

# Valorização do óleo da borra de café através da produção de biodiesel por catálise enzimática

Nídia Caetano <sup>a,b \*</sup>, Diana Caldeira <sup>b</sup>, Teresa Mata <sup>a</sup>

<sup>a</sup> LEPABE/FEUP, Rua do Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal

<sup>b</sup> CIETI/DEQ/ISEP, Rua Dr. António Bernardino de Almeida 431, 4249-015 Porto, Portugal

## RESUMO

O decréscimo das reservas de petróleo e os impactos ambientais resultantes do recurso a combustíveis fósseis nos motores a diesel têm levado à procura de combustíveis provenientes de fontes renováveis. Neste trabalho pretendeu-se avaliar a possibilidade de produção de biodiesel a partir do óleo extraído da borra de café, por transesterificação enzimática. Assim, em ensaios preliminares, foi identificada a lipase Lipozyme RM IM como a mais indicada para a transesterificação enzimática do óleo a biodiesel. Como álcool usou-se o etanol puro, tendo sido obtido um teor de ésteres de 83,5%. O estudo do efeito de três variáveis principais (razão molar etanol:óleo (R), razão mássica enzima:óleo (C) e temperatura (T)) permitiu determinar como melhores condições experimentais, R de 5:1, C de 4,5% (m/m) e temperatura de 45 °C, com um rendimento experimental de 96,7 % e teor em ésteres de 87,6%. Como a desidratação do etanol é uma etapa energeticamente intensiva, avaliou-se também o efeito da presença de água no etanol. Para teores de etanol até 92% ocorreu um aumento do rendimento da transesterificação (97,2%), correspondendo a um teor de ésteres no biodiesel (92,2%) superior ao obtido quando se usou etanol a 99,8%.

**Palavras Chave** – Biodiesel, borra de café, etanol, transesterificação enzimática, valorização de resíduos.

**doi:** 10.22181/aer.2016.0105

---

\* Autor para correspondência

E-mail: nsc@isep.ipp.pt (Prof. N Caetano)

## Valorisation of spent coffee grounds oil through biodiesel production by enzymatic catalysis

Nídia Caetano <sup>a,b</sup> \*, Diana Caldeira <sup>b</sup>, Teresa Mata <sup>a</sup>

<sup>a</sup> LEPABE/FEUP, Rua do Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal

<sup>b</sup> CIETI/DEQ/ISEP, Rua Dr. António Bernardino de Almeida 431, 4249-015 Porto, Portugal

### ABSTRACT

The decrease of oil reserves and environmental impacts resulting from the use of fossil fuels in diesel engines have led to search for fuels from renewable sources. In this work it was intended to evaluate the possibility of producing biodiesel from oil extracted from spent coffee grounds, by enzymatic transesterification. Thus, in preliminary tests it was identified the lipase Lipozyme RM IM as the most suitable one for the enzymatic transesterification of oil to biodiesel. As alcohol it was used pure ethanol, and the content of esters in the biodiesel was 83.5%. The study of the effect of three main variables (molar ratio ethanol:oil (R), mass ratio enzyme:oil (C) and temperature (T)) made it possible to determine the best experimental conditions, R of 5:1, C of 4.5% (m/m) and a temperature of 45° C, with a yield of 96.7% and 87.6% esters content in biodiesel. As dehydration of ethanol is an energy-intensive step, it was assessed the effect of the presence of water in ethanol. For levels of ethanol up to 92% efficiency of water in ethanol. For levels of ethanol up to 92% efficiency there was an increase in yield of transesterification (97.2%), corresponding to an ester content in biodiesel of 92.2%, which was higher than that obtained when 99.8% ethanol was used.

**Keywords** – Biodiesel, enzymatic transesterification, ethanol, spent coffee grounds, waste valorisation.

**doi:** 10.22181/aer.2016.0105

---

\* Corresponding author

E-mail: nsc@isep.ipp.pt (Prof. N Caetano)

## 1 INTRODUÇÃO

Dada a crescente dependência de combustíveis fósseis usados no abastecimento energético e o facto de Portugal não dispor de reservas de combustíveis, o país procura aproveitar as potencialidades naturais, através de fontes de energia renováveis.

De todo o consumo energético nacional, mais de 38% é devido à utilização de combustíveis nos transportes, pelo que a promoção da produção e utilização de biocombustíveis é considerada uma medida relevante. Esta medida permite reduzir a dependência das importações e assegurar o abastecimento energético a médio e longo prazo, principalmente nos transportes rodoviários, inserindo-se no âmbito da estratégia da União Europeia para a redução da emissão de gases com efeito de estufa.

O biodiesel representa uma das soluções que se destacam na defesa da sustentabilidade e na redução da dependência energética externa. No entanto, a sua produção baseia-se em matérias-primas oleaginosas, que a produção nacional não consegue satisfazer sem comprometer os habituais mercados alimentares, pelo que é essencial encontrar fontes alternativas de óleos e gorduras. Os resíduos podem, justamente, constituir uma fonte económica de óleos e gorduras, sendo que a sua valorização é enquadrada na política nacional de gestão de resíduos, numa ótica de maximização de ciclo de vida e de criação de uma cadeia de valor que gera emprego e fecha o ciclo produtivo, numa perspetiva de economia circular.

Portugal consumiu, em 2014, cerca de 290759 tep de biodiesel (EurObserv'ER 2015), o que, embora constitua uma pequena quantidade comparativamente ao consumo da França ou Alemanha (2541000 tep e 1907974 tep, respetivamente), representa um valor apreciável relativamente à Bélgica, Finlândia e Irlanda (350841 tep, 132920 tep e 88929 tep, respetivamente), entre outros. Atualmente, o café é a segunda bebida mais consumida do planeta, apenas superada pela água e, depois do petróleo, é a segunda mercadoria em bolsa com maior volume de negócios, sendo a Organização Internacional do Café que regulamenta o mercado mundial (AICC 2011). Os pequenos agricultores produzem cerca de 80% do café do mundo, sendo que, entre 2011 e 2013, as exportações de café representaram um valor médio de aproximadamente 22 mil milhões de dólares. No período de 12 meses entre junho de 2013 e maio de 2014, o total de exportação de café representou cerca de 6,5 milhões de toneladas, estimando-se que sejam consumidas diariamente a nível mundial cerca de 3,5 biliões de chávenas de café. A União Europeia é, de longe, o maior importador de café, sendo o destino de cerca de 45% da totalidade das exportações. A Europa tem, portanto, o maior consumo de café per capita do mundo, consumindo 2,5 milhões de toneladas de café por ano, o equivalente a 4 kg de café torrado per capita por ano. Isto é, todos os dias são bebidas cerca de 725 milhões de chávenas de café (ECF 2014), o que se traduz num enorme potencial de biorresíduo para valorizar.

Com um consumo anual de cerca de 43000 t de café em Portugal, em 2011, urge definir uma forma adequada de gestão dos resíduos associados (borra de café) no país. A borra de café é um resíduo lenho-celulósico, que retém ainda, após a extração do café com água, um importante teor em celulose e hemiceluloses, que potenciam a sua utilização como matéria-prima para a produção de bioetanol. A possibilidade de utilização da borra de café para a produção de biodiesel representa uma alternativa atraente devido ao seu teor

em lípidos, que pode atingir 18 a 20% (m/m), sendo o óleo adequado para esta aplicação (Ferreira 2011). Se apenas metade da borra de café consumido em Portugal fosse recolhida e o óleo extraído, seria possível obter cerca de 7740 t/ano de óleo. Com um rendimento de cerca de 90% na conversão deste óleo a biodiesel, seria possível produzir mais de 6500 t/ano de biodiesel. Conclui-se assim que o potencial de utilização da borra de café na produção de biodiesel é extremamente interessante, pelo que se torna relevante realizar estudos nesse sentido.

Neste trabalho foi avaliado o potencial da utilização da borra de café para a produção de biodiesel, primeiro por extração do óleo da borra de café e, seguidamente, por transesterificação enzimática com etanol, para produzir os ésteres etílicos de ácidos gordos. O trabalho foi realizado no âmbito de uma dissertação de Mestrado (Caldeira 2015), tendo sido objeto de uma apresentação em congresso (Mata *et al.* 2016) e de um artigo em revista (Caetano *et al.* 2016).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Caracterização da borra de café

Sendo o café um produto que apresenta uma certa variabilidade na sua composição química e propriedades, dependendo da sua qualidade e processo de produção, a caracterização da borra de café antes e após a sua extração é extremamente relevante.

As borras de café foram recolhidas a partir de um café local. Uma vez que a água presente na borra interfere no processo de extração do óleo que se pretende recuperar e, por conseguinte, na sua qualidade, numa etapa inicial, para colmatar esta situação, a amostra de borra sofreu um processo de secagem ao ar durante vários dias.

Para caracterizar a borra de café foram avaliados o teor de humidade, o teor de celulose, os teores de lenhina Klason e solúvel, o teor de carbono total (TC), o teor de azoto total (TN) e o teor de cinzas (Caetano *et al.* 2012). O teor de proteína foi estimado de acordo com o procedimento sugerido por Alves *et al.* (2007), realizando-se ciclos repetidos de queima a 550 °C, seguidos de arrefecimento em exsiccador até peso constante. O poder calorífico superior foi determinado pelo procedimento descrito na norma ASTM D5865-10, usando um calorímetro (PARR 6200 Calorimeter).

### 2.2 Extração e caracterização do óleo da borra de café

Colocou-se uma amostra de aproximadamente 2 kg de borra de café seco ao ar dentro de um cartucho de celulose, vedado com algodão para evitar o arrastamento de amostra com o solvente e este no extrator *Soxhlet* à escala piloto. O solvente, hexano (Labsolve, comercial), foi colocado no balão de fundo redondo (cerca de 8 L), sendo também adicionado juntamente com a borra cerca de 3 L de hexano para acelerar o processo de extração e humedecer mais rapidamente a borra. Ligou-se o aquecimento do banho de óleo até à temperatura de 60-70 °C, permitindo que o hexano vaporizasse e depois, após condensação, caísse sobre a borra, para extrair o óleo, lentamente. O procedimento de extração foi interrompido quando duas medições consecutivas do índice de refração do solvente após a extração foram constantes e próximas do valor correspondente ao solvente puro, isto é, após quatro contatos. A cada duas cargas, o óleo foi separado do solvente, por destilação a vácuo em evaporador rotativo (Rotavapor, Buchi), à temperatura constante

de 60 °C, e à pressão de 360 mbar (usando uma bomba de vácuo, Vacuum Pump V-700). O solvente e o óleo foram recolhidos, respetivamente, do balão recetor, para posterior reutilização, e do balão de evaporação, para posterior contabilização do rendimento.

Após extração, foram determinadas as propriedades do óleo e da borra. A determinação do índice de iodo seguiu a metodologia descrita na Norma Europeia EN 14111. O índice de acidez foi determinado segundo a metodologia descrita na Norma Portuguesa NP EN 14104. A massa volúmica foi avaliada segundo a metodologia descrita na Norma Portuguesa EN ISO 3675, utilizando-se um densímetro. Para a viscosidade cinemática seguiu-se a metodologia descrita na Norma ISO 3104:1999, usando um viscosímetro capilar (Cannon Fenske), imerso num banho de água (Thermomix BM), à temperatura controlada de 40 °C, e um cronómetro. Para determinação do teor de água recorreu-se ao método de titulação por coulometria de Karl Fischer, de acordo com a Norma ISO 12937:2003. A determinação do Poder Calorífico Superior (PCS) foi feita de acordo com o procedimento descrito na norma ASTM D5865-10, usando um calorímetro Parr 6722. A determinação dos ácidos gordos seguiu a metodologia apresentada por (Abou-Shanab *et al.* (2011), em que se procedeu à derivatização da amostra de óleo/gordura, após o que se realizou a análise cromatográfica, usando um cromatógrafo de fase gasosa (DANI, GC 1000 DPC Digital Pressure Control).

### 2.3 Produção e Caracterização do Biodiesel

Realizaram-se diversas reações de transesterificação enzimática, recorrendo a lipases comerciais, utilizando metanol e etanol (Panreac, >99,8% v/v) como álcool, de modo a optar por um destes. A matéria-prima utilizada na síntese de biocombustível foi o óleo extraído da borra de café. Os catalisadores em estudo foram as enzimas imobilizadas Lipozyme TL IM, Lipozyme RM IM e a Lipozyme CALB L (todas da Novozymes) com vista à escolha daquela que proporciona rendimentos em ésteres mais elevados. O co solvente utilizado foi o hexano, de acordo com o sugerido por Soumanou *et al.* (2003), Bajaj *et al.* (2010), Al-Hamamre *et al.* (2012) e Vinod *et al.* (2014). Para os ensaios preliminares (Quadro 1), foi usada uma razão molar óleo:álcool (R) de 1:4 e a de co solvente foi de 20% (v/v) relativamente ao álcool, isto é, utilizou-se um volume de cerca de 7,22 mL de etanol para 1,44 mL de hexano como co solvente. O frasco de reação foi mantido fechado, aquecendo-se numa placa de aquecimento com agitação magnética, até à temperatura desejada. A reação de transesterificação decorreu durante 48 h num banho termostático a 35 °C, com agitação para promover a homogeneização da mistura dos reagentes. Finda a reação, o frasco foi retirado do banho termostático. A recuperação da enzima imobilizada foi realizada através da filtração a vácuo.

A separação de fases é fundamental, particularmente se o objetivo for obter um biodiesel de elevada pureza. Para remover a glicerina formada, no caso dos ensaios em que foi usado etanol, foi necessário adicionar ao produto da reação, numa ampola de decantação, cerca de 25% de glicerina pura (relativamente ao óleo inicial (m/m)). Assim sendo, o glicerol é separado dos ésteres por densidade. Sucedeu-se a etapa de secagem, onde o óxido de magnésio foi adicionado à mistura, numa proporção de cerca de 3 g para 40 g de óleo inicial, seguindo-se um processo de agitação e remoção do agente secante por filtração a vácuo.

Após a purificação, seguiu-se a caracterização do biodiesel. Tal como descrito para a caracterização do óleo da borra de café, foi analisado o índice de

acidez, índice de iodo, teor em água, viscosidade cinemática, densidade, poder calorífico superior e teor em ésteres metílicos dos ácidos gordos.

**Quadro 1.** Ensaios preliminares efetuados (catalisador:óleo = 2,5 % m/m)

Ensaio	Catalisador	Razão molar óleo:álcool	Temp. (°C)	Tempo (h)	Co-solvente
1	Lipozyme TL 100L	óleo:etanol (1:4)	35	48	Hexano 20 % (v/v)
2	Lipozyme TL 100L	óleo:metanol (1:4)			
3	Lipozyme RM IM	óleo:etanol (1:4)			
4	Lipozyme RM IM	óleo:metanol (1:4)			
5	Lipozyme CALB L	óleo:etanol (1:4)			
6	Lipozyme CALB L	óleo:metanol (1:4)			
7	Lipozyme CALB L+RM IM	óleo:etanol (1:4)			

## 2.4 Estudo do Planeamento Experimental

Uma vez identificada a enzima e o álcool mais adequados para a produção de biodiesel a partir do óleo de café, foi realizado um planeamento experimental baseado em 3 variáveis independentes e com 5 níveis ( $T = 25, 35, 45, 55$  e  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Concentração de catalisador = 0,5, 2,5, 4,5, 6,5 e 8,5 % m/m e Razão molar óleo:álcool = 1:3; 1:4; 1:5; 1:6 e 1:7), para um tempo de reação de 24 h. Pretendeu-se identificar quais as condições reacionais que permitem maximizar a conversão do óleo em biodiesel. Recorreu-se ao *software* JMP 8.0, usando a metodologia de superfície de resposta para avaliar o efeito das variáveis estudadas no rendimento e qualidade do produto obtido.

# 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 3.1 Caracterização da borra de café

Os resultados obtidos na caracterização da borra de café, antes (A.E.) e após a extração (D.E.) do óleo, encontram-se no Quadro 2, onde se apresentam também os resultados obtidos por outros autores. No que diz respeito ao teor de humidade da borra de café, este é muito variável, dependendo do tempo decorrido entre a colheita da borra, uma vez que a simples exposição ao ar por algumas horas é suficiente para a perda significativa de humidade. Note-se ainda que, durante a extração do óleo há também redução do teor de água da borra de café, o que se deve à distribuição da mesma pelo próprio solvente de extração. O teor de cinzas da borra de café obtido neste trabalho encontra-se dentro dos valores reportados na maior parte da literatura, tendo sido reportado por Deligiannis *et al.* (2011) um teor de cinzas correspondendo a cerca do dobro do determinado neste trabalho.

No que diz respeito ao teor de carbono, os valores determinados neste trabalho são também um pouco superiores aos reportados na literatura por Deligiannis *et al.* (2011) e Li *et al.* (2014), mas semelhantes aos reportados por Caetano *et al.* (2014). Esta diferença pode estar relacionada com a composição original do café, uma vez que a composição do grão de café

depende da sua natureza. O teor em azoto obtido neste trabalho está de acordo com o reportado pela maior parte das referências, sendo também os valores reportados por Deligiannis *et al.* (2011) substancialmente inferiores (o que é estranho, uma vez que a borra de café é tida como um resíduo com elevado teor em azoto). No que diz respeito ao poder calorífico superior (PCS) da borra de café, encontra-se dentro da gama de valores reportados na literatura, sendo neste trabalho apenas ligeiramente superior na borra de café após a extração do óleo, o que se pode dever ao facto de existirem vestígios de hexano na borra e um teor de humidade apenas ligeiramente menor do que antes da extração, o que lhes confere um PCS maior.

**Quadro 2.** Resultados experimentais da caracterização da borra de café neste trabalho e valores de referência (adaptado de Caldeira 2015)

Parâmetro	Valor neste trabalho (Caldeira 2015)		Caetano <i>et al.</i> (2014)		Li <i>et al.</i> (2014)	Deligian nis <i>et al.</i> (2011)
	A.E	D.E	A.E	D.E		
Teor Humidade (%)	16,97 <sup>b</sup>	6,79	65,7 <sup>c</sup>	9,40	8,1	-
Teor Cinzas (%)	1,91	1,57	2,2	1,65	1,7	4,2
Teor Carbono (%)	70,2	71,7	67,3	69,5	54,5	52,03
Teor Azoto (%)	1,71	2,30	2,2	2,0	2,4	0,492
Teor Proteínas (%)	10,7	14,4	13,7	12,3	15,0	-
Teor Lenhina solúvel (%)	2,82	1,51	1,7	1,6	-	-
Teor Lenhina inso- lúvel (%)	28,21	29,46	31,9	30,9	-	-
Teor Celulose bruta (%)	14,77	18,48	13,8	15,3	-	-
PCS (MJ/kg)	19,5	19,9	19,3	19,0	23,2	21,16

A.E Antes da extração do óleo

D.E Depois da extração do óleo

### 3.2 Caracterização do óleo de café

A caracterização do óleo extraído da borra encontra-se no Quadro 3.

**Quadro 3.** Resultados da avaliação dos diferentes parâmetros do óleo obtido nos ensaios experimentais (adaptado de Caetano *et al.* 2016)

Parâmetro	Valor Experimental (Caldeira 2015)	Haile (2014)	Deligiannis <i>et al.</i> (2011)	Caetano <i>et al.</i> (2012)
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,903	0,917	0,9338	0,917
Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> /s)	38,04	42,65	46,96	22,23
Índice de acidez (mg KOH/g amostra)	44,78	9,85	0,63	118,4
Índice de iodo (g Iodo/100 g amostra)	62,98	79	82	54,3
Teor em água (%)	0,1458	0,03	0,07954	0,2004
PCS (MJ/kg)	37,96	38,22	39,48	36,40
Massa molecular (g/mol)	904,6	-	-	-
Teor em ácidos gordos(%)	82,30	-	81,28	-



Dos resultados obtidos neste trabalho salienta-se a densidade do óleo recuperado, um pouco menor do que a reportada pelos autores referidos e o índice de acidez elevado e que pode dever-se à torrefação do café, responsável pela oxidação dos óleos. Aliás, esta acidez elevada, indicadora de um elevado teor em ácidos gordos livres (FFA), dificulta a utilização deste óleo na produção de biodiesel pela transesterificação alcalina, o processo convencional de produção de biodiesel.

### 3.3 Produção e caracterização do biodiesel

No que diz respeito ao biodiesel obtido nos ensaios preliminares, o maior rendimento (83,5 %) foi obtido no ensaio em que foi usada a Lipozyme RM IM e etanol, correspondendo também ao ensaio em que o biodiesel obtido apresentava menor viscosidade cinemática de 7,90 mm<sup>2</sup>/s (Quadro 4). No entanto, quando foi usada uma mistura de Lipozyme RM IM e Lipozyme CALB para a transesterificação do óleo com etanol, ainda foi possível obter um maior rendimento da reação (97,3 %). Contudo, a viscosidade do biodiesel obtido foi superior, de 13 mm<sup>2</sup>/s.

Face aos resultados obtidos nos ensaios preliminares, optou-se por realizar os ensaios de otimização usando a enzima Lipozyme RM IM e etanol, elaborando o planeamento experimental com os 5 níveis anteriormente expostos. Os resultados obtidos para o rendimento em ésteres etílicos encontram-se no Quadro 5. A análise destes resultados permite concluir que as melhores condições correspondem àquelas que foram consideradas como o ponto central, isto é, uma temperatura de 45 °C, uma razão molar óleo:álcool de 1:5 e 4,5 % (m/M) de catalisador, tendo-se obtido um rendimento de 96,7 %.

Com os resultados obtidos experimentalmente, obteve-se o modelo da equação 1, para representar o Rendimento (%) em ésteres etílicos em função das variáveis em estudo. Neste modelo apenas são apresentados os termos significativos.

$$\text{Rendimento (\%)} = 99,9774 - 4,4557 \times T + 8,150625 \times C - 9,213125 \times R + 7,08625 \times C \times R - 16,707826 \times T^2 - 4,4503 \times C^2 - 9,90908 \times R^2 \quad (\text{eq. 1})$$

**Quadro 4.** Resultados obtidos no biodiesel produzido no estudo preliminar para escolha da lipase potencialmente mais adequada (Caldeira 2015)

Ensaio	Enzima e Álcool	Rendimento da reação (%)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> /s)
1	100L Etanol	74,69	0,9119	27,21
2	100L Metanol	-	-	-
3	RM IM Etanol	83,46	0,8803	7,90
4	RM IM Metanol	78,80	0,8986	29,92
5	CALB Etanol	80,00	0,9102	27,10
6	CALB Metanol	30,25	0,9155	23,15
7	RM IM+CALB Etanol	97,26	0,8940	12,99

A análise do modelo permitiu concluir que o termo com maior relevância correspondeu à razão molar álcool:óleo (R), seguido da concentração de enzima (C) e, por último, pouco significativo para o modelo, a temperatura (T). Em termos genéricos, os resultados demonstraram que o aumento da



temperatura até aos 45 °C faz aumentar o rendimento, independentemente do teor de etanol presente. Para temperaturas superiores, o rendimento decai, associado possivelmente à evaporação do álcool e à desnaturação da enzima.

**Quadro 5.** Desenho composto central (DCC) para otimização do efeito das três variáveis independentes (temperatura, quantidade de enzima e razão molar óleo: etanol) (adaptado de Caetano *et al.* 2016)

Ensaio	T	C	R	Rendimento (%)
1	-1	-1	-1	84,29
2	+1	-1	-1	76,63
3	-1	+1	-1	85,62
4	+1	+1	-1	80,12
5	-1	-1	+1	55,73
6	+1	-1	+1	45,61
7	-1	+1	+1	90,31
8	+1	+1	+1	72,54
9	0	0	0	96,41
10	0	0	0	96,85
11	0	0	0	96,78
12	-2	0	0	35,76
13	+2	0	0	20,64
14	0	-2	0	61,21
15	0	+2	0	93,25
16	0	0	-2	76,63
17	0	0	+2	34,16

Independentemente da temperatura, à medida que a razão molar etanol: álcool aumenta no sistema, a percentagem de ésteres formados aumenta até uma razão molar etanol: óleo de 5:1, o que deverá estar associado ao efeito de inibição da lipase pelo álcool. Todavia, para concentrações elevadas de catalisador, superiores a 6,5%, observou-se decréscimo do rendimento, porventura proveniente da ausência de uma adequada homogeneização que, consequentemente, reduz a transferência de massa necessária à reação.

## 4 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível extrair óleo da borra de café usando hexano, e recuperar cerca de 6,5 % do peso seco inicial da borra em óleo, o que representa um rendimento da extração de apenas cerca de 36%. Este rendimento é baixo, devendo ser melhorado. O óleo extraído apresenta um índice de acidez elevado (44,8 mg KOH/g) o que praticamente inviabiliza a sua utilização na transesterificação alcalina. No entanto, dada a elevada seletividade das enzimas, esta é uma via promissora para a conversão deste

tipo de óleo em biodiesel. Uma vez que as enzimas são frequentemente mais sensíveis ao metanol do que ao etanol, foi comparado o rendimento da transesterificação enzimática com metanol e com etanol, tendo-se concluído que, efetivamente, a utilização de etanol, um álcool de natureza renovável, é mais favorável a este processo. Conclui-se que é possível obter um rendimento em ésteres etílicos de 96,7 %, o que é francamente promissor em termos de possibilidade de implementação prática deste processo de valorização de um resíduo que presentemente é eliminado. No entanto, o processo ainda deve ser objeto de melhoramento, nomeadamente no que diz respeito à possibilidade de utilização de álcool hidratado e ao aumento do rendimento da extração do óleo.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CIETI/ISEP e às Eng<sup>as</sup> Vânia Silva e Ana Almeida a colaboração nas caracterizações do biodiesel. Este trabalho foi financiado por: Projeto POCI-01-0145-FEDER-006939 - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia – LEPABE - 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.

## REFERÊNCIAS

- Abou-Shanab R.A.I., Hwang J. H., Cho Y., Min B., Jeon B. H. (2011). Characterization of microalgal species isolated from fresh water bodies as a potential source for biodiesel production. *Applied Energy* 88(10) 3300–3306. doi: 10.1016/j.apenergy.2011.01.060
- AICC (2011). *Origens e História*. AICC. [http://www.aicc.pt/origem\\_historia.html](http://www.aicc.pt/origem_historia.html), acessado a 8 de setembro de 2015
- Al-Hamamre Z., Foerster S., Hartmann F., Kröger M., Kaltschmitt, M. (2012). Oil extracted from spent coffee grounds as a renewable source for fatty acid methyl ester manufacturing. *Fuel* 96, 70–76. doi: 10.1016/j.fuel.2012.01.023
- Alves B., Nascimento E., Aquino F., Chang R., Morais S. (2007). Chemical composition of roasted coffee from the Cerrado and South Minas Gerais [Composição química de cafés torrados do Cerrado e do Sul de Minas Gerais] (in Portuguese). *Ciência & Engenharia* 16(1/2) 9-15
- Bajaj A., Lohan P., Jha P. N., Mehrotra R. (2010). Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: An overview. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 62(1) 9–14. doi: 10.1016/j.molcatb.2009.09.018
- Caetano N. S., Silva V. F. M., Mata T. M. (2012). Valorization of coffee grounds for biodiesel production. *Chemical Engineering Transactions* 26, 267–272. doi: 10.1007/s10098-014-0773-0
- Caetano N. S., Silva V. F. M., Melo A. C., Martins A. A., Mata T. M. (2014). Spent coffee grounds for biodiesel production and other applications. *Clean Technologies and Environmental Policy* 16(7) 1423–1430. doi: 10.1007/s10098-014-0773-0
- Caetano N. S., Caldeira D., Martins A. A., Mata T. M. (2016). Valorization of spent coffee grounds: production of biodiesel by enzymatic catalysis. *Waste and Biomass Valorization* (submitted)

- Caldeira D. (2015). *Valorização da borra de café: otimização da produção de biodiesel por catálise enzimática*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Portugal
- Deligiannis A, Papazafeiropoulou A., Anastopoulos G., Zannikos F. (2011). Waste coffee grounds as an energy feedstock. *Proceedings of the 3rd International CEMEPE & SECOTOX Conference*. Skiathos island, Greece. June. 617-622
- ECF (2014). *Coffee consumption in Europe*. <http://www.ecf-coffee.org/about-coffee/coffee-consumption-in-europe>, acedido a 8 de setembro de 2015
- EurObserv'ER (2015). *Biofuels-Barometer*. <http://www.eurobserv-er.org/biofuels-barometer-2015/>, acedido a 10 de setembro de 2015
- Ferreira A. (2011). *Influência da borra de café no crescimento e nas propriedades químicas e biológicas de plantas de alface (Lactuca sativa L.)*. Dissertação de Mestrado em Qualidade e Segurança Alimentar. Instituto Politécnico de Bragança, Portugal
- Haile M. (2014). Integrated valorization of spent coffee grounds to biofuels. *Biofuel Research Journal* 2(2) 65–69. doi: 10.18331/BRJ2015.1.2.6
- Li X., Strezov V., Kan T. (2014). Energy recovery potential analysis of spent coffee grounds pyrolysis products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 110, 79–87. doi: 10.1016/j.jaap.2014.08.012
- Mata T. M., Caldeira D., Martins A.A., Caetano N.S. (2016). Biodiesel from spent coffee grounds by enzymatic catalysis. In *6th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation*. Albi, France. May
- Soumanou M. M., Bornscheuer U. T. (2003). Improvement in lipase-catalyzed synthesis of fatty acid methyl esters from sunflower oil. *Enzyme and Microbial Technology* 33(1) 97–103. doi: 10.1016/S0141-0229(03)00090-5
- Vinod K., Firdaus J., RK S. (2014). Efficient production methodology for biodiesel from non-edible karanja oil and its fuel characterization study. *International Journal of Extensive Research* 1, 36–40