva derivada para amostra BR. .... 59*

*Figura 29. Curva de TGA e respetiva derivada para amostra BRKOH 1:4. .... 59*

*Figura 30. Curva de TGA e respetiva derivada para amostra BRKOH 1:1. .... 60*

*Figura 31. Curva de TGA e respetiva derivada para amostra BRKOH 1:4. .... 60*

## Lista de Tabelas

<i>Tabela 1. Níveis dos fatores estudados no planejamento fatorial 2<sup>3</sup> .....</i>	<i>12</i>
<i>Tabela 2. Matriz dos ensaios de coloração.....</i>	<i>16</i>
<i>Tabela 3- Condições de coloração e lavagens de processo .....</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 4.Planeamento fatorial para processo de extração por autohidrólise .....</i>	<i>23</i>
<i>Tabela 5. Concentração de açúcares redutores, determinada com base na curva de calibração obtida para a Glucose .....</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 6. Valores obtidos pela análise TOC .....</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 8. Valores de % Inibição obtidos nas condições definidas pelo planejamento fatorial .....</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 9. Valores da estimativa dos coeficientes, dos erros padrão e do valor de p para a %inibição, segundo planejamento fatorial para o processo de extração de compostos antioxidantes.....</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 10. Análise de variância (ANOVA) do modelo representativo da % Inibição .....</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 11. Resultados da avaliação das propriedades de cor das amostras têxteis .....</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 12. Bandas espectrais de infravermelho (cm<sup>-1</sup>) para as amostras de BS e BR .....</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 13. Percentagem mássica residual (%MR) obtida para as amostras de BS e BR isoladamente ou impregnadas com KOH, em diferentes razões, resultante da análise TGA .....</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 14. Compilação dos resultados dos vários ensaios de produção de carvões .....</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 15. Características dos carvões obtidos pela análise da isotérmica BET.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 16. Composição química das SCG e CS, adaptado [7]. .....</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 17. Exemplo das leituras de absorvância da amostra 1 e da amostra de ABTS de controlo .....</i>	<i>50</i>
<i>Tabela 18. Resultado de absorvância corrigida, % inibição média e desvio padrão(<math>\sigma</math>) .....</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 19. % Inibição média e respetivo desvio padrão para amostras BS.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 20. Resultados obtidos para o tamanho das partículas de sobrenadante (e respetivo índice de polidispersão), para as diversas amostras .....</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 21. Resultados do método espectrofotométrico com DNS - absorvância e respetiva concentração de açúcares redutores .....</i>	<i>54</i>
<i>Tabela 22. Área dos picos obtidos para a primeira amostra - exemplo para cálculo .....</i>	<i>61</i>
<i>Tabela 23.Determinação da média, desvio padrão e erro associado ao calculo da %redução.....</i>	<i>61</i>
<i>Tabela 24. Valores de %Redução obtidos.....</i>	<i>62</i>

## Notação e Glossário

T	Temperatura	m <sup>2</sup>
	Razão L/S	mL/g
t	Tempo	min
Abs	Absorvância	u.a.
	Tamanho partículas (DLS)	nm
	DNS	mg/mL
	TOC	mg/L
	Massa CA	mg
S <sub>BET</sub>	Área superficial específica	m <sup>2</sup> /g
V <sub>μ</sub>	Volume microporos	cm <sup>3</sup> /g
S <sub>meso</sub>	Área mesoporos	m <sup>2</sup> /g
V <sub>T</sub>	Volume total de poros	cm <sup>3</sup> /g

### Letras gregas

σ	Desvio padrão
---	---------------

### Lista de Siglas

ABTS	2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfónico)
B.E.T.	<i>Brunauer, Emmett e Teller</i>
BR	Borras café sujeitas a Reator
BS	Borras café Sem reator
CA	Carvão Activado
CeNTI	Centro de Nanotecnologia Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes
CS	Coffee Silverskin
DLS	Dynamic Light Scattering
DNS	ácido 3,5-dinitrosalicílico
DOE	Design Of Experiments
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
FTIR - ATR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
GC - FID	Gas Chromatography - Flame Ionization Detector
LCM	Laboratório de Catálise e Materiais
OFAT	One Factor At Time
PDI	Polidispersividade
rpm	rotações por minuto
SCG	Spent Coffee Ground
TGA	Thermogravimetric Analyses



# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Este projeto teve por objetivo principal aferir o potencial de valorização de compostos obtidos a partir de borras de café (ou *spent coffee grounds*, SCG), subproduto da indústria de café, em aplicações têxteis. Este subproduto está amplamente presente no dia a dia de todos nós, uma vez que o café é uma das bebidas mais apreciadas em todo o mundo. Atualmente já são valorizadas por diversos sectores, como agrícola, alimentar e energético, tendo, contudo, características que são de interesse crescente para a indústria têxtil, como sendo as propriedades antioxidantes e o seu potencial de adsorção de odores indesejáveis.

Deste modo, estudaram-se os processos de valorização da borra de café mais eco-sustentáveis, com vista à obtenção dos compostos com as propriedades referidas. O estudo baseou-se numa dupla valorização, em que numa primeira fase se realizou a extração dos compostos antioxidantes (sobrenadante), pelo processo de autohidrólise. O extrato resultante da autohidrólise foi utilizado numa segunda fase, para a produção de carvões ativados, com vista à sua aplicação na adsorção de odores indesejáveis.

No decurso do projeto estudaram-se as condições processuais de autohidrólise mais promissoras para a obtenção dos compostos com atividade antioxidante, avaliada pelo método ABTS. Os compostos antioxidantes extraídos foram aplicados na coloração de tecidos, uma vez que são referidos na literatura como fixadores da cor (além de neste caso apresentarem uma cor apelativa).

Adicionalmente, testaram-se diversos procedimentos de produção de carvões activados, com vista à caracterização das suas propriedades de retenção de odores (especificamente, o 2-nonenal - marcador odorífero representativo do odor corporal), segundo o procedimento adaptado da norma usada na determinação destas propriedades em substratos têxteis (parte 3 da Norma ISO 17299: 2014).

As atividades desenvolvidas durante o projeto foram realizadas no Laboratório de Química do CeNTI e no Laboratório de Catálise e Materiais (LCM) do Laboratório Associado LSRE-LCM da FEUP.

## 1.2 Apresentação da Empresa

O CeNTI é um Instituto de Novas Tecnologias de orientação multissetorial, que desenvolve atividades de Investigação, Desenvolvimento Tecnológico, Inovação e Engenharia nos domínios dos materiais e sistemas inteligentes e funcionais. Distingue-se dos seus pares europeus por dominar a funcionalização e a *smartização* de substratos de capital importância para as indústrias relevantes em Portugal como têxteis, polímeros, couro, papel, vidro, cerâmica,

pedra natural, betão, cortiça, madeira, etc. O CeNTI dispõe de recursos humanos com formação avançada nas mais variadas áreas de conhecimento, das engenharias (química, polímeros, biológica, materiais, eletrónica, eletrotécnica, software, mecânica,...) e das ciências (química, matemática, física,...). A sua equipa de investigação dedica-se ao estudo e desenvolvimento de novos produtos nas áreas dos sistemas biológicos e materiais inteligentes, com enfoque na transferência de tecnologia e criação de produtos de valor acrescentado para o mercado. A missão e atividade do CeNTI tem-se destacado pelo dinamismo e apoio de proximidade aos setores industriais, tanto a nível nacional como internacional. Considera-se como clara mais-valia e ponto forte da abordagem do CeNTI a estes desafios tecnológicos e industriais a integração das novas tecnologias, materiais e soluções no ciclo produtivo das empresas, e/ou o desenvolvimento de novos processos e soluções de fabrico à escala semi-industrial e industrial de forma a viabilizar a integração de novas tecnologias no processo produtivo.

### **1.3 Contributos do Trabalho**

O presente projeto é um passo para a indústria do café na valorização dos resíduos inerentes à sua produção e ao seu consumo, dado que permite extrair compostos com propriedades apelativas para outras indústrias, numa perspetiva de simbiose industrial.

O estudo do potencial de valorização das borras de café é uma mais-valia para o CeNTI, uma vez que a partir de um resíduo tão abundante, foi possível extrair compostos, cujas propriedades são bastante requeridas para a indústria têxtil, para a qual o CeNTI desenvolve intensa atividade de investigação e desenvolvimento.

### **1.4 Organização da Tese**

A presente tese encontra-se dividida em 5 secções principais: Contexto e Estado de Arte, Materiais e Métodos, Resultados e Discussão, Conclusões e Avaliação do trabalho realizado.

No capítulo 2, referente ao Contexto e Estado de Arte, é contextualizada a história e economia da indústria do café, bem como a necessidade de explorar alternativas à valorização dos seus subprodutos. Sumariamente, é abordada a constituição e propriedades do café e dos seus resíduos (incluindo a borra de café), bem como diversas formas de valorização, incluindo a aplicação têxtil.

No capítulo 3 são descritos os diversos Materiais e Métodos utilizados ao longo da realização deste projeto, incluindo o método de extração dos compostos antioxidantes pela reação de auto hidrólise, a caracterização dos compostos extraídos, e a incorporação destes em têxteis, bem como o método de produção e ativação dos carvões ativados obtidos a partir da borra de café, e respetiva caracterização.

Os Resultados e Discussão, presentes no capítulo 4, permitem analisar e interpretar os resultados obtidos para os diversos métodos referenciados no capítulo anterior.

No capítulo 5 é apresentado um breve resumo de todo o trabalho realizado, bem como as conclusões.

Por fim, o capítulo 6 é uma apreciação global e final de todos os objetivos e conclusões, bem como propostas e melhorias futuras.

## 2 Contexto e Estado da Arte

### 2.1 História e economia da Indústria do café

A indústria mundial do café cresceu mais de 100 % entre 1950 e 1960 e, desde então, continua em expansão, embora a um ritmo mais lento. Atualmente, a produção mundial de café é liderada pela América do Sul, seguida de Ásia, América Central e África, correspondendo a 45 %, 30 %, 14 % e 11 % da produção total, respetivamente. O Brasil é líder há mais de 25 anos, sendo que dados mais recentes apontam para 52 milhões sacos de 60 kg, que representam 72 % da produção da América do Sul, equivalente a 32 % da produção mundial. A produção na Colômbia tem sofrido muita incerteza, pelo que no início do novo século foi destronada pelo Vietname, passando este a ser o 2º maior produtor mundial, correspondente a 18 % [1, 2].

Devido à instabilidade política, económica e ambiental que tem afetado diversos países em todo o mundo, era expectável uma diminuição na procura de café. Contudo, tal não se refletiu no volume total de exportações, mas apenas na origem do café, dado que passou a haver preferência pelo preço em detrimento da qualidade. Assim, todo o mercado de exportações corresponde a 49 milhões de sacos de 60 kg, dos quais 42 % têm origem no Brasil, seguido de 9 % da Indonésia, o 2º maior exportador [1, 2].

Por fim, são anualmente importados mais de 100 milhões de sacos de 60 kg de café, em que os principais destinos são a União Europeia e os Estados Unidos da América (USA) com 39 % e 24 % das importações, respetivamente. A janeiro de 2018, o custo das transações de café estavam avaliadas em 254,85 US cent/kg, fazendo desta indústria uma das mais importantes a nível económico no sector da alimentação [2-4].

### 2.2 Da baga de café ao resíduo

O café no estado em que é consumido diariamente em todo o mundo, já passou por diversos processos químicos, físicos e biológicos.

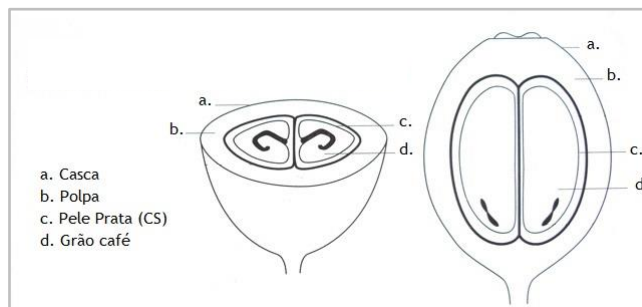


Figura 1. Estrutura da baga de café [5].

A estrutura de uma baga de café é constituída por dois grãos, cada um protegido por uma película, a pele de prata (ou *coffee silverskin*, CS), seguida de outras estruturas como a polpa e a casca (Figura 1). O processo de obtenção de café tem início quando são retirados os grãos do interior das bagas, que posteriormente passam por um processo de torra, cujas condições de operação como temperatura, tempo de contacto, pH, concentração inicial de grãos e tamanho da partícula irão afetar a composição e capacidade de adsorção do grão de café [6], bem como o cheiro do café que são propriedades determinantes na escolha deste produto. Por fim, os grãos são embalados ou triturados de acordo com o mercado a que se destinam [7].

Como consequência do vasto mercado da indústria do café, resultam elevadas quantidades de subprodutos como polpa/cascas, pele de prata (CS) e borras de café (SCG) [7]. As SCG e CS são os resíduos mais relevantes dado que são produzidos em grandes quantidades e representam um risco sério para o ambiente, devido à sua toxicidade para as plantas e microrganismos que habitam os solos, isto quando libertados de forma não controlada. A eliminação por incineração seria uma alternativa, mas demonstra ter um efeito negativo devido à emissão de CO<sub>2</sub> e outros gases [8].

Contudo, a pressão política e social que é imposta às empresas, em termos de minimização de geração de resíduos, resulta numa crescente preocupação e procura de alternativas, não só por questões ambientais, mas também económicas. O foco são as CS e SCG, pois possuem características apelativas a diversas aplicações e mercados, tornando pertinente a sua valorização, numa perspetiva de economia circular [7]. Assim, o estudo do seu potencial de valorização e a viabilização da sua aplicação a outras indústrias assume uma extrema importância, na procura de alternativas à sua deposição em aterros ou centros de compostagem, de modo a diminuir o impacto ambiental resultante da indústria do café [9].

As borras de café resultam maioritariamente do consumo de bebidas derivadas de café. Estas são obtidas após fazer passar água ou vapor, a elevadas temperaturas, pelo pó (partículas de pequenas dimensões obtidas no processo de trituração dos grãos de café). Este processo confere às SCG elevada percentagem de humidade (80 % a 85 %), elevada quantidade de matéria orgânica e elevado grau de acidez [6].

De toda a produção mundial resultam cerca de 6 milhões de toneladas de borras, isto é, 1 tonelada de grão não tostado gera 650 kg de SCG e por cada kg de café produzido resultam 2 kg de SCG húmidos [6].

As SCG apresentam na sua constituição compostos não solúveis presentes no café como celulose e polissacarídeos (13 % Glucose), lenhina (24 %), hemicelulose (40 %), proteína (18 %) e outros compostos [7]. Na Tabela 15 do Anexo 1, é notório que a concentração de açúcares nos SCG é superior à dos CS, estando a manose e galactose em maior abundância [1]. Devido a todas

as características, estes resíduos têm elevada capacidade antioxidante, bem como de adsorção, tornando um forte candidato a estudo e valorização [10].

## 2.3 Potencial de valorização das borras de café

As possíveis aplicações da borra de café enquanto resíduo incluem a produção de biocombustível e a fertilização de solos. As SCG têm um elevado poder calorífico (aproximadamente 5 000 kcal/kg), à semelhança de outros resíduos da indústria agrícola, e por isso podem ser utilizadas como combustível para o aquecimento de caldeiras industriais [1, 7]. Podem também ser reintegradas na cadeia alimentar através de ração para gado [11, 12], contudo apresenta limitações devido ao elevado teor de lenhina [1], podendo também ser utilizadas para se obter bebidas com aroma a café, através do processo de destilação [8].

Com o devido tratamento, podem-lhe ser atribuídas propriedades hidrofóbicas [13] e magnéticas [14], o que poderá ser de elevado interesse para aplicação e incorporação de têxteis.

Por outro lado, as borras são fonte de compostos fenólicos e polissacarídeos, com propriedades antioxidantes amplamente caracterizadas [15-17], podendo ser utilizados na produção de óleos, aditivos para plásticos [18] ou até mesmo em têxteis, sendo uma ótima alternativa à origem petrolífera.

A elevada capacidade de adsorção presente nas SCG está também a ser alvo de estudo para diversas finalidades, desde a remoção de compostos tóxicos de águas e solos, à aplicação em têxteis para a adsorção de odores indesejáveis. Neste caso, são geralmente realizados pré-tratamentos de natureza química para aumentar a área superficial ou porosidade das borras de café [6, 19, 20].

As soluções têxteis são baseadas na produção de um carvão a partir das borras, que de seguida é aplicado ao polímero sintético (poliéster) no processo de extrusão, tornando-se uma aplicação permanente, como é o caso dos tecidos da marca S.Café [21].

Tal como indicado anteriormente, as borras de café detêm propriedades antioxidantes e elevada capacidade de adsorção, pelo que se tornam bastante apelativas para a indústria têxtil, quer para soluções temporárias ou permanentes. Contudo, é necessário ter em consideração que estas propriedades estão relacionadas com características específicas das borras, obtidas de diferentes compostos:

- Propriedades antioxidantes estão relacionadas com a elevada concentração de polissacarídeos e flavonoides presentes, sendo obtidas através de processos de extração sólido-líquido [16, 17, 22]. Os compostos antioxidantes podem ser encapsulados para aplicações em têxteis cosméticos ou, alternativamente, explorados como auxiliares na fixação da cor em processos de coloração têxtil;

- Propriedades de adsorção de odores estão relacionadas com a produção de carvões ativados a partir da celulose e lenhina presentes com teores elevados nas borras de café. A elevada porosidade dos materiais produzidos permite a adsorção de diversos compostos, tornando possível a retenção de odores desagradáveis [23, 24].

### 2.3.1 Extração de compostos antioxidantes

A crescente procura por fontes alternativas mais seguras e naturais de compostos variados, tem levado as indústrias a explorarem plantas e resíduos biológicos como matéria-prima para extração dos referidos compostos. Assim, é possível evitar as consequências adversas que estão associadas aos compostos sintéticos, como os efeitos tóxicos ou cancerígenos [25].

Os grãos de café e os seus derivados são ricos em celulose, lenhina, polissacarídeos, flavonoides, e outros compostos, que têm como principal propriedade o elevado poder antioxidante. Fontes naturais deste tipo de compostos são atualmente alvo de intensa pesquisa devido aos seus efeitos benéficos para a saúde humana, uma vez que as propriedades antioxidantes permitem prevenir doenças crónicas, cardiovasculares e até mesmo, cancro. Neste sentido, surgiu o interesse em verificar se as SCG, derivadas dos grãos de café, também possuem tais propriedades [16, 17, 25].

Estudos recentes indicam que as SCG têm uma elevada capacidade antialérgica, anti-mutagénica e antioxidante, diretamente relacionada com a presença abundante de polissacarídeos, polifenóis, e compostos fenólicos como o ácido colagénico. Por sua vez, o ácido colagénico tem a capacidade de ser um hepatoprotector, anti-bacteriano, anti-viral e anti-inflamatório. As SCG são também ricas em flavonoides cujo poder antioxidante é bastante elevado. Por este motivo, as SCG são uma excelente fonte para a extração de compostos antioxidantes, podendo constituir uma alternativa viável às fontes sintéticas usadas pela indústria. Contudo, fica a ressalva que a capacidade antioxidante diminui após a extração, pelo que o café apresenta teores mais elevados de compostos antioxidantes do que as SCG [8, 17, 26].

A crescente procura por produtos que promovam o bem-estar e sejam capazes de melhorar a qualidade de vida dos seres humanos tem sido o foco de atenção e inovação em diversas áreas. O mercado dos têxteis relacionado com o cuidado pessoal tem mostrado claros sinais de crescimento. Este tipo de têxteis desempenham um papel ativo no bem-estar, conferindo funções estéticas, cosméticas ou médicas.

Vários princípios ativos podem ser incorporados em têxteis de forma a conferir propriedades antibacterianas, antioxidantes, anti-inflamatórias ou neutralização de odores [21, 27, 28].

Os compostos antioxidantes apresentam propriedades terapêuticas com potencial de aplicação em diversas áreas tais como a dos têxteis, a alimentar, a cosmética, a perfumaria, a

farmacêutica, a química, entre outras. Na área têxtil o composto antioxidante mais referenciado é a vitamina E (ou tocoferol) <sup>[29-31]</sup>, no entanto outros compostos, tais como ácido gálico, ácido cafeico (proveniente do café) e vitamina C também podem ser utilizados em aplicações têxteis <sup>[32]</sup>. Estes compostos são, geralmente, encapsulados em nano ou microcápsulas de natureza química diversa <sup>[33]</sup>.

Outra aplicação interessante dos compostos antioxidantes é na coloração de têxteis com extratos naturais, como auxiliar na fixação da cor durante as lavagens dos têxteis, bem como na promoção da solidez à luz <sup>[31, 34-36]</sup>.

### 2.3.1.1 Métodos de extração de compostos antioxidantes

A primeira etapa para a obtenção dos compostos antioxidantes é a sua extração a partir da fonte. O processo de extração destes compostos pode ser realizado através de diversos métodos: Extração sólido-líquido utilizando solventes orgânicos; Extração assistida por ultrassons; Extração com fluido supercrítico; Extração de alta pressão; Extração por pré-tratamento alcalino; Extração por reação de autohidrólise <sup>[17]</sup>.

A extração sólido-líquido é o método mais comum para a obtenção de compostos com atividade antioxidante provenientes de plantas, sendo utilizados solventes orgânicos como etanol, metanol e acetona. O método pode ser afetado por diversas variáveis, desde o solvente à própria concentração, razão de solvente/sólido, pH, etapas envolvidas no processo, temperatura, tempo de contacto e tamanho das partículas. No entanto, o solvente utilizado na extração é o que mais influencia a eficiência do processo. Segundo Meneses, o melhor solvente é a acetona uma vez que é barato e permite obter os melhores resultados, atividade antioxidante mais elevada, para o estudo efetuado. Por outro lado, Ballestros reivindica que o processo de extração foi mais eficiente utilizando metanol como solvente (orgânico), uma vez que é barato e tem um ponto de ebulição elevado <sup>[15, 16, 25]</sup>.

Contudo, e sendo o objetivo do projeto valorizar as SCG enquanto resíduo da indústria do café, a utilização de solventes orgânicos para valorizar os compostos antioxidantes seria um contrassenso, pelo facto destes solventes apresentarem problemas a nível ambiental e não serem compatíveis com algumas aplicações na indústria. Deste modo, no âmbito deste projeto recorreu-se a um método de extração mais eco sustentável - a extração por reação de autohidrólise referido na bibliografia. A grande vantagem deste método de extração sólido-líquido é usar apenas água, dispensando a utilização de qualquer tipo de solvente orgânico. A utilização de água torna a reação possível devido à libertação de grupos acetil que, quando em contacto com esta, geram um meio ácido, possibilitando a extração dos compostos desejados pela despolimerização da celulose e da hemicelulose <sup>[16, 22]</sup>.



### 2.3.2 Produção de carvões ativados

O carvão ativado (CA) consiste num material altamente poroso capaz de reter compostos químicos orgânicos à superfície e no interior dos seus poros. É produzido através da pirólise de materiais ricos em carbono, pelo que durante a sua pirólise na ausência de oxigénio, se forma um carbonizado que posteriormente é ativado, para maximizar as suas propriedades de adsorção de compostos [37].

O CA está presente em diversas áreas, como aplicações medicas/ nutracêuticas [38, 39], armazenamento de gases, eliminação de odores e partículas poluentes, separação de gases e catalisadores. São adsorventes muito eficientes devido à porosidade e área superficial elevadas, bem como reatividade superficial elevada [40].

Atualmente as principais fontes para a produção em larga escala de CA são resíduos de petróleo, carvão natural ou madeira, casca de coco, amendoim e nozes [39, 41].

Contudo, novas fontes têm vindo a ser exploradas, no sentido de tornar esta prática mais sustentável e económica, como subprodutos da indústria agrícola, ricos em lenhocelulose (caroços de azeitonas), subprodutos da Indústria do chá e do café, como as borras de café, entre outros. Contudo, para que estas alternativas sejam viáveis é sempre necessário garantir o equilíbrio entre o custo e o desempenho [40, 42]. As condições de produção e ativação física ou química, como sendo a temperatura e tempo de queima, os aditivos utilizados, entre outras, são parâmetros que definem propriedades como a área superficial ( $S_{BET}$ ), a porosidade e a massa final dos carvões ativados e, conseqüentemente, determinam a que aplicações se destinam. A otimização destas condições é crucial para baixar os custos de produção sem perder qualidade do produto final, que aliado à origem da matéria-prima torna exequível a comercialização de CA mais económicos [24, 40, 42, 43]. Estudos demonstram que CA obtidos a partir de borras de café apresentam boas propriedades de adsorção, viabilizando a sua utilização como fonte promissora para a obtenção de CA mais económico e sustentável [24, 42].

Os CA podem ter aplicações em diversas áreas, sendo que neste projeto se pretende estudar o seu potencial de valorização têxtil enquanto agentes que permitam a eliminação de odores desagradáveis (como o odor corporal) por adsorção.

#### 2.3.2.2. Métodos de produção de carvões

A produção de carvões ativados passa por duas fases, a carbonização e a ativação, que podem ocorrer em simultâneo, no caso de ativação química, ou em duas etapas no caso da ativação física. A origem do carvão aliada ao método de ativação é crucial, pois irá determinar a porosidade, a área superficial ( $S_{BET}$ ) e a afinidade que o carvão terá, ou seja, se este será ou não um bom adsorvente. O tamanho dos microporos e mesoporos é igualmente importante, dado que podem limitar ou ampliar a gama de compostos que o CA pode adsorver [23, 42].

O processo de produção por meio de ativação física tem início na preparação de um carvão, isto é, carbonizar a matéria-prima rica em carbono, como é o caso das borras de café. De seguida, ao material carbonizado é adicionada uma corrente de CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O que irá ativar o carvão, que tem por objetivo desenvolver a porosidade do material. Desta resulta um material bastante poroso, sendo que é necessário atingir elevadas temperaturas (na ordem dos 800°C) para obter um CA com boa capacidade de adsorção [43].

Por outro lado, pelo método de ativação química, a carbonização é realizada em conjunto com a ativação do carvão. O processo ocorre a temperaturas mais baixas quando comparado à ativação física, o que permite um melhor desenvolvimento da porosidade da estrutura de carbono. Tal como já foi referido anteriormente, o agente químico é selecionado em função da aplicação a que o CA se destina, pelo que podem ser utilizados KOH, ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>, entre outros. É também necessário, adequar a razão entre a matéria-prima e a quantidade de agente químico, uma vez que esta irá ter influência nos resultados [20, 24].

Segundo a literatura, a utilização de KOH, como agente químico no método de ativação química, resulta num CA microporoso de baixa área superficial externa. É também referido que a razão de impregnação influencia diretamente os resultados, isto é, a área superficial específica e o volume dos poros são diferentes [24, 42].

## 3 Materiais e Métodos

### 3.1 Preparação das borras de café

As borras utilizadas neste projeto provêm da máquina de café do CeNTI da marca Bianchi Vending, em que o café é extraído a  $92 \pm 2$  °C. A preparação das borras consistiu em secar uma determinada quantidade de amostra a 60 °C na estufa (Binder/FED 53), até massa constante.

### 3.2 Extração de compostos antioxidantes

A extração dos compostos antioxidantes presentes na borra de café foi realizada pelo método de autohidrólise. A escolha deste método de extração baseou-se no facto de este ser um processo eco sustentável, comparativamente com a extração mais amplamente utilizada, baseada em solventes orgânicos.

O processo de extração por autohidrólise realizou-se num reator fechado e perfeitamente agitado. O equipamento é o Parr 5100 Reactor, em aço, com 1,5 L de capacidade máxima. O aquecimento e arrefecimento do reator foi efetuado através de um banho de óleo controlado, da marca Julabo F25 (Figura 2).

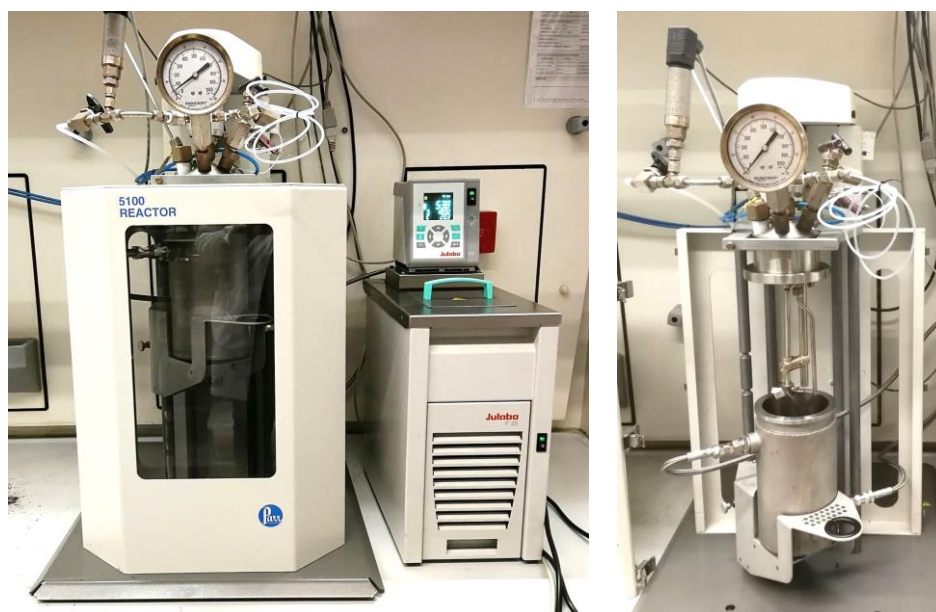


Figura 2. Reator (e banho de óleo) usado no processo de extração por autohidrólise dos compostos antioxidantes a partir da borra de café.

O procedimento consistiu em adicionar as SCG e água ultrapura, em simultâneo, no reator, deixando-a aquecer até à temperatura desejada, sob agitação constante (1400 rpm). Quando atingida a temperatura desejada, iniciou-se a extração durante o tempo pretendido para cada ensaio. Depois do arrefecimento até à temperatura ambiente, a amostra foi retirada

do reator, ficando em repouso cerca de 2 h. Posteriormente, o sobrenadante - fração rica em compostos antioxidantes - foi centrifugado e armazenado a frio para análises posteriores, enquanto que o precipitado/sedimento de borras - fração usada na produção de carvões - foi seco até massa constante e armazenado no exsicador.

### 3.2.1 Planeamento experimental

De modo a estudar a extração dos compostos antioxidantes a partir de borras de café, pelo método de autohidrólise, identificaram-se três variáveis como tendo influência na eficiência de extração: temperatura (A) de extração, razão L/S (B) (água/borras de café) e tempo (C) de extração. Esta identificação foi feita através de uma pesquisa prévia na literatura e de ensaios preliminares. A eficiência de extração foi quantificada em termos da percentagem de inibição da atividade antioxidante, determinada através do método ABTS, do sobrenadante depois de centrifugado.

O efeito destas variáveis no processo de extração foi estudado executando um planeamento fatorial completo  $2^3$ , com 3 repetições no ponto central. Em todos os ensaios foi utilizado um volume de água constante, variando apenas a massa de borras de café, de acordo com a razão L/S definida. A gama e os níveis dos fatores considerados encontram-se na Tabela 1. A definição dos níveis para cada uma das variáveis teve por base a bibliografia e também as condições limite de operação do reator, no que se referiu à temperatura de operação (220 °C).

Tabela 1. Níveis dos fatores estudados no planeamento fatorial  $2^3$

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
A: Temperatura (°C)	120	160	200
B: Razão L/S (mL/g)	10	15	20
C: Tempo (min)	10	30	50

Para proceder aos cálculos estatísticos, as variáveis foram codificadas, de acordo com a Equação 1:

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X_i} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que  $x_i$  representa o valor codificado da variável independente,  $X_i$  o valor real da variável independente,  $X_0$  o valor real da variável independente no ponto central e  $\Delta X_i$  o valor de amplitude da gama de valores reais da variável independente.

A ferramenta informática “Design expert” versão 7.1.5 (State-Ease Inc., Minneapolis, USA) foi usada para as análises estatística e gráfica dos dados experimentais obtidos. A percentagem de inibição da atividade antioxidante, determinada através do método ABTS foi

definida como a variável de resposta dos ensaios relativos ao planeamento experimental. A significância estatística dos coeficientes da regressão foi determinada através do teste t de Student e a da equação do modelo, pelo teste de Fischer. A proporção da variância explicada pelo modelo obtido foi dada pelo coeficiente de determinação,  $R^2$ . As condições ótimas de operação relativas ao processo analisado foram obtidas através de uma análise gráfica efetuada com o programa “design-expert”.

### 3.3 Caracterização da fração contendo compostos antioxidantes

A fração resultante do processo de extração por reação de autohidrólise, rica em compostos antioxidantes - sobrenadante - foi caracterizada em termos da sua atividade antioxidante, teor em açúcares redutores e carbono orgânico total.

#### 3.3.1 Determinação da atividade antioxidante (ABTS)

O método espectrofotométrico com 2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolína-6-ácido sulfónico) (ABTS) tem por objetivo a determinação da capacidade antioxidante de diversos compostos, sendo este um dos métodos mais utilizados para o efeito. Consiste na deteção da percentagem de inibição do radical catiónico ( $ABTS^{•+}$ ), produzido através da reação em solução aquosa entre o ABTS e o persulfato de potássio, originando uma solução azul-esverdeada. Ao adicionar compostos com poder antioxidante ao  $ABTS^{•+}$  (compostos dadores de hidrogénio, como por exemplo compostos fenólicos e polissacarídeos) ocorre uma alteração estrutural do radical, que se traduz na descoloração da solução, e que pode ser medida por espectrofotometria de UV-Vis.

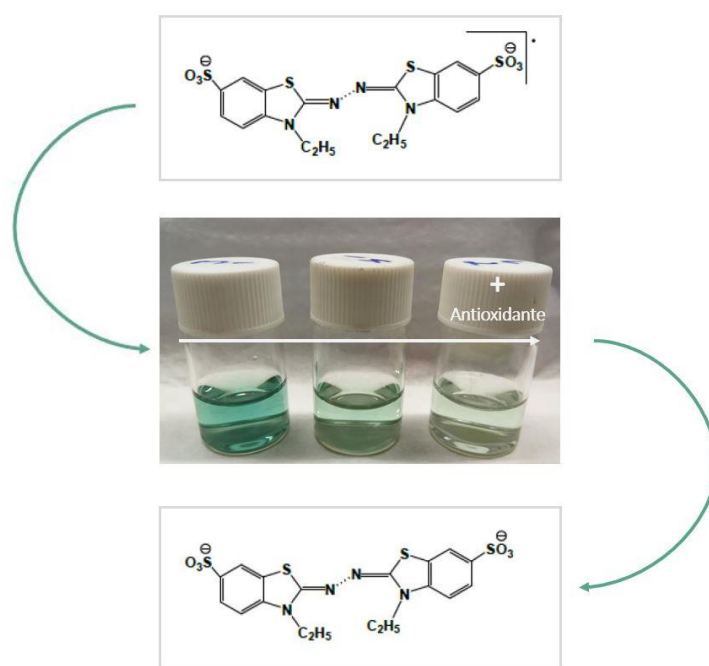


Figura 3. Evolução do radical ABTS quando adicionado a um composto antioxidante.

### 3.3.1.1 Preparação e leitura da absorvância das amostras com ABTS

Os valores de absorvância adquiridos pelo método de ABTS, resultaram da utilização do espectrofotómetro UV/VIS Lambda 35, Perkin-Elmer.

A solução de trabalho de ABTS foi preparada diluindo a solução-mãe de ABTS com uma solução de tampão fosfato 0,1 M e pH=7,4 até uma absorvância de  $0,700 \pm 0,025$  a 734 nm. Para tal, realizou-se o scan da solução de trabalho de ABTS numa gama de comprimento de onda entre 200 e 800 nm, de forma a detetar o pico máximo de absorção do ABTS. De seguida, sabendo a diluição necessária da solução mãe de ABTS preparou-se a solução de trabalho de ABTS. É de salientar que a solução mãe de ABTS consiste numa solução de ABTS 7mM e  $K_2S_2O_8$  2,45 mM, em 25 mL de água ultrapura. A amostra fica em repouso, no escuro, e a frio durante 16h.

Após ensaios preliminares, o sobrenadante resultante da reação de autohidrólise sofreu uma diluição de 10% (v/v) do sobrenadante. Destas soluções foram retirados 30 µL de solução aos quais são adicionados 3mL de solução de trabalho de ABTS, e o tempo de reação é de 6 min. Ao fim do tempo referido, é medida a absorvância das amostras ao comprimento de onda de 734 nm.

### 3.3.1.2 Cálculo da percentagem de inibição do radical ABTS

A percentagem de inibição do radical  $ABTS^{*+}$ , ou seja, a atividade antioxidante, foi determinada pela (Equação 2).

$$\%Inibição = \frac{Abs_{controlo} - Abs_{amostra}}{Abs_{controlo}} \quad (\text{Equação 2})$$

em que,

$Abs_{controlo}$  é a absorvância corrigida da solução de trabalho de ABTS ao longo do tempo;

$Abs_{amostra}$  é a absorvância lida para a amostra em estudo com a respetiva correção da cor.

### 3.3.2 Detecção de Açúcares Redutores (DNS)

De acordo com a literatura, era expectável a presença de açúcares redutores, responsáveis pela capacidade antioxidante do sobrenadante obtido pelo método de autohidrólise [16]. Para quantificar a presença destes compostos nas amostras, recorreu-se ao método espectrofotométrico com ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS). Este método tem por base a presença de um agente oxidante reativo (DNS, de coloração amarela) que ao reagir com o grupo carbonilo dos açúcares redutores - tais como frutose ou glucose -, reduz-se a ácido 3-amino,5-nitrosalicílico, um composto de coloração vermelha/laranja, cuja absorção máxima de luz é a 540 nm (Figura 4).

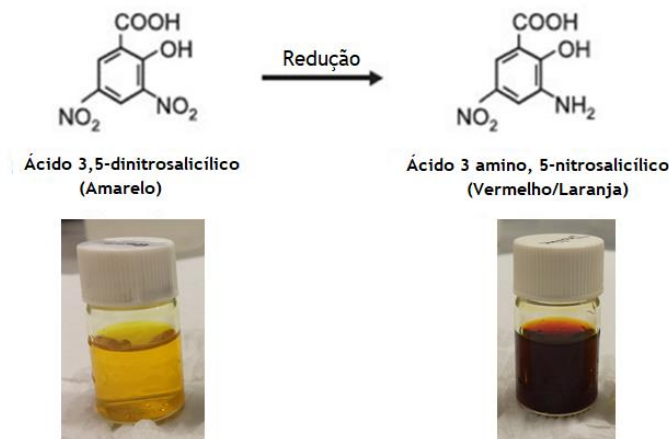


Figura 4 - Reação do DNS na presença de açúcares redutores.

Os valores de absorvância adquiridos pelo método de DNS, resultaram da utilização do espectrofotômetro UV/VIS Lambada 35, Perkin-Elmer. Os ensaios realizaram-se numa gama de comprimento de onda entre 200 e 800 nm, no comprimento de onda de 540 nm, de acordo com o valor máximo de absorção do composto formado.

### 3.3.2.1 Preparação do Reagente DNS

Procedeu-se à preparação da solução A com a dissolução de 0,5 g de ácido 3,5-dinitrosalicílico em 10 mL de NaOH 2M. Preparou-se também a solução B na qual se dissolveu 15 g de Sal de Rochelle (tartarato duplo de sódio e potássio) em 25 mL de água destilada sob agitação magnética e calor (temperatura 50°C). Por fim, misturou-se lentamente a solução B à solução A, homogeneizando e filtrando para um balão de 50 mL. Perfez-se o volume e armazenou-se o reagente coberto com papel de alumínio no frio.

### 3.3.2.2 Preparação e leitura da absorvância das amostras com DNS

A preparação das amostras consistiu em fazer diluições de 10% (v/v) do sobrenadante obtido pela extração por autohidrólise a partir das borras e retirou-se 1 mL desta solução. A este volume adicionou-se 1 mL de reagente de DNS e colocou-se os frascos em água num banho termostático a 75 °C, por 5 min. Após este tempo, retirou-se os frascos e arrefeceu-se imediatamente num banho de gelo para parar a reação. Por fim, adicionou-se 2 mL de água destilada a cada frasco e agitou-se.

Mediu-se a absorvância a um comprimento de onda de 540 nm e determinou-se a concentração de açúcares redutores a partir da curva de calibração traçada para a Glucose (Anexo 4, Figura 19).

### 3.3.3 Determinação do Carbono Orgânico Total (TOC)

A análise do Carbono Orgânico Total (ou Total Organic Carbon - TOC) foi efetuada com recurso ao equipamento *Shimadzu* TOC-5000<sup>a</sup> disponível no LCM do DEQ/FEUP. Esta análise consiste essencialmente, na combustão catalítica oxidativa a 680 °C, sendo o valor de COT obtido pela diferença entre o valor de Carbono Total (ou Total Carbon - TC) e o valor de Carbono Inorgânico (ou Inorganic Carbon - IC) [44].

### 3.3.4 Determinação do tamanho médio das partículas

Com o intuito de determinar o tamanho médio das partículas em suspensão no sobrenadante, foi utilizado o equipamento que determina a dispersão dinâmica da luz (ou Dynamic Light Scattering - DLS), do modelo Zetasizer Nano Series da marca Malvern, auxiliado pelo software Zetasizer.

## 3.4 Aplicação têxtil de compostos antioxidantes

Uma vez que este projeto tinha como principal objetivo aferir do potencial de valorização dos subprodutos da indústria do café e que, segundo a literatura, compostos com capacidade antioxidante podem ser usados como auxiliares na coloração têxtil, para melhoria da solidez da cor à exposição à luz. Fez-se uma aplicação direta do sobrenadante (rico em antioxidantes) na coloração de diversas amostras de malha, de forma a avaliar-se a solidez da cor fornecida pela borra do café. O sobrenadante testado foi o obtido para as condições ótimas de operação.

Os ensaios de coloração têxtil realizaram-se segundo a matriz indicada na Tabela 2.

*Tabela 2. Matriz dos ensaios de coloração*

Ensaio	Amostra têxtil	Banho de coloração
1	CO	Sobrenadante
2	CO com pré-tratamento 1	Sobrenadante
3	CO com pré-tratamento 2	Sobrenadante
4	CO com pré-tratamento 1	Sobrenadante + ácido
5	CO com pré-tratamento 2	Sobrenadante + base
6	WO	Sobrenadante
7	WO com pré-tratamento 2	Sobrenadante
8	WO com pré-tratamento 1	Sobrenadante + ácido
9	WO com pré-tratamento 2	Sobrenadante + base



Em que CO (cotton) corresponde ao algodão e WO (wool) a Lã.

Numa primeira fase realizaram-se os ensaios 1 a 3, 6 e 7, e posteriormente os ensaios 4,5,8 e 9 aos quais foi adicionado uma base/ácido no banho de coloração, conhecidos por potenciar a fixação da cor.

O processo de coloração consistiu numa sequência de 3 etapas que se efetuaram num banho termostático sob agitação constante de 100 rpm e com uma razão de banho de 1:100 (g têxtil/mL de banho). Na Tabela 3 encontram-se as condições de temperatura e tempo utilizadas para cada etapa.

Tabela 3- Condições de coloração e lavagens de processo

Processos:	Temperatura, °C	Tempo, min
1) Coloração	40	120
2) Lavagem com água a frio	25	10
3) Lavagem com água a quente	40	30

#### 3.4.1 Avaliação da solidez da cor à exposição solar

Uma das características visuais mais importantes em têxteis é a sua resistência à radiação solar. Depois da coloração as amostras secaram à temperatura ambiente. De seguida foram expostas à radiação solar durante 3 dias.

Através do colorímetro *Spectraflash SF 450* da *Datacolor*, existente na Unidade de Confeção do CITEVE, avaliou-se a solidez da cor à exposição solar de todas as amostras têxteis. Determinou-se a força colorística da amostra não exposta à radiação solar ( $K/S_{NE}$ ) e força colorística da amostra exposta à radiação solar ( $K/S_E$ ), bem como a diferença total de cor ( $\Delta E$ ) entre ambas as amostras.

### 3.5 Produção de Carvões Ativados

Depois de realizada a primeira valorização das borras de café, ainda resultavam elevadas quantidades de resíduos, pelo que se colocou a hipótese de avaliar o seu potencial para uma segunda valorização. Assim, foi proposta a produção de carvões ativados, que são de elevado interesse na aplicação de têxteis funcionais, designadamente para a adsorção de compostos indesejáveis, como odores corporais.

Numa fase inicial do estudo, foram consideradas para a produção de carvões amostras previamente secas de duas proveniências:

- Diretamente resultantes da extração da bebida de café (BS);
- Resultantes da extração de compostos antioxidantes (BR).

Os dois tipos de borras utilizadas foram impregnados com hidróxido de potássio, KOH, em diferentes razões (BKOH 1:1; BKOH 1:4; BKOH 4:1), no sentido de proceder à produção e respetiva ativação química dos carvões. Este agente e as diferentes proporções de mistura usadas foram selecionadas de acordo com os resultados mais promissores obtidos em trabalhos de investigação prévios [45]. O método de mistura consistiu em juntar lentamente os dois sólidos e adicionar 10 cm<sup>3</sup> de água, tentando embeber todo o sólido. Colocaram-se as 6 amostras na estufa a 110 °C durante 48 h.

Para além das amostras resultantes de impregnação, foram também analisados os brancos, isto é, BS e BR sem KOH.

### 3.5.1 Caracterização dos grupos químicos funcionais

A espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (ou *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) foi a técnica utilizada para identificar os compostos presentes em amostras de BS e BR através da interpretação do espectro de absorção infravermelha.

O equipamento utilizado foi um espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum one com um acessório de refletância total atenuada (ATR), controlado pelo software Spectrum.

### 3.5.2 Caracterização térmica das borras de café

A análise termogravimétrica (ou *Thermogravimetric Analyses*, TGA) foi utilizada no processo de caracterização térmica das borras de café antes e depois destas serem submetidas ao reator, para extração dos compostos antioxidantes (condições de T=200°C, t=50 min e razão L/S= 10 mg/L). O equipamento utilizado nestes ensaios preliminares foi um *PerkinElmer* Pyris 1 TGA, disponível no CeNTI, sendo constituído essencialmente por um forno onde é inserida a amostra através de um cadinho cerâmico. Este equipamento é controlado pelo software Pyris.

Cada análise teve a duração de 41 min, sendo a temperatura inicial do forno de 19 °C, aumentando 20 °C/min até atingir aproximadamente 850 °C. A este ciclo seguiu-se um arrefecimento de 10 min. Estes ensaios realizaram-se em atmosfera inerte, neste caso de azoto.

#### 3.5.2.1 Determinação do carbono fixo

Nesta fase do estudo, pretendeu-se caracterizar as borras de café depois destas serem submetidas ao reator, para extração dos compostos antioxidantes, de modo a determinar o carbono fixo na amostra e, assim, determinar se o carbono seria suficiente para a produção de carvões ativados. O equipamento utilizado neste caso é um TGA da *NETZSCH modelo STA 409 PC*, disponível no LCM do DEQ/FEUP sendo constituído essencialmente por um forno onde é inserida a amostra através de um cadinho cerâmico. Este equipamento é controlado pelo software Proteus Thermal Analysis.

Cada análise teve a duração de 2 h, sendo a temperatura inicial do forno de 50 °C, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min. Até 900 °C o ensaio ocorreu em atmosfera inerte de azoto, ficando durante 7 min nesta atmosfera. De seguida foi alterada a atmosfera para ar, durante 15 min. A este ciclo procedeu um arrefecimento até temperatura ambiente. A alteração da atmosfera teve por objetivo determinar o carbono fixo da amostra.

### **3.5.3 Produção de carvões ativados por ativação química**

Tendo em consideração as análises efetuadas por análise termogravimétrica e dado que o objetivo era a dupla valorização das borras de café, iniciou-se a produção de carvões ativados a partir da amostra BR. Realizou-se ativação química com KOH, numa razão de 1:1 (borra:KOH) para as diferentes temperaturas de 550, 650 e 750 °C. A ativação química consiste na adição de uma base (neste caso, o KOH) ao processo de produção do carvão, com o intuito de aumentar a área superficial e a porosidade do material.

O forno usado é da marca Termolab fornos elétricos, sendo constituído essencialmente por uma tubagem cerâmica onde é colocada a amostra. A temperatura é controlada por um termopar colocado no centro do forno, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min. Os ensaios realizaram-se em atmosfera inerte, de azoto, com caudal de 100 cm<sup>3</sup>/min, durante 2 h à temperatura pretendida.

Uma vez que é utilizada uma base forte na produção dos carvões, é necessário neutralizar a sua presença no forno e no próprio carvão, e para tal utilizou-se HCl a 1M. Assim, colocou-se a amostra resultante da queima num gobelé com 100 mL de solução de HCl, durante aproximadamente 18 h. De seguida, neutralizou-se o ácido presente no carvão, fazendo passar água destilada na amostra, com o auxílio de uma bomba de vácuo. O papel de filtro utilizado é de malha de 1,2 µm. Por fim, deixou-se a amostra secar até massa contante, obtendo-se assim o carvão ativado.

### **3.5.4 Produção de carvões ativados por ativação física**

O método de ativação física tem o mesmo objetivo que o método abordado anteriormente, contudo é realizado em diferentes condições experimentais. Neste caso, foi aplicado a uma amostra BR, em que o agente ativante é a corrente gasosa de CO<sub>2</sub> com um caudal de 100 cm<sup>3</sup>/min. O carvão que resulta deste ensaio está pronto a utilizar, não sendo necessários os passos de neutralização e secagem.

## 3.6 Caracterização de Carvões

### 3.6.1 Determinação do rendimento

A massa obtida à saída do reator é maioritariamente KOH, pelo que se procedeu à sua neutralização para obter somente a massa de BR. O rendimento do processo foi calculado de acordo com a Equação 3:

$$\eta_{\%} = \frac{m_{\text{neutralizada}}}{m_{BR}} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Sendo a  $m_{BR}$ , a massa de borras de café presente na amostra, tendo em conta a razão BR/KOH da amostra e  $m_{\text{neutralizada}}$ , a massa de carvão após neutralização que foi posteriormente utilizada na análise da isotérmica de adsorção de  $N_2$  a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 3.6.2 Análise da isotérmica de adsorção de $N_2$

Com o intuito de caracterizar os carvões produzidos de acordo com o procedimento descrito anteriormente, recorreu-se ao equipamento NOVA 4200e, Surface Area & Pore Size Analyzer, auxiliado pelo programa NovaWin.

A primeira fase da análise consistiu num processo de desgaseificação do material poroso, através da seguinte rampa de aquecimento: 30 min a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 30 min a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 30 min a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e por fim 3 horas a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Finalizado o processo, realizou-se um ciclo de adsorção e dessorção com azoto, para permitir determinar as características pretendidas –área superficial específica ( $S_{BET}$ ), volume total de poros ( $V_T$ ), volume de microporos ( $V_{\mu}$ ) e área de mesoporos ( $S_{\text{meso}}$ ). A massa de cada amostra analisada foi de aproximadamente 50 mg.

### 3.6.3 Determinação das propriedades desodorantes

Com o intuito de avaliar a viabilidade da aplicação dos carvões ativados para a produção de têxteis com propriedades desodorantes, procedeu-se à avaliação das amostras de carvão obtidas em termos da sua capacidade de retenção de odores, por cromatografia gasosa com deteção por ionização de chama (ou *Gas Chromatography - Flame Ionization Detector*, GC-FID segundo um procedimento adaptado da norma ISO 17299-3: 2014 - Determination of deodorant properties - Part 3: Gas chromatography method.

A norma referida contempla diversos marcadores odoríferos, contudo, devido à reduzida quantidade de amostra disponível, apenas se realizou o ensaio com o marcador 2-nonenal, que representa o odor corporal.

As análises foram efetuadas com recurso ao cromatógrafo gasoso com detetor de ionização de chama 2010 Plus da marca Shimadzu. A coluna capilar da marca Teknokroma modelo Meta.X5 é apolar, com 50 m de comprimento, diâmetro interno 0,20 mm e espessura do filme 0,33  $\mu\text{m}$ . O cromatógrafo possui um injetor do tipo “*split/splitless*”, regulado para

uma razão de *split* de 1:5. Os resultados foram obtidos através do *software* GC Solution version 2.4, específico da Shimadzu.

### 3.6.3.1 Preparação das amostras

Previamente colocaram-se na estufa a 40 °C durante 2 horas as amostras de carvões produzidos com ativação química a 550 °C e 750 °C, e com ativação física. Tendo em conta a quantidade reduzida de amostra disponível, e pretendendo-se realizar a análise em triplicado, os ensaios realizaram-se com 10 mg de amostra, massa inferior à referida na norma (500 mg).

### 3.6.3.2 Determinação da percentagem de redução de odor

Resumidamente, colocou-se as amostras dentro de matrizes, injetou-se 5 µL do marcador odorífero e deixou-se a amostra em contacto com o marcador durante 2 h. Depois, sugou-se 1 mL do *headspace* do matraz e injetou-se no cromatógrafo. No fim, fez-se a integração do pico e calculou-se a percentagem de redução de odor segundo a Equação 4:

$$\%Redução\ de\ odor = \frac{\bar{x}_C - \bar{x}_A}{\bar{x}_C} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

Em que

$\bar{x}_C$  corresponde à área média do pico do controlo;

$\bar{x}_A$  corresponde à área média do pico da amostra.

## 4 Resultados e Discussão

Numa primeira etapa deste projeto foi efetuado o estudo e otimização do processo de autohidrólise das borras de café relativamente à influência das variáveis tempo e temperatura de extração e concentração de borras (ou razão L/S), na extração de compostos antioxidantes através de um planeamento fatorial (DOE). A seleção destas variáveis para o planeamento fatorial foi efetuada de acordo com trabalhos de investigação prévios<sup>[16, 22]</sup>. A variável de resposta selecionada para aferir da eficácia do processo de extração foi a atividade antioxidante determinada pelo método espectralométrico com ABTS, que permitiu selecionar quais as melhores condições para efetuar o método de extração. Com a extração dos compostos antioxidantes foi possível realizar ensaios preliminares de coloração têxtil.

Desta primeira valorização do subproduto para extração de compostos antioxidantes, continuaram a resultar elevadas quantidades de borra de café. Assim, numa segunda etapa do trabalho estas borras foram caracterizadas e revalorizadas através da produção de carvões ativados. Além disso, realizaram-se ensaios preliminares para aferir do potencial destes carvões apresentarem propriedades desodorantes relativamente a odores corporais (com interesse para a aplicação têxtil).

### 4.1 Extração de compostos antioxidantes

#### 4.1.1 Planeamento experimental

Conforme referido, na primeira fase do trabalho, selecionou-se três variáveis com o intuito de determinar qual o seu impacto na capacidade antioxidante do sobrenadante resultante da extração por autohidrólise. Para tal, recorreu-se ao método de *Design of Experiments*, onde se executou um planeamento fatorial completo com as variáveis: temperatura, tempo de operação e razão L/S no processo de extração. Para todos os ensaios manteve-se constante o volume de solvente - 750 mL de água ultrapura - bem como a agitação (1400 rpm). Ao tempo reacional precedeu o tempo de aquecimento até à temperatura desejada e, após o tempo reacional, prosseguiu o tempo de arrefecimento até à temperatura ambiente. Todos os ensaios experimentais foram realizados aleatoriamente, segundo a ordem determinada pelo programa “Design expert”.

Na Tabela 4 encontram-se as condições em que os ensaios do planeamento fatorial se realizaram, definidas pelo programa, sendo que os níveis mínimo e máximo selecionados para as variáveis tiveram por referência a literatura<sup>[16, 22]</sup> bem como as condições limite de operação do reator, no que se referiu à temperatura de operação. A análise das respostas avaliadas para os ensaios definidos no planeamento fatorial serão abordadas nos próximos subcapítulos.

Tabela 4. Planeamento fatorial para processo de extração por autohidrólise

Std	Fator 1	Fator 2	Fator 3
	A: Temperatura	B: Razão L/S	C: Tempo
	°C	mL/g	Min
1	120	10	10
2	200	10	10
3	120	20	10
4	200	20	10
5	120	10	50
6	200	10	50
7	120	20	50
8	200	20	50
9	160	15	30
10	160	15	30
11	160	15	30

## 4.2 Caracterização da fração contendo compostos antioxidantes

### 4.2.1 Determinação da atividade antioxidante (ABTS)

Os ensaios de determinação da capacidade antioxidante realizaram-se através do método espectrofotométrico com ABTS. O método consiste na adição do radical catiónico ABTS a uma solução rica em compostos antioxidantes, sendo visível uma descoloração da solução com o aumento da capacidade antioxidante, que pode ser determinada espectrofotometricamente. O sobrenadante resultante do método de extração por autohidrólise foi utilizado na determinação da capacidade antioxidante.

Realizaram-se diversos ensaios preliminares com o intuito de determinar a diluição ideal para determinação da capacidade antioxidante pelo método de ABTS. Determinou-se que diluindo 10% (v/v) do sobrenadante, se conseguiu detetar diferenças entre os vários ensaios do DOE, permitindo assim quantificar de forma adequada a atividade antioxidante. O método ABTS aplicou-se a todas os ensaios do DOE, sendo cada amostra analisada em duplicado. A percentagem de inibição do radical ABTS ou seja, a atividade antioxidante, foi determinada pela Equação 2 na secção 3.3.1.2. Os resultados estão apresentados graficamente na Figura 5, e os respetivos valores constam do Anexo 2.

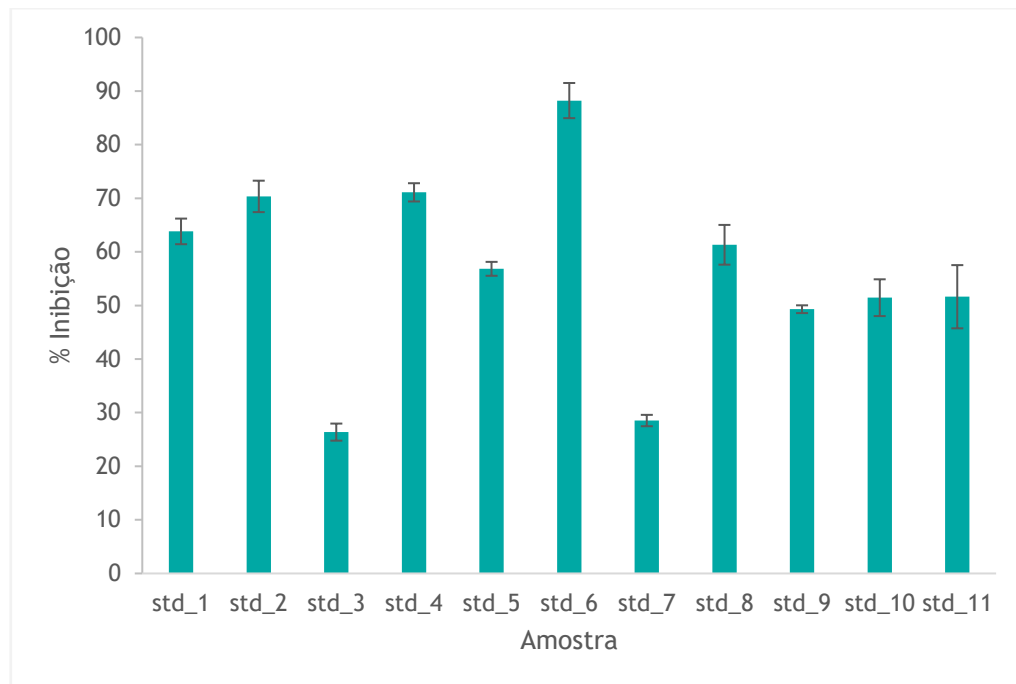


Figura 5. Resultados obtidos pelo método de ABTS: %inibição do radical para cada amostra.

Pela Figura 5 é possível constatar que a amostra do ensaio std\_6 apresentou a percentagem de inibição mais elevada, 88,2 %, ou seja, capacidade antioxidante mais elevada. Esta amostra foi produzida em condições processuais extremas, com a temperatura de extração mais elevada (200 °C), tempo reacional mais elevado e a maior concentração de borras (menor Razão L/S). É importante salientar que os melhores resultados obtidos para a capacidade antioxidante foram obtidos para as amostras resultantes dos ensaios std\_2, std\_4 e std\_6, com percentagens de inibição de 70,4 %, 71,1 % e 88,2 % respetivamente, sendo que estes ensaios têm em comum a temperatura utilizada no processo de extração, 200 °C. A temperatura elevada promove a quebra de ligações das principais estruturas que compõem as borras do café (como celulose, hemicelulose, lenhina), resultando em compostos solúveis, como glucose, e outros polissacarídeos<sup>[16, 22]</sup>.

Por outro lado, as amostras dos ensaios std\_3 e std\_7 apresentam a menor percentagem de inibição (26,4 % e 26,7 %, respetivamente), isto porque a sua autohidrólise ocorreu à menor temperatura e à menor concentração de borras (maior razão L/S), sendo que o tempo teve pouca influência nos resultados.

Para melhor interpretar a eficácia do método de extração por autohidrólise dos compostos antioxidantes a partir das borras de café, procedeu-se à comparação dos resultados (Figura 6) das BR com os resultados da capacidade antioxidante do sobrenadante da mistura de água ultrapura com borras de café, sem recorrer à extração por autohidrólise (BS). A preparação e determinação da capacidade antioxidante das amostras procedeu-se do mesmo modo.



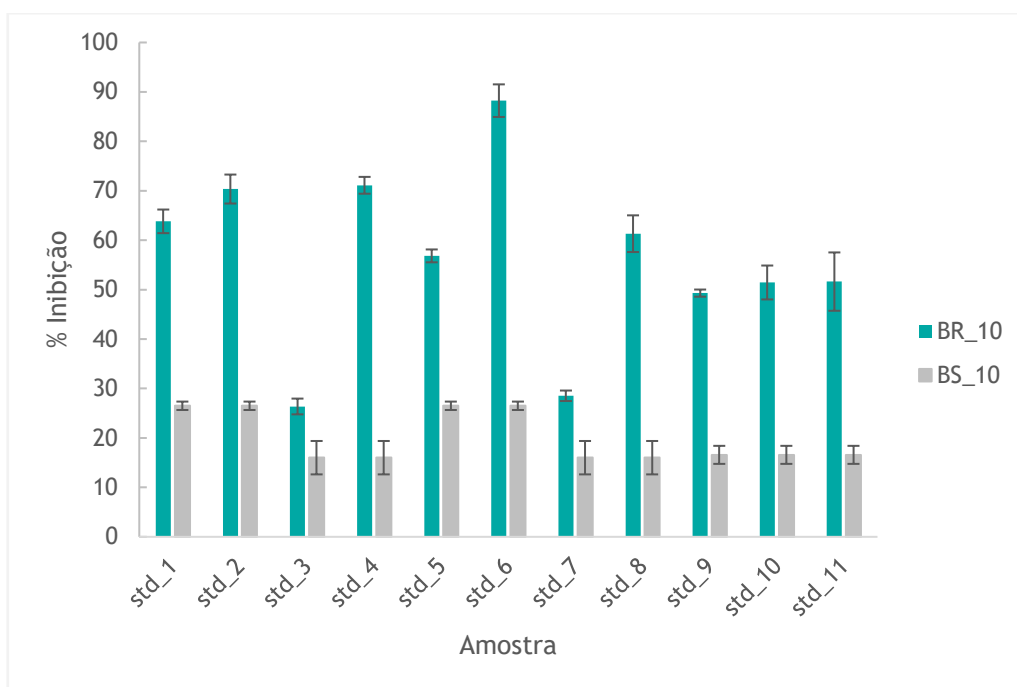


Figura 6. Comparação dos resultados do método espectrofotométrico com ABTS aplicado às BR e BS.

Pela Figura 6 é possível avaliar a diferença da capacidade antioxidante entre as amostras BS e BR, sendo que é na amostra std\_6 que mais se salienta a diferença entre as capacidades antioxidantes, com uma diferença de 62 %. À exceção das amostras std\_3 e std\_7, todas as amostras obtiveram uma diferença significativa na percentagem de inibição, indicando que o método de extração por autohidrólise contribui positivamente para a obtenção de compostos com poder antioxidante.

Relativamente ao processo de extração das BR é importante salientar que o sobrenadante era bastante opaco devido à presença de partículas em solução. A preparação das amostras consistiu em centrifugar o sobrenadante a 9000 rpm durante 20 min, após a reação de autohidrólise. Com o intuito de determinar a dimensão das partículas em suspensão no sobrenadante (depois de centrifugado), analisaram-se as amostras de BR por DLS. Os resultados encontram-se na Figura 7.

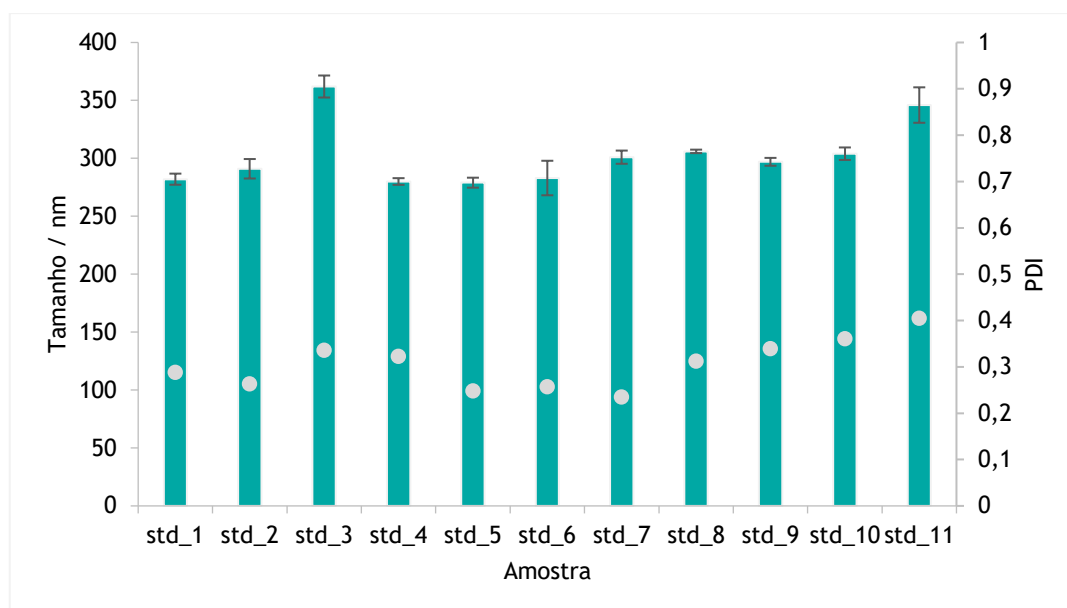


Figura 7. Determinação do tamanho das partículas em suspensão por DLS.

Pela análise da Figura 7, foi possível assumir que o tamanho médio das partículas em suspensão é independente das condições de extração. Observou-se que as suspensões podem ser consideradas homogêneas (pois apresentam índices de polidispersividade - PDI - abaixo de 0,5), apresentando um tamanho médio das partículas entre 280 e 360 nm.

#### 4.2.2 Detecção de Açúcares Redutores (DNS)

O método espectrofotométrico com DNS teve por objetivo detetar a presença de açúcares redutores (derivados de polissacarídeos), bem como quantificar os mesmos. Assim, através da curva de calibração da Glucose, Equação 7 em Anexo 4, obteve-se os resultados indicados na Tabela 5 para as amostras de sobrenadantes obtidos pelos ensaios do planeamento DOE.

Tabela 5. Concentração de açúcares redutores, determinada com base na curva de calibração obtida para a Glucose

Std	Temperatura	Razão L/S	Tempo	DNS
	°C	mL/g	Min	mg/mL
std_1	120	10	10	0,965
std_2	200	10	10	1,416
std_3	120	20	10	0,662
std_4	200	20	10	1,205
std_5	120	10	50	0,934
std_6	200	10	50	2,083
std_7	120	20	50	0,747
std_8	200	20	50	1,174
std_9	160	15	30	0,840
std_10	160	15	30	0,937
std_11	160	15	30	0,901

Pela análise da Tabela 5, é possível constatar que as amostras resultantes dos ensaios std\_2, std\_4 e std\_6 apresentaram os valores mais elevados para a concentração de açúcares redutores, destacando-se mais uma vez a amostra do ensaio std\_6. Mais uma vez, as amostras resultantes dos ensaios conduzidos à temperatura mais elevada apresentaram os melhores resultados. As amostras std\_3 e std\_7 apresentam a menor concentração de açúcares redutores, estando esta análise em concordância com os resultados obtidos para a atividade antioxidante.

Com o intuito de compreender a relação entre a capacidade antioxidante e a concentração de açúcares redutores, construiu-se o gráfico da Figura 8. Foi possível verificar o aumento da percentagem de inibição do radical ABTS, isto é, o aumento da atividade antioxidante, resultante do aumento da concentração de açúcares redutores presente no sobrenadante.

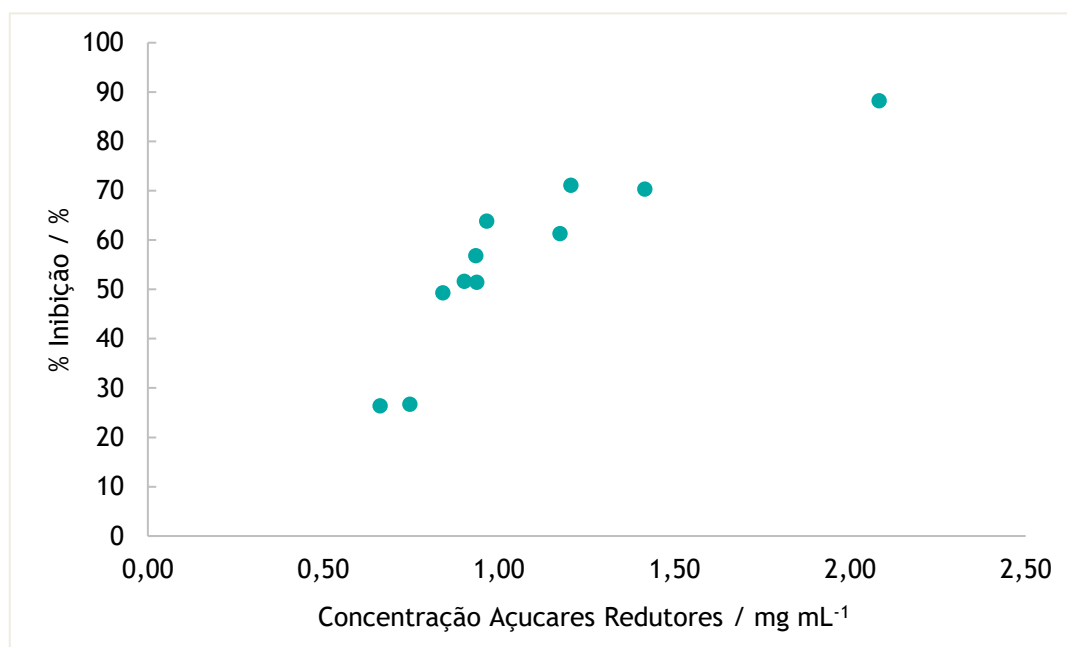


Figura 8. Relação entre % Inibição e a concentração de açúcares redutores.

#### 4.2.3 Determinação do carbono orgânico total (TOC)

Com base na informação apresentada na Tabela 15 do Anexo 1, as borras de café são ricas em compostos de carbono, como celulose, lenhina, polissacarídeos e seus derivados. Assim sendo, era espectável uma elevada quantidade em carbono orgânico total (TOC) nas amostras, uma vez que a autohidrólise leva à quebra de ligações dos compostos presentes nas borras, tornando-os solúveis. Assim procedeu-se à determinação do TOC das amostras dos sobrenadantes obtidos para as diferentes condições processuais estudadas, estando os resultados presentes na Tabela 6.

Tabela 6. Valores obtidos pela análise TOC

Std	Temperatura	Razão L/S	Tempo	TOC
	°C	mL/g	min	mg/L
std_1	120	10	10	840
std_2	200	10	10	1177
std_3	120	20	10	475
std_4	200	20	10	1146
std_5	120	10	50	897
std_6	200	10	50	1769
std_7	120	20	50	569
std_8	200	20	50	1064
std_9	160	15	30	712
std_10	160	15	30	711
std_11	160	15	30	769

Analisando a Tabela 6 é notório um comportamento semelhante à resposta obtida pelo método espectrofotométrico com ABTS, isto é, concentrações mais elevadas para as amostras resultantes dos ensaios std\_2, std\_4 e std\_6 (iguais a 1177, 1146 e 1769 mg/L, respetivamente) e mais baixas para as amostras dos ensaios std\_3 e std\_7. Para melhor interpretar a relação referida, traçou-se o gráfico da Figura 9 que relaciona a percentagem de inibição do radical ABTS ou atividade antioxidante, com os valores de carbono orgânico total.

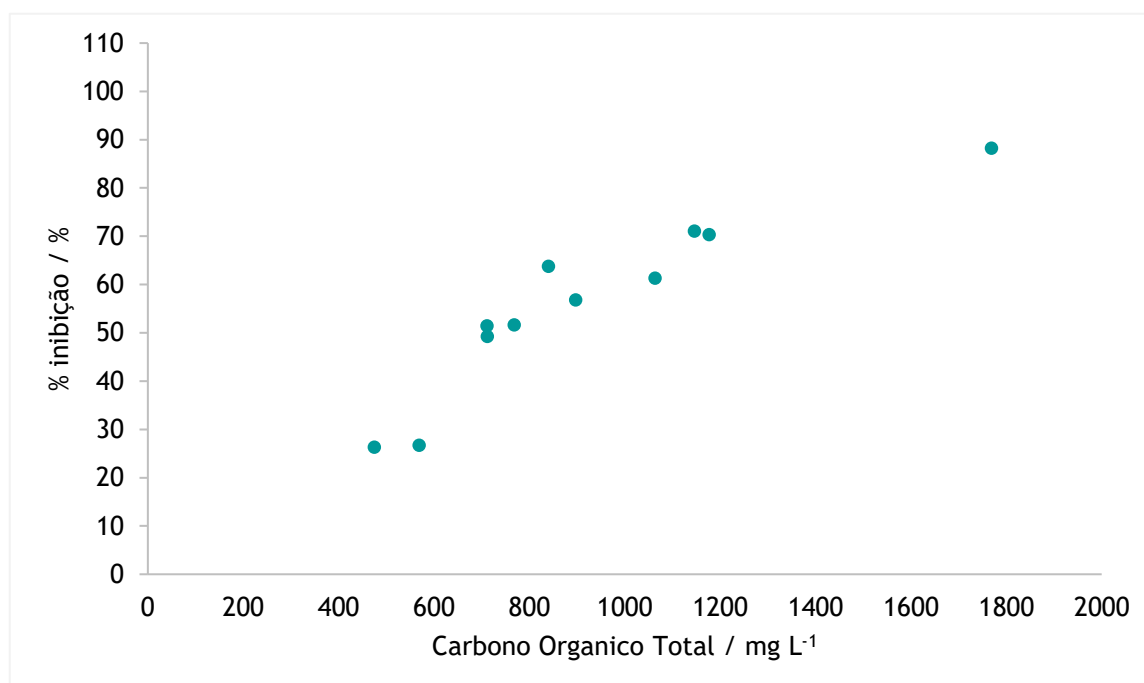


Figura 9. Relação entre % Inibição do radical e o TOC.

Efetivamente, é possível visualizar uma relação entre a percentagem de inibição do radical ABTS e o TOC, em que a atividade antioxidante aumenta com o aumento do carbono orgânico total presente em solução. Esta informação permite sustentar que efetivamente o

aumento da temperatura do processo de extração, promove uma maior quantidade de compostos solúveis no sobrenadante, designadamente os polissacarídeos, originando um aumento do carbono orgânico presente em solução, bem como um aumento da capacidade antioxidante.

Em resumo, no gráfico da Figura 10 é possível verificar que a atividade antioxidante das amostras do sobrenadante resultante da extração por reação de autohidrólise das borras de café, está relacionada com o aumento da concentração de carbono orgânico total e de açúcares redutores, devido à quebra de ligações e consequente solubilização dos polissacarídeos presentes nas borras de café. Estes resultados evidenciam o poder antioxidante derivado dos polissacarídeos, tal como referido na literatura.

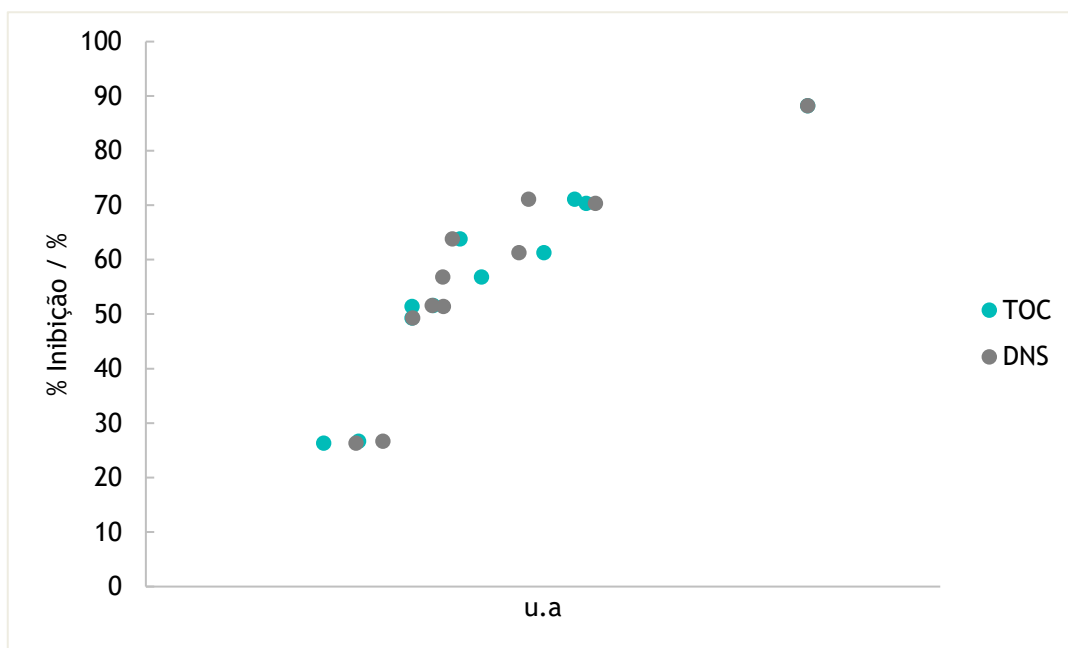


Figura 10. Relação entre % Inibição do radical ABTS e os valores de TOC e a concentração de açúcares redutores, determinadas pelo método espectrofotométrico com DNS.

Numa análise preliminar, e antes de passar à análise estatística da variável de resposta selecionada para o planeamento fatorial efetuado para o estudo e otimização da extração de compostos com atividade antioxidante, é possível afirmar que a temperatura foi o fator que mais influência teve no processo de extração por reação de autohidrólise. A temperatura elevada promoveu a decomposição das estruturas principais das borras de café originando composto solúveis, como polissacarídeos, ricos em carbono orgânico. Através do método de ABTS, determinou-se a influência de três fatores (temperatura, razão L/S e tempo) na capacidade antioxidante do sobrenadante resultante da extração. De seguida o método de TOC permitiu validar a presença de carbono orgânico, em que foi visível o aumento de material solúvel em solução, com o aumento da temperatura do processo, bem como uma relação com o aumento da % Inibição. Por fim o método de DNS validou a presença de açúcares redutores em solução, sendo que este manteve a tendência dos anterior, em que aumentou com o

aumento da temperatura. Em suma, o sobrenadante é rico em compostos com elevada capacidade antioxidante, de origem polissacarídea.

#### 4.2.4 Avaliação da influência das variáveis no processo de extração por autohidrólise

O planeamento fatorial DOE teve por objetivo verificar quais as variáveis que efetivamente influenciavam o processo de extração, bem como otimizar o mesmo, no sentido de maximizar a variável de resposta selecionada - atividade antioxidante determinada pela percentagem de inibição do radical ABTS.

Na Tabela 7 apresentam-se os valores de percentagem de inibição (capacidade antioxidante) obtidos nas condições definidas pelo planeamento fatorial, para cada ensaio.

Tabela 7. Valores de % Inibição obtidos nas condições definidas pelo planeamento fatorial

Amostra	Temperatura	Razão L/S	Tempo	Resposta
	°C	mL/g	Min	% Inibição
std_1	120	10	10	64 ± 2
std_2	200	10	10	70 ± 3
std_3	120	20	10	26 ± 2
std_4	200	20	10	71 ± 2
std_5	120	10	50	57 ± 1
std_6	200	10	50	88 ± 3
std_7	120	20	50	29 ± 1
std_8	200	20	50	61 ± 4
std_9	160	15	30	49,3 ± 0,7
std_10	160	15	30	52 ± 3
std_11	160	15	30	52 ± 6

Com base na variável de resposta (% Inibição) procedeu-se à análise estatística, com base no programa “Design expert”, que se encontra na Tabela 8.

Tabela 8. Valores da estimativa dos coeficientes, dos erros padrão e do valor de p para a %inibição, segundo planeamento fatorial para o processo de extração de compostos antioxidantes

Fatores	%Inibição			
	Coeficiente	Erro padrão	Valor de p	Valor de t
Interseção	58,09	± 0,46	-	-
A: Temperatura	14,66	± 0,46	0,001	0,0022
B: Razão L/S	-11,71	± 0,46	0,0015	0,0033
C: Tempo	0,16	± 0,46	0,7575	1,6467
AB	5,16	± 0,46	0,0078	0,0170
AC	1,84	± 0,46	0,0572	0,1243
BC	-2,54	± 0,46	0,0313	0,0680
ABC	-1,36	± 0,46	0,0109	0,0237
Ponto central	7,29	± 0,88	-	-

A significância dos fatores considerados foi determinada com base nos parâmetros estatísticos *t* de *Student* e valor de *p*. Assumiu-se que seriam considerados extremamente significativos para o modelo, todos os fatores com um nível de confiança superior a 95% ( $p < 0,05$ ).

De acordo com os resultados do teste *t* de *Student*, a Temperatura e a Razão L/S são os fatores mais significativos para a atividade antioxidante, com um nível de probabilidade igual a 0,001 e 0,0015. A temperatura tem um efeito positivo na percentagem de inibição, ao passo que a Razão L/S apresenta um efeito negativo, porque a sua diminuição (isto é, o aumento da concentração de borras), promove o aumento da resposta. Por outro lado, verificou-se que a influência do fator tempo ( $p = 0,7575$ ) não foi significativa, uma vez que o seu aumento ou diminuição não teve efeito na resposta em estudo.

A determinação da influência dos fatores estudados na percentagem de inibição, pode ser também efetuada pela análise do gráfico de Pareto (Figura 11). Confirma-se que a temperatura é o fator com maior impacto na variável de resposta, seguido do fator da razão L/S.

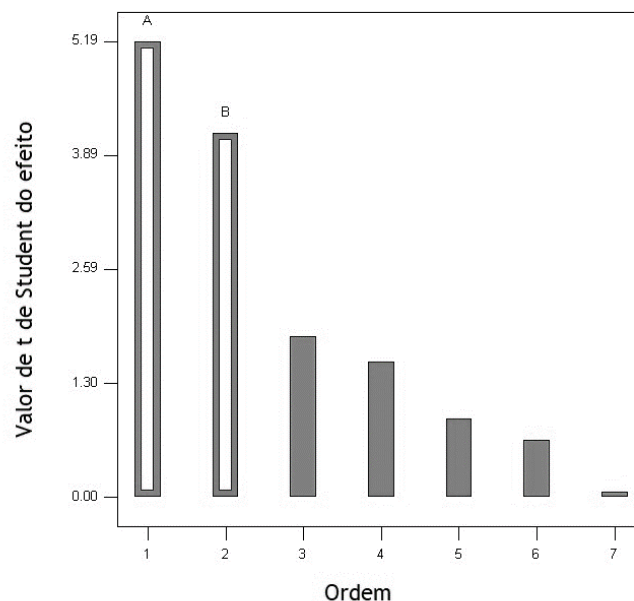


Figura 11. Gráfico de Pareto: efeito dos fatores estudados na % inibição.

O modelo matemático linear, proposto para a percentagem de inibição do radical ABTS, ou atividade antioxidante dos compostos extraídos por autohidrólise, é traduzido pela Equação 5, em função dos termos codificados:

$$\% \text{ Inibição} = 34,575 + 0,36656 * \text{Temperatura} - 2,34250 * \text{Razão L/S} \quad (\text{Equação 5})$$

A significância estatística da equação do modelo (Tabela 9) foi avaliada pela análise de variância (ANOVA) baseada no teste  $F$  de *Fischer*, permitindo concluir que o modelo obtido é significativo com um nível de confiança de 99,9 % ( $p=0,001$ ). Obteve-se um coeficiente de determinação,  $R^2$  igual a 0,86, que explica 86 % da variabilidade da resposta, sendo os restantes 14 % explicados pelos resíduos. Verifica-se um acordo razoável entre os valores de  $R^2$  ajustado (0,93) e previsto (0,79). O modelo não apresentou falta de ajuste ( $p=0,0188$ ).

Tabela 9. Análise de variância (ANOVA) do modelo representativo da % Inibição

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrados	Valor de F	Valor de p
<b>Modelo</b>	2817,37	2	1408,69	22,03	0,001
<b>Resíduo</b>	447,58	7	63,94	-	-
<b>Falta de ajuste</b>	444,2	5	88,84	52,57	0,0188
<b>Erro puro</b>	3,38	2	1,69	-	-
<b>Total</b>	3380,82	10	-	-	-

No gráfico de distribuição normal dos resíduos, estes dispuseram-se de forma aleatória, ao longo de uma linha reta, o que constitui uma prova adicional para a validação do modelo.

A representação gráfica da distribuição normal dos resíduos externos estudantizados, bem como do Box Cox também se encontram dentro dos limites, o que constituiu uma prova para a validação do modelo (ver Anexo 5).

Assim, foi possível verificar que o modelo matemático linear obtido para a percentagem de inibição do radical ABTS apresenta significância estatística, pelo que se decidiu aceitar o modelo.

A superfície de resposta para a atividade antioxidante dos compostos extraídos da borra de café (Figura 12), na área estudada, confirmam a linearidade do modelo, e mostram que é possível aumentar a percentagem de inibição do radical ABTS, aumentando a temperatura de extração e diminuindo a Razão L/S (isto é, aumentando a concentração de borras).



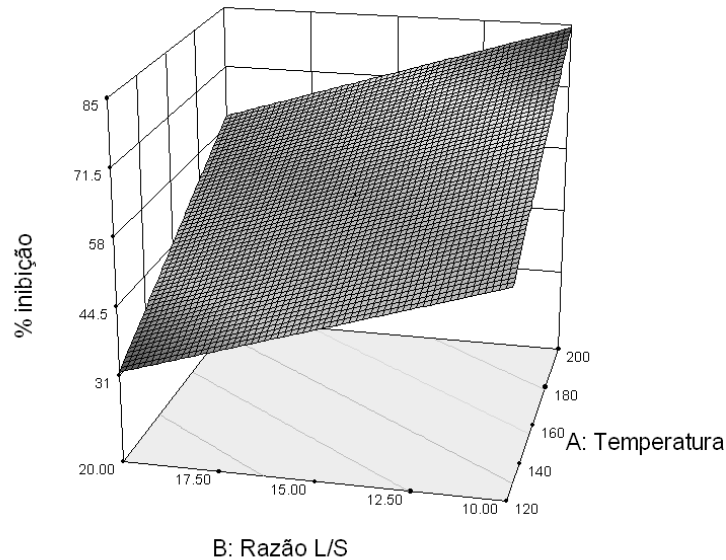


Figura 12. Superfície de resposta para o efeito da Temperatura e Razão L/S na % Inibição.

Pretendeu-se otimizar o processo de extração de compostos antioxidantes por reação de autohidrólise, de forma a maximizar a capacidade antioxidante, em condições operatórias que permitissem uma minimização dos custos processuais. Para tal, recorreu-se à otimização gráfica do programa estatístico “Design expert”, assumindo como critério de otimização uma percentagem de inibição superior a 80% (Figura 13).

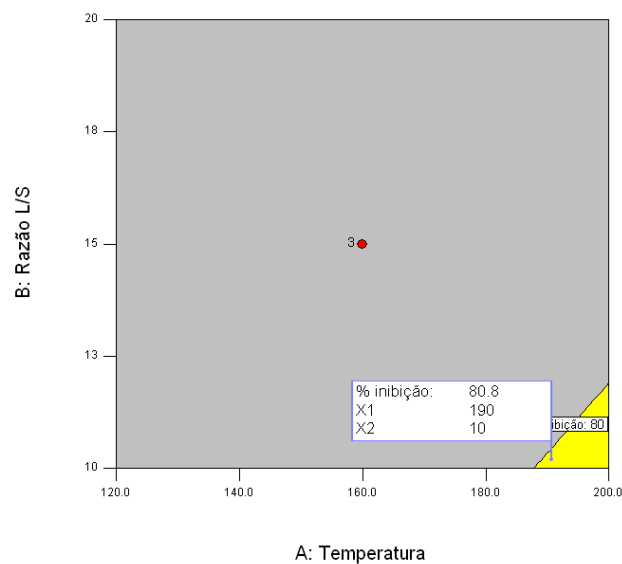


Figura 13. Representação da região ótima de operação para % Inibição superior a 80 % e ponto ótimo selecionado.

Qualquer ponto dentro da região assinalada a cinzento claro satisfaz a condição imposta. Contudo, o mais favorável para o processo será minimizar a temperatura (requer menos custos energéticos e menos problemas associados), bem como minimizar a razão L/S, que significa aumentar a concentração de borras, e com isso valorizar uma quantidade superior de

subproduto. Assim, selecionou-se um ponto ótimo, correspondente às seguintes condições operatórias: temperatura=190 °C, razão L/S=10 ml/g e tempo=30min. O tempo não teve influência na resposta, tendo-se decidido optar pelo valor intermédio testado (30 min).

A validação do modelo realizou-se através de um ensaio experimental nas condições do ponto ótimo. Nestas condições, o programa prevê uma percentagem de inibição de 80,8, sendo possível uma variação compreendida entre 65,83 e 95,77, para um nível de confiança de 99 %.

A percentagem de inibição obtida,  $(83 \pm 5) \%$  encontra-se dentro da gama prevista pelo programa, validando o modelo matemático linear representativo do processo de extração de compostos antioxidantes por autohidrólise das borras de café.

### 4.3 Aplicação têxtil de compostos antioxidantes

Com o intuito de explorar a aplicação dos compostos antioxidantes extraídos da borra de café numa aplicação têxtil, procedeu-se à coloração dos têxteis de acordo com o protocolo indicado na secção 3.4 dos materiais e métodos. O sobrenadante testado foi o obtido para as condições ótimas de operação. As amostras têxteis coloridas e expostas à radiação solar durante 3 dias são apresentadas na Figura 14.

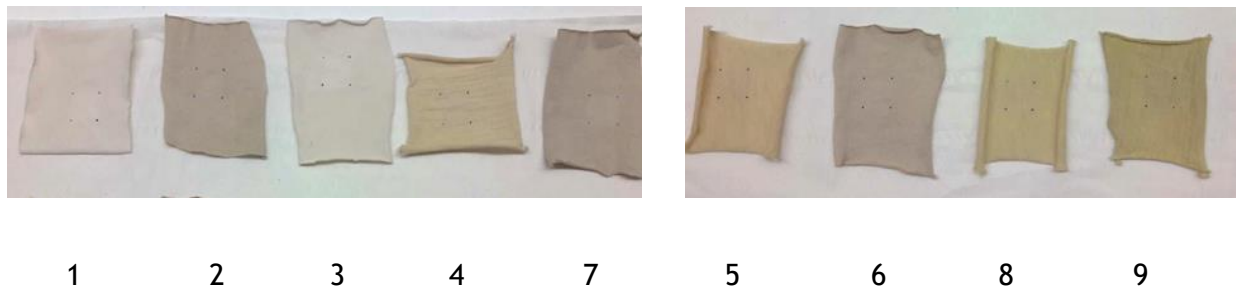


Figura 14. Amostras sujeitas a coloração e exposição á luz solar, com fração de compostos antioxidantes extraídos da borra de café.

Pela análise das amostras têxteis obtidas, é possível verificar que a coloração originou uma coloração castanha, conforme seria previsto, pela cor do sobrenadante utilizado, tendo a cor mais intensa sido obtida para as amostras têxteis 2,5, 6, 7 e 9.

Tabela 10. Resultados da avaliação das propriedades de cor das amostras têxteis

Ensaio	Amostra	$\Delta E$	K/S <sub>NE</sub>	K/S <sub>E</sub>
1	CO <sub>1</sub>	0,63	0,37	0,32
2	CO: Pré- tratamento 1 <sub>2</sub>	0,88	1,48	1,29
3	CO: Pré- tratamento 2 <sub>3</sub>	0,84	0,43	0,35
4	CO: Pré-tratamento 1 + ácido <sub>6</sub>	0,83	1,96	1,72
5	CO: Pré-tratamento 1 + base <sub>7</sub>	1,28	1,44	1,17
6	WO <sub>4</sub>	1,65	3,54	3,10
7	WO: Pré-tratamento 2 <sub>5</sub>	1,90	1,43	1,22
8	WO: Pré-tratamento 1 + ácido <sub>8</sub>	2,08	3,66	2,58
9	WO: Pré-tratamento 1 + base <sub>9</sub>	1,82	6,10	5,43

Com base nos resultados indicados na Tabela 13, é possível afirmar que a diferença total de cor ( $\Delta E$ ) é mais elevada para as amostras têxteis de lã, quando comparada com os valores obtidos para as amostras de algodão. Tendo por base os valores de referência utilizados pela indústria têxtil, pode afirmar-se que não ocorreu descoloração significativa no têxtil quando o  $\Delta E$  é inferior a 1. Assim podemos afirmar que, quando as amostras são expostas à radiação solar, ocorre a descoloração das mesmas, mas que esta não é significativa no caso das amostras 1, 2, 3 e 6 e é pouco significativa para as amostras restantes.

Determinou-se também a força colorística das amostras não expostas à radiação solar (K/S<sub>NE</sub>), bem como a força colorística das amostras exposta à radiação solar (K/S<sub>E</sub>) com o intuito de determinar a variação do tom do têxtil, e assim entender melhor o  $\Delta E$  superior de algumas amostras. Isto porque quanto maior for o tom das amostras, ou seja, o valor da força colorística, maior será o  $\Delta E$  após a exposição à radiação solar.

## 4.4 Produção de Carvões Ativados

### 4.4.1 Caracterização dos grupos químicos funcionais

A espectroscopia FTIR, usando reflectância total atenuada (ATR) permitiu obter os espectros característicos das amostras BS e BR, sendo estes bastante semelhantes, tal como é possível observar pela Figura 15, estando em concordância com os da literatura [7], assemelhando-se ao espectro característico da lenhina e da celulose.

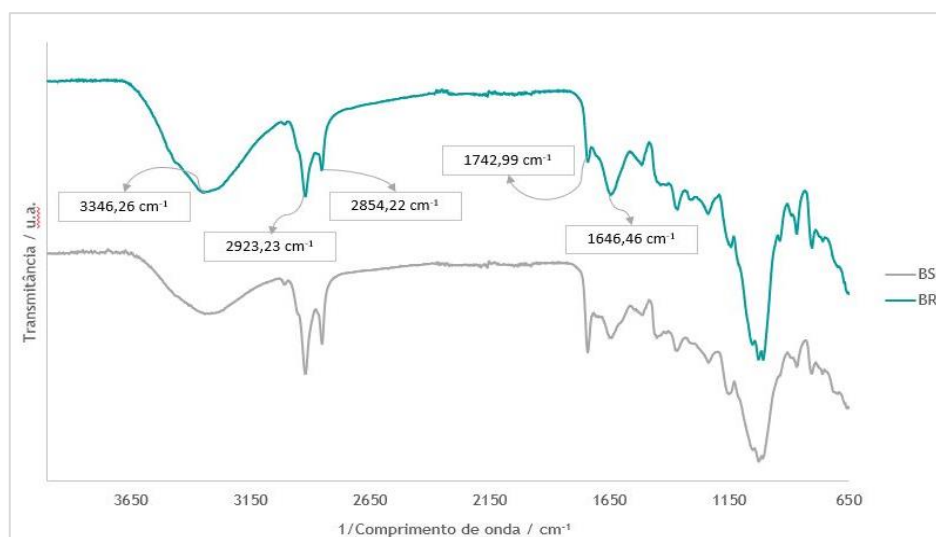


Figura 15. Espectros FTIR-ATR das amostras BS e BR.

Analisando o gráfico da Figura 15, é evidente a semelhança entre os espectros das amostras BS e BR, estando assinaladas as principais bandas espectrais e os respectivos números de onda. As bandas espectrais evidenciadas permitem caracterizar as principais ligações presentes na estrutura da borras, correspondendo aos seguintes grupos funcionais (Tabela 11):

Tabela 11. Bandas espectrais de infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ ) para as amostras de BS e BR

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	3346	2923	2854	1742	1646
Tipo de ligação	N-H	C-H	C-H	C=O	O-H

Embora esta análise seja qualitativa, é possível afirmar que o processo de extração por autohidrólise não afetou significativamente a estrutura química das borras de café, pelo que se pode assumir que as propriedades estruturais das BS se mantêm nas BR. Contudo esta análise não é suficiente para conclusões determinantes, pelo que se procedeu a ensaios complementares de TGA de modo a analisar a viabilidade de uma nova valorização.

#### 4.4.2 Caracterização térmica das borras de café

Numa fase inicial do estudo, foram consideradas para a produção de carvões amostras de BS e BR e as mesmas amostras impregnadas com hidróxido de potássio, KOH (BSK e BRK, respetivamente), em diferentes razões de borra (B):KOH (BKOH 1:1; BKOH 1:4; BKOH 4:1). A análise térmica no TGA, em atmosfera inerte, permitiu determinar o resíduo resultante da carbonização das borras do café e assim, averiguar a sua rentabilidade para a produção de carvões. Deste modo, esta análise permitiu selecionar a amostra mais promissora para a produção de carvões.

Nos termogramas (percentagem mássica em função da temperatura) de todas as amostras analisadas, foi possível visualizar 2 picos principais na curva de derivada (Anexo 6). O

primeiro pico (entre os 25 e 180 °C aproximadamente) corresponde à perda de água presente na amostra e o segundo pico corresponde à degradação das borras. Nas amostras que contêm KOH surge um pico final que corresponde à degradação do KOH, aumentando de intensidade com o aumento da quantidade do mesmo.

Na Tabela 12 estão indicadas as percentagens mássicas residuais das várias amostras analisadas, expressas em relação à massa inicial da amostra. Os valores obtidos resultaram dos termogramas obtidos, e da respetiva derivada.

*Tabela 12. Percentagem mássica residual (%MR) obtida para as amostras de BS e BR isoladamente ou impregnadas com KOH, em diferentes razões, resultante da análise TGA*

Amostra	%MR
BS	13,4
BSK 4:1	31,7
BSK 1:1	68,5
BSK 1:4	83,8
BR	8,8
BRK 4:1	22,6
BRK 1:1	59,0
BRK 1:4	83,5

A partir dos termogramas obtidos, foi possível verificar um efeito positivo da utilização de KOH, uma vez que quanto maior é a quantidade deste, maior a massa residual final obtida. Comparando os valores de massa residual obtidos para as borras BS e BR isoladamente e impregnadas com KOH, para as diferentes razões testadas, as diferenças não são significativas. Estes resultados validam a utilização das borras provenientes da reação de autohidrólise, tornando possível a sua dupla valorização.

Embora haja um aumento significativo da massa residual nas amostras de razão 1:4 (BSK 1:4 e BRK 1:4), esta razão não é a ideal, uma vez que o KOH é bastante higroscópico, pelo que a sua presença em grandes quantidades provoca um aumento considerável da quantidade de água na amostra. A este reagente está também associado um custo (e um impacto ambiental) que não será vantajoso se utilizado em quantidades tão elevadas para combinação com um subproduto com vista à sua valorização. Tendo em conta estas considerações, selecionou-se a amostra BRKOH 1:1 para a produção de carvões (e ativação química).

#### 4.4.3 Determinação do carbono fixo

Nesta fase do estudo, pretendeu-se caracterizar as borras de café depois destas serem submetidas ao reator, para extração dos compostos antioxidantes, de modo a determinar o

carbono fixo na amostra e assim, determinar a viabilidade da sua utilização para a produção de carvões.

A Figura 16 apresenta os termogramas obtidos para as amostras BRKOH 1:1, BR e BS.

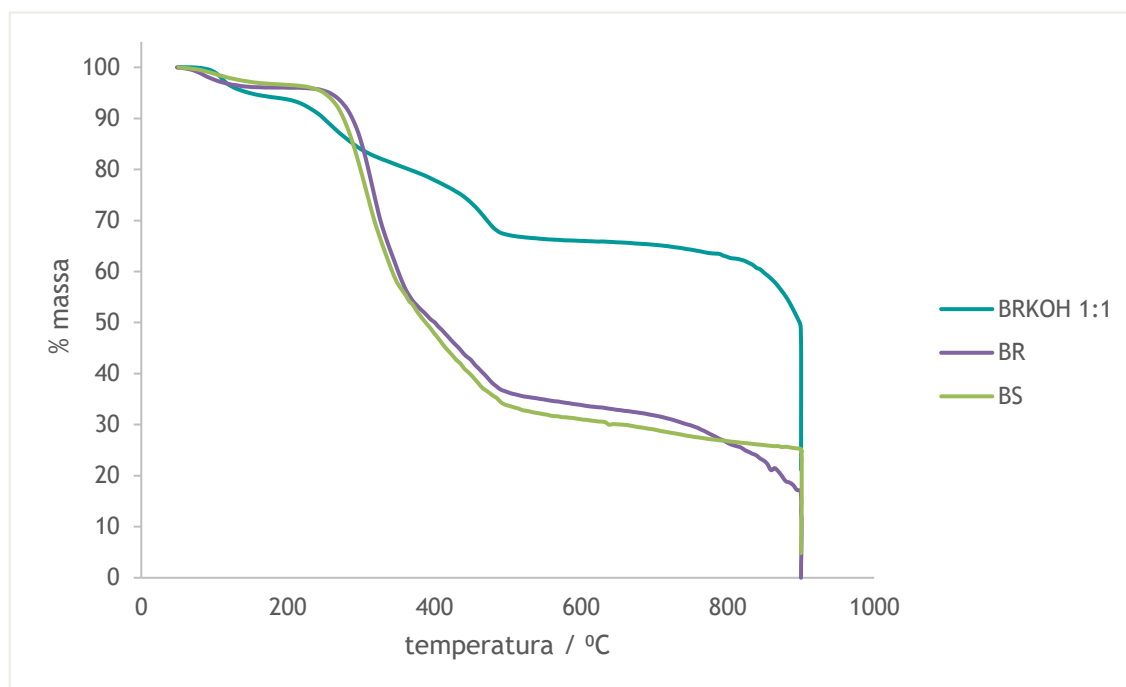


Figura 16. Termogramas das amostras BRKOH 1:1, BR e BS.

Numa primeira análise, as amostras BR e BS têm perfis térmicos bastante semelhantes, o que valida o facto do processo de autohidrólise não alterar significativamente as propriedades das borras. Por outro lado, comparando a curva de BR com BRKOH 1:1, a diferença é notória uma vez que a amostra BR tem uma perda de massa significativa (64 % perda massa em BR e 23 % perda massa em BRKOH 1:1), entre os 250 e os 500 °C. O facto da amostra BRKOH 1:1 conservar a massa é bastante positivo, uma vez que o agente químico KOH, tem por objetivo promover a polimerização e aromatização dos compostos, procedendo à produção de estruturas de carbono mais condensadas, tendo atuado de forma positiva. É de salientar que o comportamento da amostra BRKOH 1:1 é semelhante ao indicado na literatura <sup>[45]</sup>.

Determinou-se a massa de carbono fixo com base na massa perdida após mudança de atmosfera para ar a 900 °C, como descrito na secção 3.5.2.1, tendo-se obtido uma perda de massa de 1,70 mg para a mostra BRKO 1:1, correspondente a uma percentagem de carbono fixo de 18 %.

Dado que as borras de café são de base lenho-celulósica, decompondo-se facilmente por ação térmica, era esperado um valor baixo de carbono fixo.

#### 4.4.4 Produção de carvões ativados por ativação química e física

Conforme referido anteriormente, selecionou-se a amostra BRKOH 1:1 para a produção de carvões por ativação química, e a amostra BR para a ativação física.

As temperaturas de produção e ativação dos carvões ensaios foram selecionadas com base nos resultados do TGA da Figura 16. Assim sendo, optou-se por escolher temperaturas entre os limites críticos, isto é, que não correspondem a alterações estruturais cruciais na amostra: 550 °C, 650 °C e 750 °C.

Especificamente, a produção de carvões ocorreu em quatro condições diferentes:

- Ativação química da amostra BRKOH 1:1, a 550 °C, a 650 °C e a 750 °C, em azoto;
- Ativação física da amostra BR em atmosfera de CO<sub>2</sub>.

Os resultados obtidos para os diferentes ensaios estão indicados na Tabela 13. A massa obtida à saída do forno é maioritariamente KOH, pelo que se procedeu à sua neutralização para obter a massa somente de BR ( $m_{\text{neutralizada}}$ ). O rendimento do processo,  $\eta$  foi calculado de acordo com a (Equação 3), secção 3.6.1..

Tabela 13. Compilação dos resultados dos vários ensaios de produção de carvões

Ensaio	Temperatura	Tipo ativação	$m_{\text{BRKOH 1:1}}$	$m_{\text{BR}}$	$m_{\text{saída forno}}$	$m_{\text{neutralizada}}$	$\eta$
	°C		g	G	G	g	
A	550	Química	1,01	0,505	0,49	0,06	11,9
B	650	Química	1,00	0,500	0,47	0,05	10,0
C	750	Química	1,00	0,500	0,45	0,04	8,0
D	750	Física	1,00	-	0,22	0,22	22,0

Tal como era esperado pela literatura, a ativação química a temperaturas mais elevadas resultou numa massa final inferior e, conseqüentemente, num menor rendimento. Por outro lado, com o processo de ativação física obteve-se um rendimento consideravelmente superior, contudo este não é indicativo de um carvão ativado de qualidade superior. Os carvões são caracterizados segundo diversas propriedades, sendo que os requisitos variam consoante as aplicações a que se destinam, pelo que um rendimento elevado não é indicativo de uma área superficial elevada.

#### 4.4.5 Análise Isotérmica de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 196 °C

De forma a caracterizar as propriedades texturais dos carvões produzidos (ensaios A a D), procedeu-se à análise das respetivas isotérmicas de adsorção N<sub>2</sub>-196 °C (Figura 17), dadas pelo volume do gás adsorvido/dessorvido em função da pressão relativa.

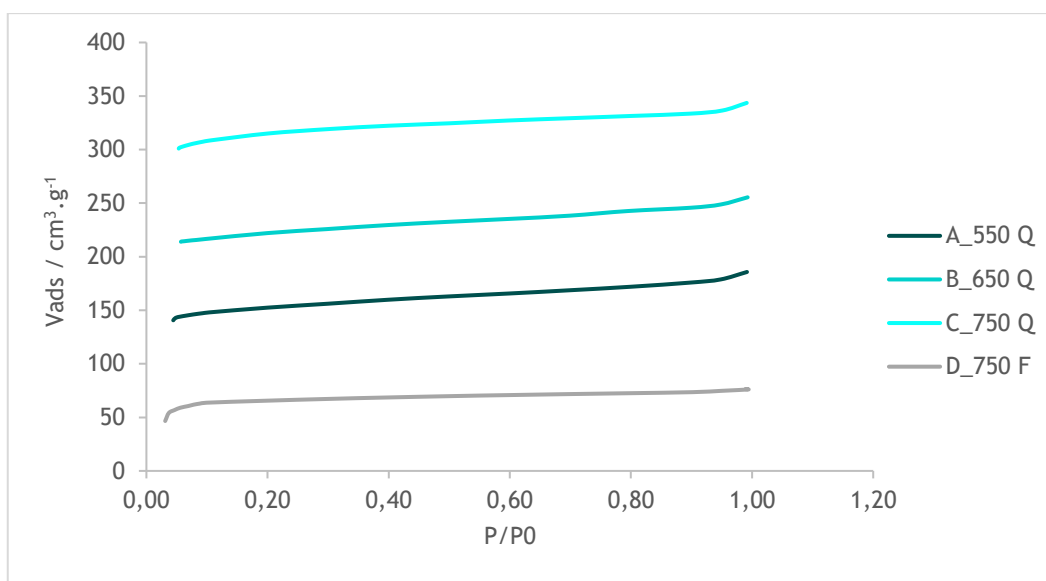


Figura 17. Isotérmicas de adsorção obtidas para os carvões produzidos e com ativação química (A a C) e física (D).

As propriedades texturais do carvão foram determinadas utilizando diferentes métodos (através do software QuantaChrome - NovaWin). Determinou-se a área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) através da equação de BET e o volume total de poros ( $V_{\text{T}}$ ) através da quantidade adsorvida a  $P/P_0 = 0,95$ . Determinou-se o volume de microporos ( $V_{\mu}$ ) e a área de mesoporos ( $S_{\text{meso}}$ ) através do método de t.

A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos para os quatro carvões produzidos.

Tabela 14. Características dos carvões obtidos pela análise da isotérmica BET

Ensaio	A	B	C	D
$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	508	745	1061	264
$V_{\mu}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,200	0,307	0,455	0,091
$S_{\text{meso}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	78	79	69	25
$V_{\text{T}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,277	0,385	0,521	0,116

As amostras A, B e C foram ativadas quimicamente a 550, 650 e 750 °C, respetivamente, pelo que era esperado que a área BET ( $S_{\text{BET}}$ ) aumentasse com o aumento da temperatura do ensaio. Além disso, com o aumento da temperatura, o volume e a área de microporos aumentou e a área externa superficial (área que não inclui microporos) diminuiu.

Relativamente ao ensaio D, de produção de carvão a 750 °C e ativação física, era esperado um material de porosidade reduzida, quando comparado com as amostras anteriores. A  $S_{\text{BET}}$  foi consideravelmente baixa, 264  $\text{m}^2/\text{g}$ , quando comparado à amostra com ativação química a 750 °C (amostra C), com  $S_{\text{BET}} = 1061 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### 4.4.6 Determinação das propriedades desodorantes

Para avaliar a capacidade de retenção de odores corporais (designadamente o 2-nonenal), procedeu-se à análise cromatográfica das amostras (A, C e D) de gás resultante e com



ativação química (a 550 e 750 °C) e com ativação física. Os resultados obtidos para a área dos picos do marcador odorífero nas diferentes análises efetuadas constam do Anexo 7.

Na Figura 18 é possível visualizar os resultados da percentagem de redução de odor para as amostras de carvão analisadas. A amostra resultante do ensaio D (750F) foi a que apresentou a percentagem de redução de odor mais baixa (4 %), o que já era esperado devido à reduzida área BET e ao volume total poros e microporos mais reduzido, comparativamente às restantes amostras. Por outro lado, as amostras com ativação química - ensaios A (550Q) e C (750Q) apresentaram valores de percentagem de redução do marcador odorífero bastante elevados, 90 e 95 % respetivamente. No entanto, os erros associados a estas determinações (25 e 22 %, respetivamente) são muito elevados, estando os resultados dentro da mesma gama, pelo que não é possível concluir qual a condição de ativação química que originará o melhor desempenho em termos de propriedades desodorantes.

Para efetivamente compreender qual o carvão com melhores características para o objetivo de adsorção de odores será necessário dispor de uma quantidade superior de amostra de carvão, de modo a seguir as indicações da norma em termos da massa de material (500 mg) para a quantidade de marcador odorífero utilizada.

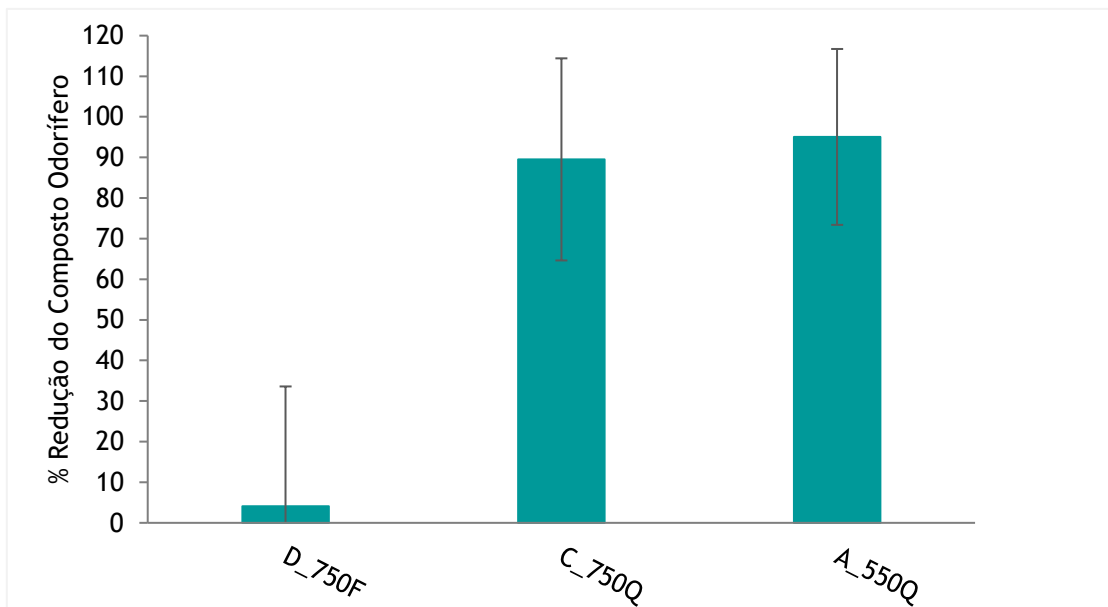


Figura 18. Comparação da % Redução do composto odorífero para as amostras de carvão produzidos e com ativação física (D) e química (A e C).

## 5 Conclusões

Com a realização deste projeto de mestrado, desenvolveram-se diferentes vias de processamento das borras de café, com vista à sua valorização têxtil, e respetiva caracterização. O processamento ocorreu em duas etapas principais, primeiramente a extração de compostos com atividade antioxidante por reação de autohidrólise, seguida da produção de carvões, utilizando o extrato resultante da etapa anterior.

O processo de extração por autohidrólise foi estudado com o intuito de determinar a influência de três fatores - temperatura e tempo de extração e razão L/S - na atividade antioxidante (determinada pela percentagem de inibição do radical ABTS) da fração resultante do sobrenadante, tendo-se desenvolvido para tal um planeamento fatorial de ensaios, com recurso à ferramenta estatística "Design expert". Nas condições testadas, obteve-se uma percentagem de inibição do radical ABTS compreendida entre 26 e 88 %.

Com base na análise estatística dos resultados obtidos, foi possível concluir que apenas o tempo de extração não influenciou significativamente a variável de resposta - atividade antioxidante avaliada pela percentagem de inibição do radical ABTS. A temperatura de extração foi a variável com maior impacto na resposta. Efetivamente, a temperatura elevada promoveu a decomposição das principais estruturas das borras de café, originando composto solúveis, como polissacarídeos, com comprovada atividade antioxidante.

O planeamento referido permitiu reduzir o número de ensaios realizados, quando comparado com a abordagem clássica de variação de um fator de cada vez (metodologia OFAT), bem como otimizar o processo de extração. As condições definidas como ótimas para a obtenção de uma percentagem de inibição mínima de 80 % foram: Temperatura=190 °C, tempo= 30 min e razão L/S= 10 ml/g. Validou-se o modelo matemático linear para a atividade antioxidante dos compostos extraídos da borra de café, nas condições referidas, tendo-se obtido uma percentagem de inibição de  $(83 \pm 5) \%$ .

Foram realizados ensaios complementares para caracterizar o sobrenadante, designadamente para determinação do TOC e da presença de açúcares redutores. Relativamente ao TOC, foi visível o aumento de material solúvel em solução com o aumento da temperatura de extração, bem como a sua relação com o aumento da percentagem de inibição, estando os valores compreendidos entre 475 e 1769 mg/L para uma diluição de 10 % (v/v) da solução original (sobrenadante). O método espectrofotométrico com DNS validou a presença de açúcares redutores em solução, sendo que os resultados apresentaram a tendência dos do TOC, tendo a concentração aumentado com o aumento da temperatura de extração, tendo-se obtido concentrações compreendidas entre 0,662 e 2,083 mg/mL para diluição de 10% (v/v) do sobrenadante. Adicionalmente determinou-se a dimensão das partículas em suspensão,

apresentando tamanho médio entre 280 e 360 nm. Em suma, o sobrenadante é rico em compostos com elevada capacidade antioxidante, certamente de origem polissacarídea.

O sobrenadante derivado do processo de extração foi utilizado na coloração de têxteis, com o intuito de verificar se os compostos antioxidantes promoviam a fixação da cor, particularmente após exposição à radiação solar. No ensaio preliminar realizado, não foi observada uma descoloração visível nas amostras têxteis coloridas, após exposição.

Embora a primeira valorização tenha sido bem sucedida, verificou-se que a quantidade de extrato resultante (BR) era elevado, pelo que se optou por considerar a hipótese de uma segunda valorização, tendo-se para tal determinado as características químicas (FTIR) e térmicas (TGA) deste resíduo. Comparado os grupos químicos funcionais e os perfis térmicos das BR com as borras de café não processadas (BS), concluiu-se que estes são idênticos, pelo que se procedeu a uma nova valorização com vista à sua aplicação têxtil: produção de carvões para obtenção de propriedades desodorantes em têxteis. Determinou-se que a razão BRKOH 1:1 seria a razão ideal na produção de carvões, havendo assim, um compromisso entre a massa final obtida e as desvantagens associadas à utilização do agente químico KOH (acréscimo da humidade, custo elevado e impacto ambiental superior). Os ensaios realizaram-se entre os limites críticos identificados no termograma, para as temperaturas selecionadas: 550 °C, 650 °C e 750 °C. A ativação química decorreu com as amostras de BRKOH 1:1, a 550 °C (A), a 650 °C (B) e a 750 °C (C), em atmosfera de azoto e a ativação física ocorreu somente para a amostra BR em atmosfera de CO<sub>2</sub> (D). O rendimento do processo foi de 11,9; 10,0; 8,0; 22,0 %, respetivamente. Contudo, para avaliar a propriedades texturais dos carvões procedeu-se à determinação e análise das respetivas isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub>. Obteve-se as áreas BET ( $S_{BET}$ ) 508, 745, 1061, 264 m<sup>2</sup>/g e volume de microporos ( $V_{\mu}$ ) de 0,200; 0,307; 0,455; 0,091 cm<sup>3</sup>/g para as amostras A, B, C e D (550Q, 650Q, 750Q e 750F) respetivamente.

Além disso, realizaram-se ensaios preliminares para aferir do potencial destes carvões apresentarem propriedades desodorantes relativamente a odores corporais (com interesse para a aplicação têxtil), tendo-se procedido à avaliação das amostras A, C e D (550Q, 750Q e 750F respetivamente) em termos da sua capacidade de retenção de odores, segundo um procedimento adaptado da norma ISO 17299-3: 2014 - Determination of deodorant properties - Part 3: Gas chromatography method.

Devido à quantidade reduzida de amostra disponível (10 mg por ensaio), apenas se realizou o ensaio com o marcador odorífero 2-nonenal, que simula o odor corporal. Foi possível verificar que a amostra 750F apresentou resultados de percentagem de redução de odor ( $4 \pm 30$  %) bastante inferiores aos obtidos para as amostras A e C ( $95 \pm 22$  e  $90 \pm 25$  %, respetivamente), sendo este resultado facilmente explicado pela  $S_{BET}$  das amostras, bem como pela dimensão dos poros. Relativamente às amostras 550Q e 750Q, não foi possível determinar qual é a mais eficiente uma vez que a percentagem de redução de odor apresenta erros

superiores a 20 %, encontrando-se dentro da mesma gama de resultados. Contudo, é possível afirmar que estes carvões são fortes candidatos à incorporação têxtil.

Deste modo, este projeto permitiu aferir do potencial de valorização das borras de café, subproduto da indústria do café, em aplicações têxteis. Os compostos antioxidantes extraídos pelo processo de reação de autohidrólise poderão ser usados como auxiliares de fixação de cor no processo de coloração têxtil (bem como na produção de têxteis cosméticos), ao passo que a borra de café após extração dos compostos de natureza polissacarídea, pode ser usada na produção de carvões ativados para obtenção de propriedades desodorantes em têxteis.

## 6 Avaliação do trabalho realizado

### 6.1 Objetivos Realizados

Este projeto teve por principal objetivo aferir do potencial de valorização de compostos obtidos a partir de borras de café em aplicações têxteis. Pelo processo de extração de autohidrólise obteve-se uma fração rica em compostos antioxidantes, tendo sido testada a sua aplicação na coloração têxtil, como auxiliar na fixação da cor. Determinou-se também o potencial de retenção de odores indesejáveis (especificamente, em relação ao marcador odorífero que simula o odor corporal) por parte dos carvões produzidos a partir da fração de borra de café após extração dos compostos antioxidantes. No entanto, não foi possível testar a sua aplicação em têxteis, dada a quantidade reduzida de amostra disponível. Assim, é possível afirmar que se cumpriu o objetivo em termos da obtenção e caracterização dos compostos e materiais com propriedades de interesse para a indústria têxtil. Contudo, é importante desenvolver as soluções têxteis com incorporação dos compostos e materiais obtidos da valorização das borras de café.

### 6.2 Outros Trabalhos Realizados

Como auxílio ao estudo e otimização do processo de extração de autohidrólise, recorreu-se à técnica estatística de planeamento de experiências, *Design Of Experiments* (DOE), uma ferramenta de elevado interesse para as diversas áreas de Engenharia.

### 6.3 Limitações e Trabalho Futuro

A principal limitação ocorreu na produção de carvões, uma vez que a quantidade obtida foi muito reduzida, estando limitada pela massa introduzida no forno (máximo de 1 g). A quantidade reduzida de amostra de carvão impossibilitou a sua caracterização nas condições definidas pelo procedimento normativo para determinação das propriedades de retenção de odores com relevância em artigos têxteis, bem como impediu a sua incorporação em têxteis.

No decurso de ensaios futuros deverão ser estudadas e desenvolvidas novas aplicações para o sobrenadante rico em compostos antioxidantes. Relativamente à produção de carvões ativados esta deverá ser otimizada, estudando a influência da temperatura e de reagentes de ativação alternativos. Posteriormente, o potencial desodorante dos carvões deverá ser avaliado cumprindo na íntegra as condições referidas na norma acima. Por fim, é imperativo a incorporação dos carvões obtidos em têxteis, quer através de processos de extrusão em fibras sintéticas, quer de processos de acabamento.

## **6.4 Apreciação Final**

A concretização do projeto de mestrado em ambiente empresarial foi uma experiência bastante enriquecedora. Esta possibilitou a valorização de subprodutos, aquisição de competências técnicas na área têxtil, bem como a utilização de diversos equipamentos de caracterização. Além disso, um contacto mais direto com a realidade empresarial demonstrou ser uma mais valia a nível pessoal.

## 7 Referências

- [1] S. I. Mussatto, E. M. S. Machado, S. Martins, and J. A. Teixeira, "Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues," *Food and Bioprocess Technology*, journal article vol. 4, no. 5, p. 661, March 31 2011.
- [2] I. C. Organization. (2018) Relatório da produção total desde 1999 até 2018. Available: [http://www.ico.org/trade\\_statistics.asp](http://www.ico.org/trade_statistics.asp)
- [3] F. Processing. *the ten most trade food and beverage commodity* Available: [www.foodprocessing-technology.com](http://www.foodprocessing-technology.com)
- [4] I. C. Organization. (2018) Coffee market report Jan.2018. Available: <http://www.ico.org>
- [5] J. N. Wintgens, *Coffee: growing, processing, sustainable production. A guidebook for growers, processors, traders and researchers*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009, p. lv + 983 pp.
- [6] I. Anastopoulos, M. Karamesouti, A. C. Mitropoulos, and G. Z. Kyzas, "A review for coffee adsorbents," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 229, pp. 555-565, 2017/03/01/ 2017.
- [7] L. F. Ballesteros, J. A. Teixeira, and S. I. Mussatto, "Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin," *Food and Bioprocess Technology*, journal article vol. 7, no. 12, pp. 3493-3503, December 01 2014.
- [8] A. Jiménez-Zamora, S. Pastoriza, and J. A. Rufián-Henares, "Revalorization of coffee by-products. Prebiotic, antimicrobial and antioxidant properties," *LWT - Food Science and Technology*, vol. 61, no. 1, pp. 12-18, 2015/04/01/ 2015.
- [9] A. Zorro and R. Lavecchia, "Spent coffee grounds as a valuable source of phenolic compounds and bioenergy," *Journal of Cleaner Production*, vol. 34, pp. 49-56, 2012/10/01/ 2012.
- [10] A. Stalmach, W. Mullen, C. Nagai, and A. Crozier, "On-line HPLC analysis of the antioxidant activity of phenolic compounds in brewed, paper-filtered coffee," *Brazilian Journal of Plant Physiology*, vol. 18, pp. 253-262, 2006.
- [11] B. Claude, "Utilisation des sous-produits du café," (in fre), *Café, Cacao, Thé*, Journal article vol. 23, no. 2, pp. 146-152, 1979.
- [12] D. I. Givens and W. P. Barber, "In vivo evaluation of spent coffee grounds as a ruminant feed," *Agricultural Wastes*, vol. 18, no. 1, pp. 69-72, 1986/01/01/ 1986.
- [13] D. García-García, A. Carbonell, M. D. Samper, D. García-Sanoguera, and R. Balart, "Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spent coffee ground (SCG) powder," *Composites Part B: Engineering*, vol. 78, pp. 256-265, 2015/09/01/ 2015.
- [14] I. Safarik, K. Horska, B. Svobodova, and M. Safarikova, "Magnetically modified spent coffee grounds for dyes removal," *European Food Research and Technology*, journal article vol. 234, no. 2, pp. 345-350, February 01 2012.
- [15] L. F. Ballesteros, M. A. Cerqueira, J. A. Teixeira, and S. I. Mussatto, "Characterization of polysaccharides extracted from spent coffee grounds by alkali pretreatment," *Carbohydrate Polymers*, vol. 127, pp. 347-354, 2015/08/20/ 2015.
- [16] L. F. Ballesteros, J. A. Teixeira, and S. I. Mussatto, "Extraction of polysaccharides by autohydrolysis of spent coffee grounds and evaluation of their antioxidant activity," *Carbohydrate Polymers*, vol. 157, pp. 258-266, 2017/02/10/ 2017.
- [17] S. I. Mussatto, L. F. Ballesteros, S. Martins, and J. A. Teixeira, "Extraction of antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds," *Separation and Purification Technology*, vol. 83, pp. 173-179, 2011/11/15/ 2011.
- [18] L. F. Ballesteros, M. A. Cerqueira, J. A. Teixeira, and S. I. Mussatto, "Production and physicochemical properties of carboxymethyl cellulose films enriched with spent coffee grounds polysaccharides," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 106, pp. 647-655, 2018/01/01/ 2018.
- [19] A. S. Franca, L. S. Oliveira, and M. E. Ferreira, "Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds," *Desalination*, vol. 249, no. 1, pp. 267-272, 2009/11/30/ 2009.
- [20] S. L. Ching, M. S. Yusoff, H. A. Aziz, and M. Umar, "Influence of impregnation ratio on coffee ground activated carbon as landfill leachate adsorbent for removal of total iron and orthophosphate," *Desalination*, vol. 279, no. 1, pp. 225-234, 2011/09/15/ 2011.
- [21] S.Café. *Sustainable performance*. Available: <http://www.scafabrics.com>
- [22] L. F. Ballesteros, M. J. Ramirez, C. E. Orrego, J. A. Teixeira, and S. I. Mussatto, "Optimization of autohydrolysis conditions to extract antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds," *Journal of Food Engineering*, vol. 199, pp. 1-8, 2017/04/01/ 2017.
- [23] S. M. Lamine, C. Ridha, H.-M. Mahfoud, C. Mouad, B. Lotfi, and A. H. Al-Dujaili, "Chemical Activation of an Activated Carbon Prepared from Coffee Residue," *Energy Procedia*, vol. 50, pp. 393-400, 2014/01/01/ 2014.
- [24] M. J. B. Evans, E. Halliop, and J. A. F. MacDonald, "The production of chemically-activated carbon," *Carbon*, vol. 37, no. 2, pp. 269-274, 1999/02/01/ 1999.

- [25] N. G. T. Meneses, S. Martins, J. A. Teixeira, and S. I. Mussatto, "Influence of extraction solvents on the recovery of antioxidant phenolic compounds from brewer's spent grains," *Separation and Purification Technology*, vol. 108, pp. 152-158, 2013/04/19/ 2013.
- [26] R. N. M. J. Páscoa, L. M. Magalhães, and J. A. Lopes, "FT-NIR spectroscopy as a tool for valorization of spent coffee grounds: Application to assessment of antioxidant properties," *Food Research International*, vol. 51, no. 2, pp. 579-586, 2013/05/01/ 2013.
- [27] L. F. Ballesteros, M. J. Ramirez, C. E. Orrego, J. A. Teixeira, and S. I. Mussatto, "Encapsulation of antioxidant phenolic compounds extracted from spent coffee grounds by freeze-drying and spray-drying using different coating materials," *Food Chemistry*, vol. 237, pp. 623-631, 2017/12/15/ 2017.
- [28] Decathlon. *Toalhas de natação*. Available: <https://www.decathlon.pt>
- [29] F. S. Ghaheh *et al.*, "Antioxidant cosmetotextiles: Cotton coating with nanoparticles containing vitamin E," *Process Biochemistry*, vol. 59, pp. 46-51, 2017/08/01/ 2017.
- [30] G. P. Yao and J. H. Zheng, "Application of Vitamin E Microcapsules on Textiles," *Advanced Materials Research*, vol. 441, pp. 261-265, 2012.
- [31] P. Thiagarajan and G. Nalankilli, *Improving light fastness of reactive dyed cotton fabric with antioxidant and UV absorbers*. 2013, pp. 161-164.
- [32] C. Alonso, M. Martí, C. Barba, M. Lis, L. Rubio, and L. Coderch, "Skin penetration and antioxidant effect of cosmeo-textiles with gallic acid," *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 156, pp. 50-55, 2016/03/01/ 2016.
- [33] M. C. D. Jürgen Andreus\*, Iguatemy B. de Oliveira Junior e Ivonete O. Barcellos, "APLICAÇÃO DE CICLODEXTRINAS EM PROCESSOS TÊXTEIS," *Quim. Nova*, vol. 33, pp. 929-932, 2009.
- [34] A. L. Schiozer and L. E. S. Barata, "Estabilidade de Corantes e Pigmentos de Origem Vegetal," 2013.
- [35] V. C. K. N. Deuschle, "Avaliação fitoquímica, capacidade antioxidante e fotoprotetoras do extrato e dormulações de *Calendula officinalis* L.," 2013.
- [36] F. A. Faiz, J. S. K. Ngo, and K. Bujang, *Ascorbic acid treatment to improve the light fastness or as reducing agent on silk fabric dyed with pulverised natural dyes*. 2016, pp. 74-86.
- [37] G. C. Corporation. (2018). *Cleaning the world with activated carbon*. Available: <http://www.generalcarbon.com/facts-about-activated-carbon/activated-carbon-faq/>
- [38] CABOT. (2018). *Medical tablets & capsules*. Available: <http://www.cabotcorp.com/solutions/applications/pharmaceuticals-and-personal-care/medicinal-tablets-and-capsules>
- [39] M. Wu, Q. Guo, and G. Fu, "Preparation and characteristics of medicinal activated carbon powders by CO<sub>2</sub> activation of peanut shells," *Powder Technology*, vol. 247, pp. 188-196, 2013/10/01/ 2013.
- [40] J. M. V. Nabais, P. Nunes, P. J. M. Carrott, M. M. L. Ribeiro Carrott, A. M. García, and M. A. Díaz-Díez, "Production of activated carbons from coffee endocarp by CO<sub>2</sub> and steam activation," *Fuel Processing Technology*, vol. 89, no. 3, pp. 262-268, 2008/03/01/ 2008.
- [41] M. Insider. (2017). *Global and China Activated Carbon Market 2017-2021 - 6 Foreign and 19 Chinese Activated Carbon Enterprises*. Available: <http://markets.businessinsider.com/news/stocks/global-and-china-activated-carbon-market-2017-2021-6-foreign-and-19-chinese-activated-carbon-enterprises-1002245568>
- [42] H. Laksaci, A. Khelifi, M. Trari, and A. Addoun, "Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides," *Journal of Cleaner Production*, vol. 147, pp. 254-262, 2017/03/20/ 2017.
- [43] V. Boonamnuyvitaya, S. Sae-ung, and W. Tanthapanichakoon, "Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde," *Separation and Purification Technology*, vol. 42, no. 2, pp. 159-168, 2005/03/15/ 2005.
- [44] Shimadzu. (2018). *Equipamento TOC*. Available: <https://www.shimadzu.com/>
- [45] A. S. Summaville and J. L. I. Sampaio, "Avaliação da reatividade de materiais residuais em atmosferas inertes e oxidantes por termogravimetria," FEUP2006.



## Anexo 1 Composição química das SCG

Tabela 15. Composição química das SCG e CS, adaptado [7].

Chemical components	Composition (g/100 g dry material)	
	Spent coffee grounds	Coffee silverskin
Cellulose (Glucose)	12.40±0.79	23.77±0.09
Hemicellulose	39.10±1.94	16.68±1.30
Arabinose	3.60±0.52	3.54±0.29
Mannose	19.07±0.85	1.77±0.06
Galactose	16.43±1.66	3.76±1.27
Xylose	nd	7.61±0.02
Lignin	23.90±1.70	28.58±0.46
Insoluble	17.59±1.56	20.97±0.43
Soluble	6.31±0.37	7.61±0.16
Fat	2.29±0.30	3.78±0.40
Ashes	1.30±0.10	5.36±0.20
Protein	17.44±0.10	18.69±0.10
Nitrogen	2.79±0.10	2.99±0.10
Carbon/nitrogen (C/N ratio)	16.91±0.10	14.41±0.10
Total dietary fiber	60.46±2.19	54.11±0.10
Insoluble	50.78±1.58	45.98±0.18
Soluble	9.68±2.70	8.16±0.90

Results are expressed as mean±standard deviation;  $n=3$ . *nd* not detected

## Anexo 2 Método espectrofotométrico com ABTS

A solução de trabalho de ABTS (solução do radical catiónico ABTS) perde cor com a exposição a diversas condições, como é o caso da luz e temperatura. Para que este fator não interferisse com a leitura da absorvância das amostras, foram efetuadas leituras da absorvância das amostras controlo (solução de trabalho de ABTS, na mesma diluição das amostras) intercaladas com as amostras. O exemplo de cálculo será dado através do ensaio da Tabela 16.

Tabela 16. Exemplo das leituras de absorvância da amostra 1 e da amostra de ABTS de controlo

Amostra	Abs
	734 nm
ABTS_crtl_1	0,909
A_M10_1	0,659
A_M10_2	0,673
ABTS_crtl_2	0,899
A_M25_1	0,375
A_M25_2	0,365
ABTS_crtl_3	0,887

Para a correção da perda de acordo ABTS procedeu-se à determinação da equação da reta com os valores de ABTS controlo. A equação da reta, encontra-se na Equação 6.

$$y = -0,0037x + 0,9167 \quad (\text{Equação 6})$$

$$R^2 = 0,9973$$

em que,

y é a absorvância lida e o x é o número do ensaio.

Através da Equação 6, determinou-se a absorvância prevista da solução de trabalho de ABTS, sendo que se subtraiu os valores indicados na Tabela 16 ao resultado do primeiro controlo. Adicionou-se o valor da diferença à absorvância de cada amostra, obtendo a leitura corrigida, de acordo com os valores indicados na Tabela 17.

Tabela 17. Resultado de absorvância corrigida, % inibição média e desvio padrão( $\sigma$ )

Amostra	Abs corrigida	% Inibição média	$\sigma$
ABTS_ctrl_1	-	-	-
A_M10_1	0,663	26,4	1,59
A_M10_2	0,680		
ABTS_ctrl_2	0,910	-	-
A_M25_1	0,390	58,8	0,38
A_M25_2	0,383		
ABTS_ctrl_3	0,909	-	-

Tabela 18. % Inibição média e respetivo desvio padrão para amostras BS

	$\bar{x}$	$\sigma$
BS_10_M5	15,9	5,90
BS_10_M10	26,3	1,60
BS_10_M25	53,7	4,62
BS_15_M5	11,1	7,52
BS_15_M10	14,5	3,06
BS_15_M25	34,6	9,40
BS_20_M5	1,9	10,40
BS_20_M10	16,7	11,62
BS_20_M25	21,0	6,24

## Anexo 3 Dispersão dinâmica da luz (DLS)

O gráfico da Figura 7, no secção 4.2.1 deriva da Tabela 19 na qual é possível analisar detalhadamente o tamanho das partículas em suspensão presentes nas diversas amostras.

*Tabela 19. Resultados obtidos para o tamanho das partículas de sobrenadante (e respetivo índice de polidispersão), para as diversas amostras*

Amostra	Tamanho	Desvio	PDI
	nm	Padrão	
std_1	282	4,8	0,288
std_2	291	8,4	0,263
std_3	362	9,5	0,336
std_4	280	2,9	0,323
std_5	279	4,3	0,248
std_6	283	14,9	0,257
std_7	301	5,7	0,235
std_8	306	1,5	0,312
std_9	297	3,4	0,339
std_10	304	5,4	0,361
std_11	346	15,3	0,405

## Anexo 4 Método espectrofotométrico com DNS

Determinou-se a curva de calibração da Glucose para as concentrações: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8 mg/mL em função da absorvância lida no comprimento de onda de 540 nm. Obteve-se a seguinte equação para a reta de calibração:

$$y = 0,5622 x - 0,0198 \quad (\text{Equação 7})$$

Em que

y corresponde à Absorvância lida;

x corresponde à concentração de Glucose.

Representada no gráfico da

Figura 19,

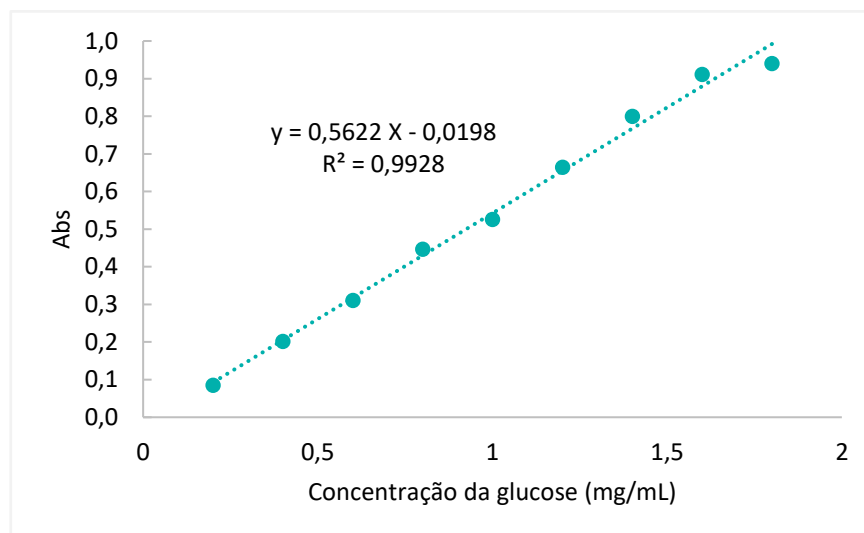


Figura 19. Curva de calibração do marcador Glucose.

Através da Equação 7, determinou-se a concentração de açúcares redutores com base nos valores de absorvância lidos para as diferentes amostras de sobrenadante, apresentada na Tabela 20.

*Tabela 20. Resultados do método espectrofotométrico com DNS - absorvância e respetiva concentração de açúcares redutores*

<b>Amostra</b>	<b>Abs 540nm</b>	<b>Concentração mg/mL</b>
std_1	0,523	0,965
std_2	0,776	1,416
std_3	0,353	0,662
std_4	0,658	1,205
std_5	0,506	0,934
std_6	1,152	2,083
std_7	0,400	0,747
std_8	0,641	1,174
std_9	0,453	0,840
std_10	0,507	0,937
std_11	0,487	0,901

## Anexo 5 Validação do modelo obtido pela ferramenta estatística *Design Of Experiments*

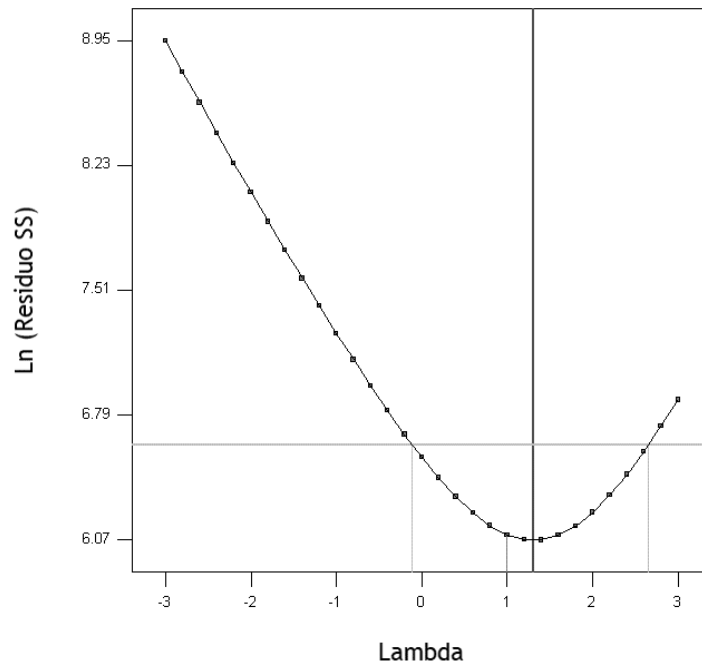


Figura 20. Gráfico Box Cox resultante da análise do planejamento fatorial.

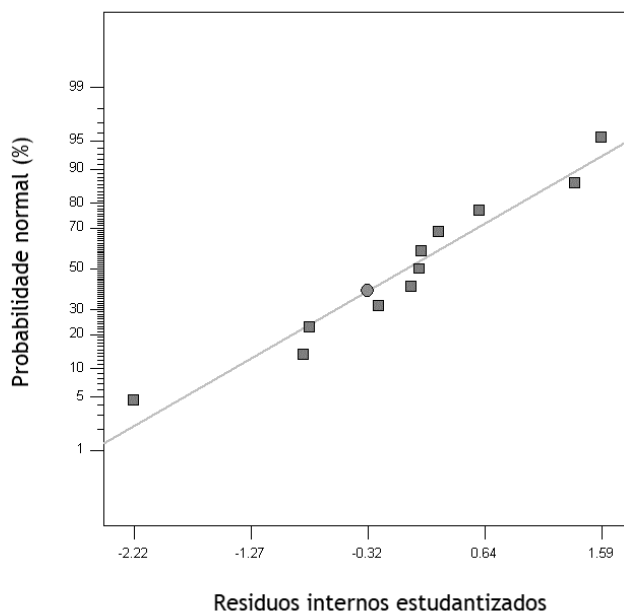


Figura 21. Distribuição normal dos resíduos.

Na Figura 21 os pontos apresentam uma distribuição normal (estão distribuídos de forma aleatória ao longo de uma linha reta), o que contribui para a validação do modelo.

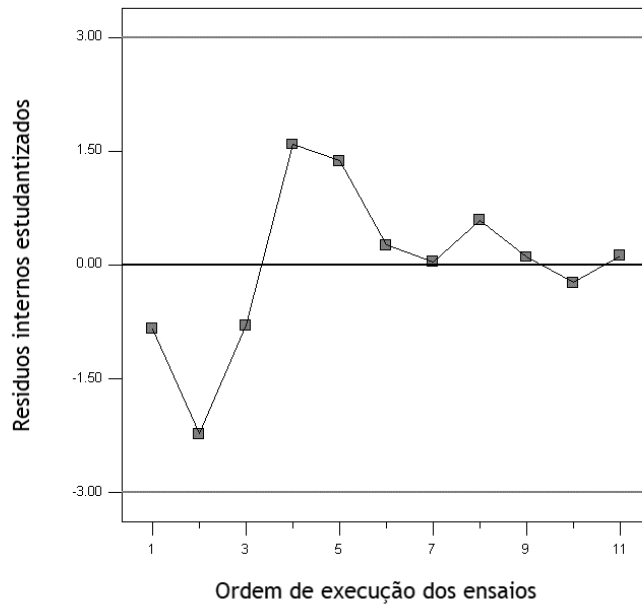


Figura 22. Distribuição dos resíduos internos versus ordem de execução do ensaio.

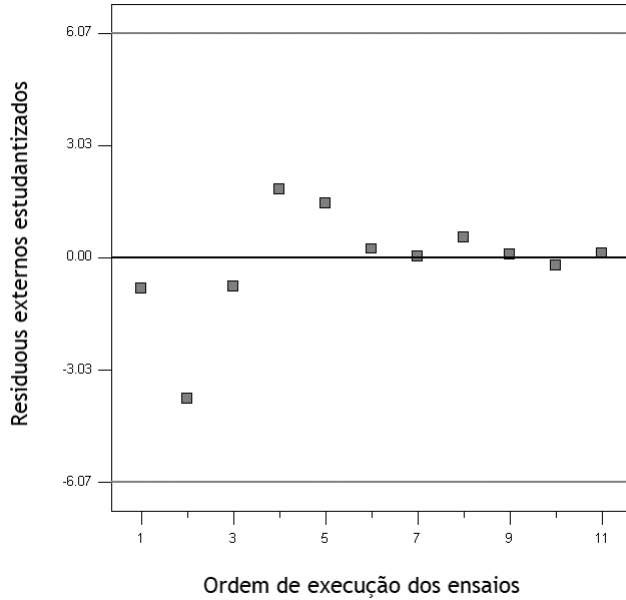


Figura 23. Distribuição dos resíduos externos versus ordem de execução do ensaio.

As Figura 22 e Figura 23 não apresentam nenhum ponto fora dos limites superior e inferior, pelo confirmam a validação do modelo.



## Anexo 6 Análise termogravimétrica (TGA)

Os gráficos das figuras seguintes referem-se aos termogramas correspondentes aos ensaios de TGA realizados no CeNTI, para caracterização térmica das borras de café.

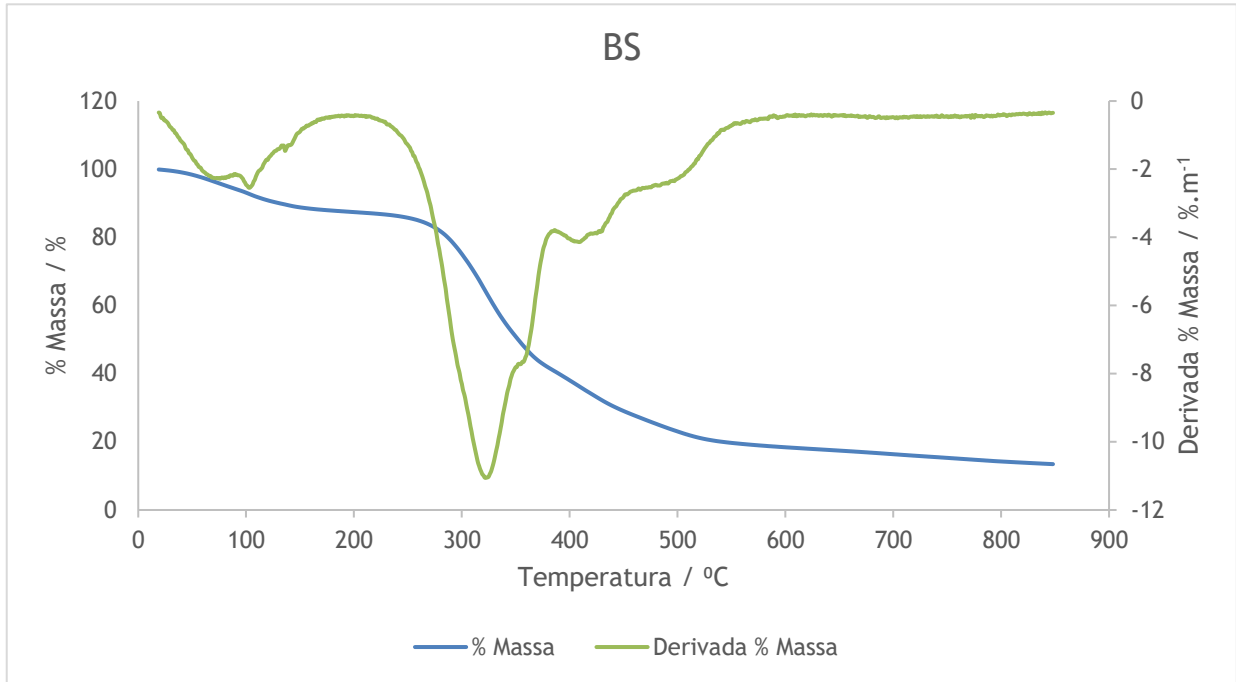


Figura 24. Curva de TGA e respetiva derivada para amostra BS.

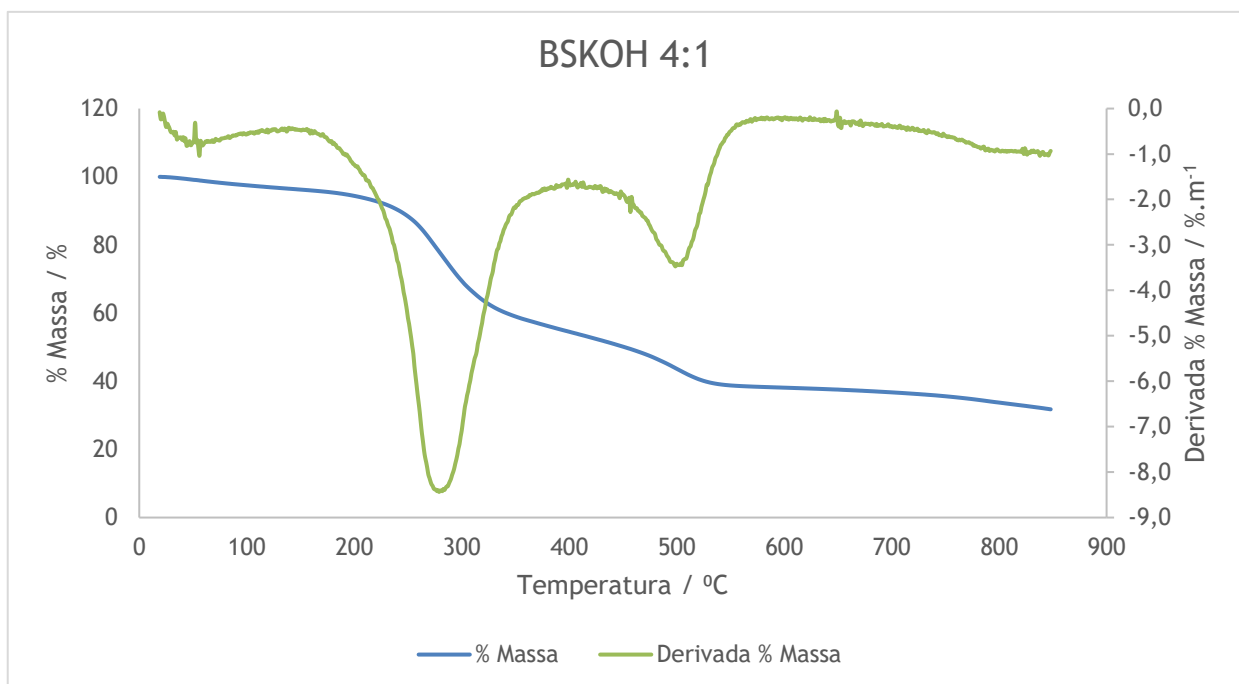


Figura 25. Curva de TGA e respetiva derivada para amostra BSKOH 4:1.

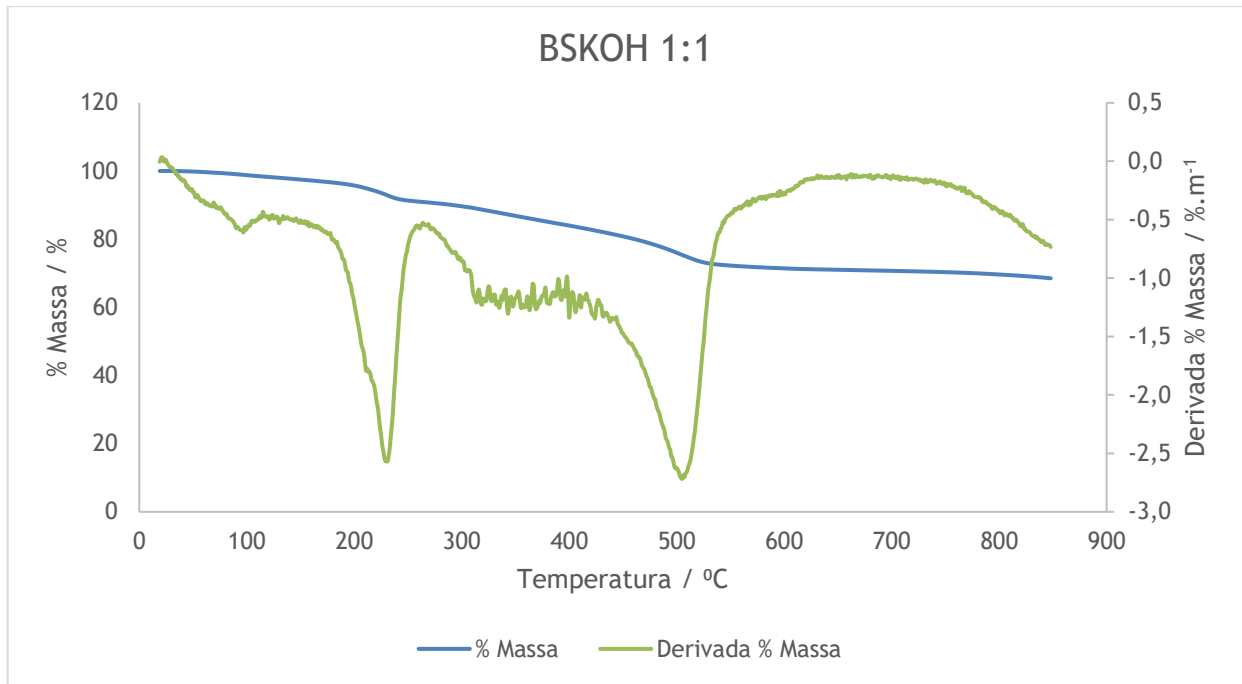


Figura 26. Curva de TGA e respetiva derivada para amostra BSKOH 1:1.

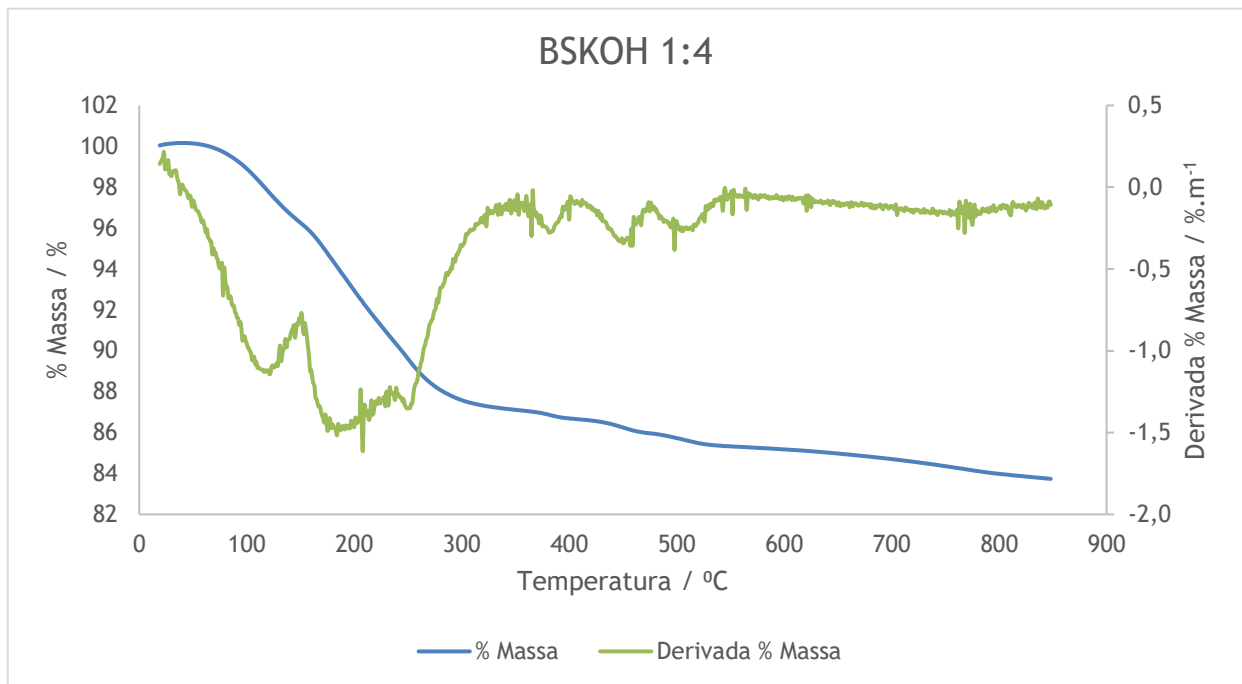


Figura 27. Curva de TGA e respetiva derivada para amostra BSKOH 1:4.

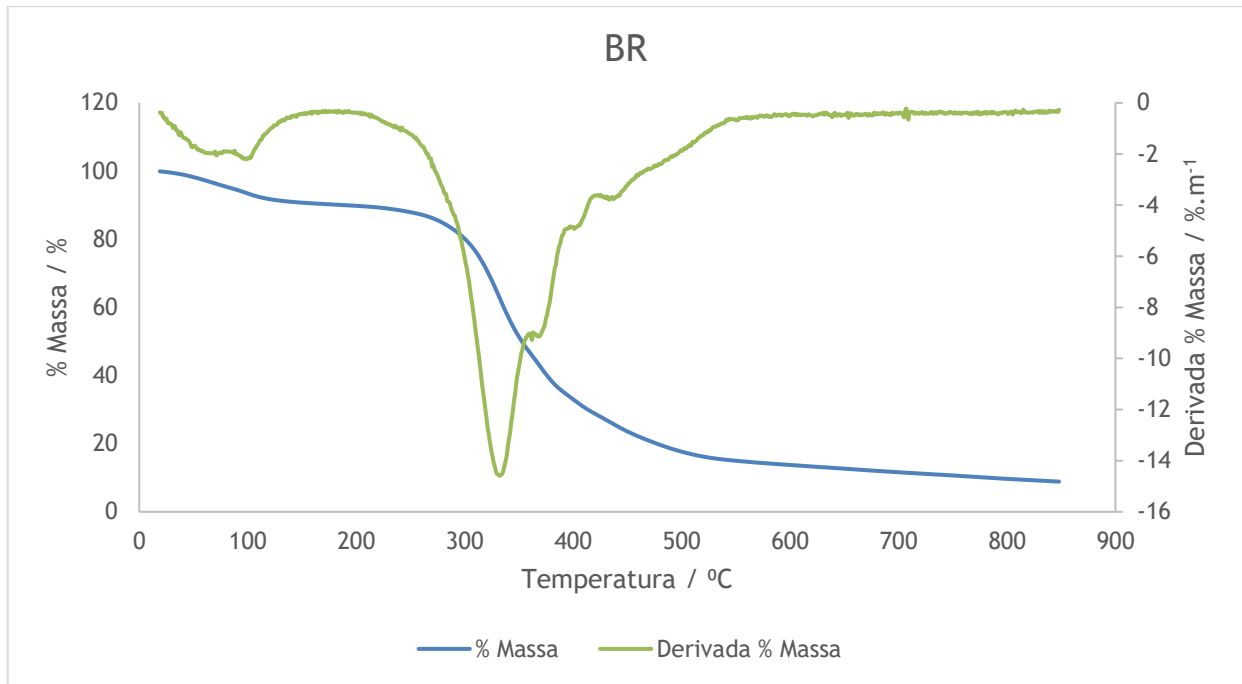


Figura 28. Curva de TGA e respetiva derivada para amostra BR.

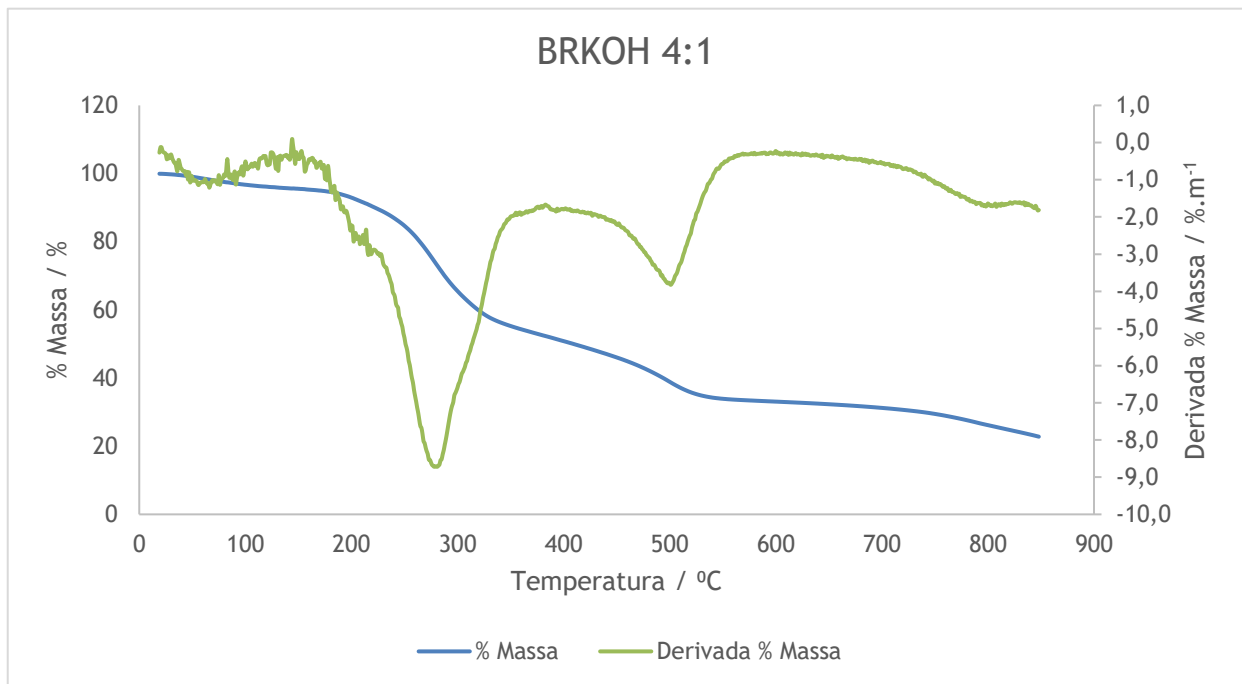


Figura 29. Curva de TGA e respetiva derivada para amostra BRKOH 1:4.

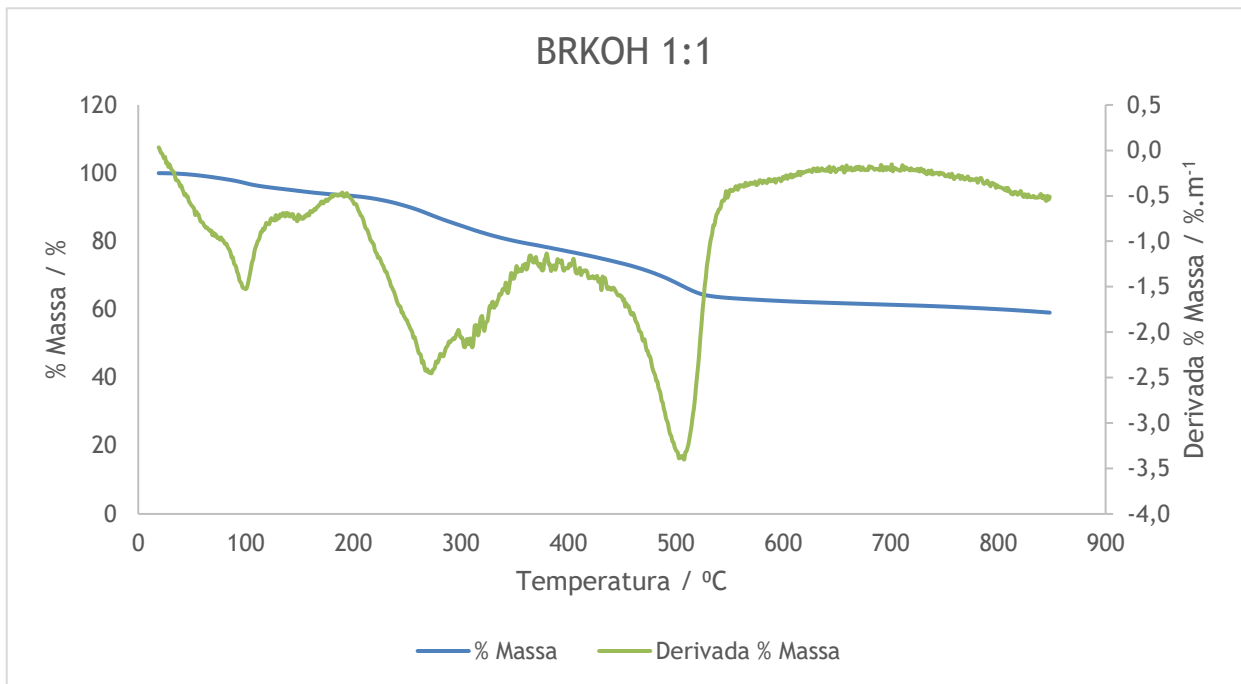


Figura 30. Curva de TGA e respetiva derivada para amostra BRKOH 1:1.

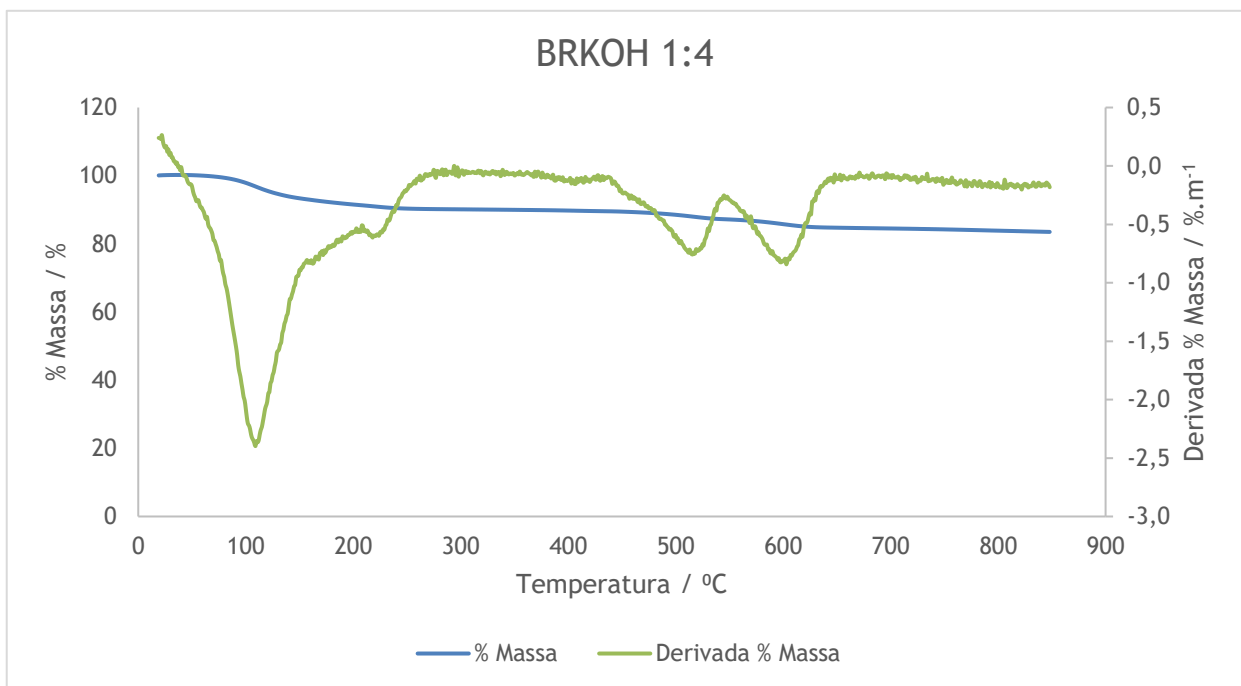


Figura 31. Curva de TGA e respetiva derivada para amostra BRKOH 1:4.

## Anexo 7 Análise por cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama (GC-FID)

Os ensaios realizados com o objetivo de determinar as propriedades desodorantes dos carvões produzidos realizaram-se nas condições de temperatura de 22 °C e de humidade relativa de 54,7 %.

Os resultados foram obtidos segundo a linha de cálculo apresentada:

Tabela 21. Área dos picos obtidos para a primeira amostra - exemplo para cálculo

	Área do pico do 2-nonenal (u.a.)			
2-nonenal	19246,3	12708,3	13871,8	15199,0
Amostra C_750Q	10616,2	16452,5	16830,0	-

Na Tabela 21 estão indicadas as áreas obtidas para o marcador odorífero ao longo de todos os ensaios, bem como os resultados obtidos para a primeira amostra, que serão utilizados para o exemplo de cálculo. Segue-se a Tabela 22 com a média ( $\bar{x}$ ), desvio padrão( $\sigma$ ) e erros associados ao cálculo.

Tabela 22. Determinação da média, desvio padrão e erro associado ao cálculo da %redução

	$\bar{x}$	$\sigma$	Cálculo do erro	
			ES	Subtração da área do Controlo
2-nonenal controlo	15256,4	2848,0	-	-
Amostra C_750Q	14632,9	3483,7	4499,7	623,4
Amostra A_550Q	1599,3	292,0	2862,9	13657,1
Amostra D_750F	754,7	87,1	2849,3	14501,7

Determinou-se a área média ( $\bar{x}$ ) pela seguinte Equação 8:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (\text{Equação 8})$$

Em que,

$x_i$  - área do pico de cada ensaio

$\bar{x}$  - área média

$n$  - número de ensaios

O desvio padrão ( $\sigma$ ) determinou-se pela Equação 9:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (\text{Equação 9})$$

O erro de subtração (ES) determinou-se pela seguinte expressão (Equação 10):

$$ES = \sqrt{\sigma_C^2 - \sigma_A^2} \quad (\text{Equação 10})$$

Em que,

$\sigma_C$  - Desvio padrão do controlo

$\sigma_A$  - Desvio padrão da amostra

A subtração da área do Controlo (AN) determinou-se pela seguinte expressão (Equação 11):

$$AN = \bar{x}_C - \bar{x}_A \quad (\text{Equação 11})$$

Em que,

$\bar{x}_C$  - Área média do controlo

$\bar{x}_A$  - Área média da amostra

A percentagem de redução de odor (% Redução) e respetivo erro estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23. Valores de %Redução obtidos

% Redução	Erro
4	30
90	25
95	22

Determinou-se a % Redução segundo a Equação 4 presente na secção 3.6.3.2:

Sendo o Erro Acumulado dado pela Equação 12:

$$\text{Erro} = \% \text{Redução} \cdot \sqrt{\left(\frac{ES}{AN}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_A}{\bar{x}_A}\right)^2} \quad (\text{Equação 12})$$